

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

GULISTON DAVLAT UNIVERSITETI

“UMUMIY KIMYO VA KIMYOVIY TEXNOLOGIYA”

KAFEDRASI

“FIZIK VA KOLLOID KIMYO”

FANIDAN MAJMUA

Guliston—2015

KIRISH

1997 yilda qabul qilingan «Ta'lim to'g'risida» gi Qonun va «Kadrlar tayyorlash milliy dasturi» asosida respublikamizda ta'limni tubdan isloh qilish tadbirlari amalga oshirilmoqda. Shu asosda uzluksiz ta'lim tizimi barpo etildi, o'quv sistemasi 4 yillik bakalavriyatga o'tdi. Shu munosabat bilan o'quv rejalar va dasturlar ham bir muncha o'zgartirildi. Bu fan o'quv rejasiga ko'ra 4 –semestrlarda o'tiladigan bo'lib, rejaga mos ravishda 36 soatlik ma'ruzaga mo'ljallangan.

Mazkur ma'ruzalar matni kimyo–texnologiya va biotexnologiya, xamda oziq-ovqat maxsulotlari texnologiya yo'nalishlari bo'yicha ta'lim oluvchi bakalavrlar uchun fanni o'zlashtirishda dasturi amal bo'lib xizmat qiladi.

Ma'ruzalar matnini yozishda akad. X.R.Rustamovning "Fizik kimyo" darsliklari asos qilib olingan. Fizik kimyo fanining asoslaridan biri bo'lgan kimyoviy termodinamika bo'limiga ayniqsa katta e'tibor berilishi tabiiy, chunki bu bo'lim qonun-qoidalari ko'pgina boshqa bo'limlarda qo'llanilishi ko'zda tutilgan. O'rinli deb topilgan joylarda misollar keltirilgan. Boshqa bo'limlarga - kimyoviy muvozanat, eritmalar, elektrolit eritmalar, elektrodlardagi jarayonlar, kinetika va katalizlarga ajratilgan vaqtni nazarda tutgan holda bu bo'limlarga matnda aloxila o'rin berilgan. Matnlar yakunida nazorat savollari berib borilgan. Talabalar bilimini reyting tizimi bo'yicha baholash uchun test savollari majmuasi keltirilgan.

Ma'ruza № 1.

KIRISH. REYTING TIZIMI. FIZIK KIMYO FANI.

REJA:

1. Fanni o'zlashtirish nazoratining reyting tizimi. Nazorat turlari, amalga oshirilish usullari.
2. Fizik kimyo.
3. Asosiy bo'limlari haqida qisqacha tushunchalar.

Talabalar bilimini (fanini o'zlashtirishni) nazorat qilish O'zbekiston respublikasining "Ta'lim to'rtisida"gi, "Kadrlar tayyorlash milliy dasturi", qonunlari va "O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 1999 yil 8iyun 194-sonli buyrug'i bilan tasdiqlangan "Oliy o'quv yurtlarida talabalar bilimini nazorat qilish va baholashning reyting tizimi to'g'risida namunaviy "Nizom" va institutda tasdiqlangan "Nizom"lar asosida olib borilishi.

Nazorat turlari-joriy, oraliq, yakuniy baxolashlar (nazoratlar). Bularning aynan fizik kimyo fani o'tilishidagi tartibi haqida.

Bunda xar qaysi nazorat turiga ajratilgan ballar va ularni o'tkazish muddatlari va usullari haqida.

Reyting tizimining yakuniy baxolash bosqichida "yozma ish" usulini tadbqiq etish namunaviy Nizom asosida olib borilishi. Talabalar bilimini reyting tizimi bo'yicha baxolashning tayanch so'z va iboralarga asoslangan "Yozma ish" usuli, talabalarda o'tilgan fanlarga nisbatan ijodiy yondashish, mustaqil fikrlash, o'z bilimini doimiy ravishda oshirish, adabiyotlardan keng foydalanish, o'tilgan fanlarning muayyan mavzulari bo'yicha tuzilgan tayanch tushunchalariga asoslangan xolda, o'z fikrlarni yozma ravishda aniq va lo'nda ifodalab berish xamda taxlil etish kabi xususiyatlarni shakllantirish va rivojlantirish.

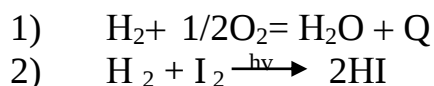
"Yozma ish" ni o'tkazish tartibi haqida.

Talaba bilimini baxolash tartibi. Semestr davomida o'tkazilgan fan bo'yicha maksimal balning kamida 55% ni to'plagan talaba qoniqarli o'qiyotgan deb xisoblanishi. Reyting ballarini xisoblashda o'quv mashfulotlaridagi faoligi mustaqil ishlarni bajarishga ijodiy yondasha olish, o'quv intizomiga amal qilish sifatlari xam xisobga olinishi.

Fan bo'yicha belgilangan maksimal reyting ballning 55% dan kam ball to'plagan talaba, belgilangan tartibda rektorning buyruqi bilan talabalar safidan chetlashtirilishi.

Fizik kimyo fani

18 asr o'rtalariga kelib kimyo, fizika fanlarining ko'pgina soxalarida anchagina ma'lumot, qonun va qonuniyatlar ochildi. Bularga Angliyadagi D. Dalton (1801-1803), Franstiyadagi L. Gey-Lyussak (1802 y) va A. Italiyalik olim A. Avogadro (1811y) larning gaz xolatdagi moddalar xaqidagi muxim qonunlarini kashf qilinganligi, Galvani va Voltalarning (Italiyada) 1799 y da galvanik element tuzganligi; Angliyalik Devi moddalarning elektrokimyoviy ta'sirlanish nazariyasini, uning shogirdi M. Faradey (1833-1834) elektrolizning miqdoriy qonunlarini ochganligi, yuqoridagi va ulardan oldin aniqlangan adsorbtsiya Shvestiyada (1773)y Shile, Franstiyada (1777y). Fontana, Rossiyada (1785)y. T.E.Lovist qonunlari, kattaligi reaktsiyalar (Devi, Tenar, Berstelius) va boshqa, boshqa olimlar kashfiyotlarida kimyoviy reaktsiyalar borish jarayonida ko'pgina fizik xodisalar (issiqlik o'tishi, yutilishi yoki chiqishi, yoruqlik chiqishi yoki yutilishi, elektr xodisalari, xajm o'zgarishlari va x.k.) bilan yonma-yon, birgalikda borishi aniqlangan. Misollar;



Demak, kimyoviy reaktsiyalar borishida fizik va kimyoviy jarayonlar chambarchas bo'rlangan bo'lib, bu esa ularni o'rganishda yangi fanning fizik kimyo fanining yuzaga kelishini taqazo etgan.

Bu fanni hozirgi ko'rinishdagi nomini birinchi bo'lib (1752yilda) M.V. Lomonosov aytgan bo'lib, uning ta'rifi bo'yicha "fizik kimyo-murakkab jismlarda boruvchi kimyoviy jarayonlarni fizikaning tushuncha, tajriba va qonunlari asosida tushuntiruvchi (o'rganuvchi) fandır".

Fizik kimyo fanida kimyoviy jarayonlarni borish qonuniyatlariga, kimyoviy muvozanat xolatlariga, moddalar tuzilishi va xossalriga katta e'tibor qilinadi. Bular esa fizik kimyoning asosiy masalasini kimyoviy jarayonlarni borish yo'llari va oxirgi natijalarini oldindan aytib berish va pirovardida kimyoviy jarayonni boshqarishga imkon yaratish masalasini echishga yordam beradi.

Shu shart-sharoitlarda ma'lum jarayon boradimi-yo'qmi? Bu jarayon bir tomonlamami, yoki ikki tomonga (qaytar) boradimi? qaytar bo'lsa, unumi qanday? Unumi kam bo'lsa, uni qanday oshirish mumkin? Mazkur fan shu savollarga javob

beradi. Bu fanning yana bir yutuqi – shu savollarga tajriba o'tkazmasdan nazariy javob topish mumkin.

Bundan tashqari, jarayonlar mobaynida moddalar agregat xolatini o'zgartiradi. Bunga misol qilib cho'kma tushishi, qavatlanish xodisasi yoki moddalarni yuzalarga yutilishi va boshqa shuncha o'xshash xodisalarni keltirish mumkin. Fizik kimyo fani moddalarni fazalar (soxalar) bo'yicha taqsimlanishini xam o'rganadi.

Xar qanday kimyoviy reakstiya ma'lum vaqt mobaynida boradi. Fizik kimyo fani bilimlaridan foydalanib kerakli reakstiya tezligini oshirish, va aksincha, nozarur reakstiya tezligini sekinlatish yo'llarini aniqlash mumkin.

Fizik kimyo fani kimyoviy reakstiyalar mexanizmini (borish yo'llarini) aniqlashga imkon beradi, chunki ko'p reakstiyalar bir necha bosqichda borib, pirovardida maxsulotlar xosil bo'ladi. Bu fan yordamida shu bosqichlarni aniqlash mumkin bo'ladi.

Agar kimyoviy texnologiya soxasiga nazar soladigan bo'lsak, ammiak sintezi va uni oksidlash, sulfat kislotani kontakt usulida olish, tabiiy gazdan etanol olish, neft krekingi, domna pechlarida cho'yan olish, alyuminiy ishlab chiqarish va yana ko'pchilik eng muxim ishlab chiqarish jarayonlari shu jarayonlar asosida etuvchi reakstiyalarni fizik kimyoviy tadqiqoti samaralari asosida vujudga keltirilgan.

Umuman olganda, fizik kimyo o'z xarakteri bilan nazariy fan bo'lib, kimyoviy jarayonlarning umumiydashgan qonunlarini, ular orasida ichki bo'lanishlar, ularning moxiyatini ochib beruvchi fandir. Agar noorganik kimyo qonunlari- noorganik moddalarga, organik kimyo qonunlari organik moddalarga tegishli bo'lsa, fizik kimyo qonunlari xammasi uchun birdek tegishlidir.

Xozirgi kunda fizik kimyo fani fizika fanining ko'pgina usullarida foydalansa xam o'zining tajriba tadqiqot usullariga ega bo'lgan va ko'pgina amaliy kimyo-texnologiya fanlarining nazariy asosi bo'lib xizmat qiluvchi fandir.

Misol tariqasida kimyo yoki oziq-ovqat texnologiyasi soxalarida, aynan shu erda boruvchi (noorganik moddalar, chinni, plastik, sut maxsulotlari olinishi va x.k.) jarayonlarni fizik kimyoviy o'rganish bularni amaliy texnologiyasining nazariy asosini tashqil etishini ko'rsatish mumkin.

Fizik kimyo fani kvant kimyosi, termodinamika va kimyoviy kinetika usullaridan foydalanadi.

Kvant kimyosi usuli. Asosan, moddalar tuzilishini o'rganishda qo'llaniladi.

Termodinamika usuli. Bu usul umumiy termodinamikaning 3 qonunini kimyoviy jarayonlarga qo'llashga asoslangan. Bu usul yordamida kimyoviy jarayonlar ko'pgina tomonlarini (issiqlik chiqishi, yutilishi miqdorini aniqlash, jarayonni borish-bormasligini oldindan aytib berish, muvozanat shartlarini aniqlash kabi) oydinlashtirish mumkin. Bu usulda sistemaning (moddaning) tuzilishini

bilish shart emas; shunga kura, bu usul vositasida jarayoning mohiyati ochilmaydi, bu esa bu usulning kamchiligidir.

Kimyoviy kinetika usullari yordamida jarayonlarning mohiyati oydinlashtirildi. Bu usullarning eksperimental va nazariy turlari oxirgi vaqtlarda juda kengayib bormoqda.

Fizik kimyoning asosiy bo'limlari;

1) Modda tuzilishi. Bu bo'limda modda (molekula) tuzilishi kvant-mexanika nazariyasi asosida tushuntiriladi. Molekulalarining hosil bo'lishidagi bo'lar, ularning mohiyati, bir-biridan farqlari haqida so'z yuritiladi. Molekulalarni tadqiq qilish usullari yoritiladi.

(o'quv dasturi bo'yicha bu bo'lim kursda ko'rilmaydi.)

2) Kimyoviy termodinamika. Yuqorida aytilgandek, bu bo'limda umumiy termodinamikaning 3 posto'lati (qonuni) ni kimyoviy jarayonlarga tadbiri o'rganiladi. Bu erda kimyoviy jarayonlarda yutiladigan-chiqadigan issiqlik miqdorini, uni temperaturaga qarab o'zgarishini aniqlash; jarayonlarini borish-bormasligini, yo'nalishini va muvozanat shartlarini aniqlash kabi masalalar ko'riladi.

3) Kimyoviy muvozanat. Bu bo'limda kimyoviy reaksiyalarning muvozanat holatlari, ularga ta'sir qiluvchi omillar ko'rib o'tiladi.

4) Eritmalar (noelektrolit eritmalar) bo'limida suyuq eritmalar xossalari, eruvchanlik muammolari haqida so'z yuritamiz.

5) Fazalararo muvozanat. Bu bo'limda ko'p fazali sistemalardagi muvozanatga ta'sir qiluvchi omillar va bunday sistemalarni o'rganishdagi fizik kimyo usullari yoritiladi.

6) Elektrokimyo. Bu bo'limni o'zi 2 qismdan iborat deb qarash mumkin. Birinchi qismda elektrolit eritmalar, ularning xossalari, ionlararo muvozanatlar va bu eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi va unga ta'sir qiluvchi omillar o'rganilsa; ikkinchi qismda elektro kimyoviy jarayonlar-elektrod potentsiallar turlari, vujudga kelishi, galvanik elementlar, ularning turlari haqida gap yuritamiz. Elektroliz va uning borish qonunlari ham shu bo'limda aytiladi.

7) Kimyoviy kinetika va kataliz bo'limida turli kimyoviy reaksiyalar tezliklari, bularga ta'sir qiluvchi omillar, kimyoviy reaksiya borish mexanizmlari haqida; katalitik jarayonlar, ularning turlari ta'sir qiluvchi omillar, borish mexanizmlari (nazariyalar) haqida so'z yuritiladi.

Yuqoridagi bo'lish nisbiy xarakterga ega bo'lib, bazi bir adabiyotlarda bularni yoki ko'proq yoki kamroq bo'limlarga bo'lingan bo'lishi mumkin.

Yuqoridagi aytilganlarga yakun qilib shuni aytish mumkinki hozirgi kunda fizik kimyo fani o'zining keng eksperimental va nazariy usulariga ega bo'lgan va kimyo fani va amaliyoti oldida turgan ko'pgina muammolarni hal qilishda asosiy rol o'ynaydigan fandır.

Fizik kimyo faning oxirgi 30 yil ichidagi yutuqlarini quyidagi Nobel mukofati laureatlari ro'yxatidan ham ko'rish mumkin. Kisha impulsli energiya yordamida muvozanatni siljitish orqali o'ta tezkor kimyoviy reaksiyalarni tadqiq

qilish (M.Eygen va R.Norrin 1967), qaytmas jarayonlar tadqiqotlari (L. Onsager 1968 yil). Mikromolekulalar fizik kimyosi sohasida eksperimental va nazariy izlanishlar (P.Florn 1970 y). Borrovodorolar strukturalarini o'rganish (U.Lipiskob 1976 y), qaytmas jarayonlar termodinamikasiga xossasi uchun (I.Prikojin1977), biologik energiyaning kuchishining molekulyar asoslarini tadqiqoti uchun (P.Mitchell 1978 y), kimyoviy reakstiyalar mexanizmlari nazariyalarini rivojlantirgani uchun (K.Fukin, Ryu Xofmon 1981 y), Elektron tashish bilan boradigan reakstiyalar mexanizmlari haqidagi ishlari uchun (G.Taube 1983), mukofotlanganligi fizik kimyoning ahamiyatini yanada namoyon qiladi.

Kimyo va oziq-ovqat sanoati korxonalarida ishlaydigan texnika fanlari bakalavrlari ham kimyo fanlari ichida alohida va umumlashtiruvchi o'rin egalagan fizik kimyo fanini mukammal o'zlashtirish va bu bilimlarini ishlab chiqarishda qo'llay olishlari zarur.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Fizik kimyo fani --- kimyoviy jarayonlarni umumlashgan qonunlarini, ular orasidagi ichki boglanishlar, ularning mohiyatini ochib beruvchi fandir.

Kvant kimyosi usuli – moddalar tuzilishini o'rganishda kvantlar nazariyasini tadbiiq etishga asoslangan ham nazariy, ham eksperimental usullar majmuidir.

Termodinamik usul – kimyoviy jarayonlarga umumiy termodinamikaning 3 qonunini tadbiiq qilishga asoslangan bo'lib, buni asosida kimyoviy jarayonlarni ko'pgina masalalarini (jumladan, chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdorini aniqlashda, jarayonini

borish – bormaslik va muvozanat shartlarini aniqlashda va x.k.) xal qilish mumkin.

Kimyoviy kinetika – kimyoviy reakstiyalar tezligi, ularga ta'sir qiluvchi omillar, reakstiyalar borish mexanizmlari (bosqichlari) ni o'rganadigan fizik kimyo fanini bo'limidir.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Talabalar bilimini nazorat qilishning reyting tizimining asosiy maqsadi qanday?
2. Qanday nazorat turlarini bilasiz?
3. Yakuniy baholash o'tkazish usuli qanday?
4. Bu tizim bo'yicha talaba bilimini baholash tartibi.
5. Fizik kimyo fani ta'rifini keltiring.
6. Fizik kimyo fanining asosiy bo'limlari qanday?
7. Fizik kimyo fanida qanday usullardan foydalaniladi?
8. Fizik kimyo fanining boshqa kimyoviy fanlar o'rtasidagi o'rni qanday?
9. Fanni o'rganishning termodinamik usuli nimalarga asoslangan?
10. Fizik kimyo fanini kimyoviy texnologiyada ahamiyati qanday?

Ma'ruzalar bo'yicha foydalanishga taklif etilayotgan
adabiyotlar.

- I. X.R.Rustamov "Fizik kimyo". O'zbekiston. 2000. 4-5 betlar
- II. Fizik kimyo fanidan amaliy mashg'ulotlar / B.N.Afanasev va boshqalar.
Tarjimonlar X..I.Akbarov.R.S.Tillaev/ -4-ruscha nashr tarjimasi. T.
O'zbekiston. 1999. 5-8 betlar

Ma'ruza №2.

KIMYOVIY TERMODINAMIKA. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMOXIMIYA. GESS VA KIRXGOFF QONUNLARI.

REJA:

1. Asosiy tushunchalar.
2. Termodinamikaning 1--qonuni.

3. 1--qonunning xar – xil jarayonlarga tadbiqu.
4. Gess qonuni va xulosalari.
5. Issiqlik sig'imi, turlari, temperaturaga bog'liqligi.
6. Kirxgof qonuni.

Asosiy tushunchalar:

Kimyoviy termodinamika umumiy termodinamikaning qonun va tushunchalari kimyoviy jarayonlarga tadbiqu etadi. Kimyoviy termodinamikaning qonuniyatlarini keltirib chiqarish uchun sistemaning boshlanrich va oxirgi xolatini, shuningdek jarayon borayotgan shart – sharoitlarni (temperatura, bosim va x.k.) bilish lozim. Kimyoviy termodinamikani kamchiligi – moddaning ichki tuzilishi va borayotgan jarayon mexanizmi xaqida xech qanday xulosa qilinmaydi. Termodinamika uch bo'limdan, aniqrofi uch qonun va ularning tadbiquidan iborat . Bu qonunlar posto'lat xarakteriga ega. Ya'ni bu qonunlarni to'fridan-to'fri isbotlab, keltirib chiqarib bo'lmaydi, lekin odamzodning ming yillik xayotiy tajribalari ularning to'=riligini isbotlab turibdi. Shuning uchun goxida bu qonunlarni 1,2,3-posto'latlar deb xam atashadi. Boshqa tomondan bu qonunlarni bir – biridan keltirib chiqarib bo'lmasligi va ulardan shu bo'lim uchungina qonuniyatlar chiqarilgani uchun ularni ba'zida boshlanmalar xam deb atashadi. Ya'ni birinchi boshlanma, ikkinchi boshlanma va x.k.

Kimyoviy termodinamikada umumiy termodinamikadagi tushuncha, terminlar ishlatiladi. Bulardan eng asosiysi, ko'p qo'llaniladigani sistemadir.

Sistema deb, real yoki shartli ravishda tashqi muxitdan ajratilgan va bir – biri bilan doimiy ta'sirda bo'lib turgan moddalar (jism) yoki moddalar guruxiga aytiladi.

Misol; fikrdagi gaz yoki biror xajmdagi suyuqlik va xokazo.

Sistemalar izolirlangan yoki izolirlanmagan bo'lishi mumkin.

Izolirlangan sistema deb, tashqi muxit bilan modda va energiya almashinmaydigan, binobarin xajmi va energiyasi turfun bo'lgan sistemaga aytiladi.

Agarda sistema tashqi muxit bilan energiya va modda almashinsa bunday sistemalar ochiq; agar faqat energiya almashinuvigina sodir bo'lishi mumkin bo'lib, modda almashinuvi bo'lmasa sistema yopiq deb ataladi. Yopiq sistemaga issiqlik kelishi yoki undan ketishi mumkin. Agar jarayon mobaynida sistemada issiqlik ajralmasa yoki unga yutilmasa bunday jarayon – adiabatik jarayon deb ataladi.

Sistemani xarakterlaydigan fizik va kimyoviy xossalar yirindisiga termodinamik sistemaning xolati deyiladi. Termodinamik sistemaning xolatini termodinamik parametrlar (xossalar) xarakterlaydi. Bularga temperatura, bosim, xajm, konstantrastriya va boshqalar kiradi. Bular ikki xil-ekstensiv va intensiv bo'lishi mumkin.

Ekstensiv xossalarga sistemaning masasiga borliq bo'lgan xossalar – o'irlik, massa, sistemaning xajmi kabilar kiradi. Sistemaning massasiga borliq bo'lmagan xossalar – temperatura, bosim, potenstial, molyal xajm, solishtirma xajm va boshqalar intensiv xossalar deb ataladi.

Sistemada kamida bir termodinamik parametrning o'zgarishiga termodinamik jarayon deyiladi.

Jarayonlarning borish sharoitlariga qarab izobarik, izotermik, izoxorik, adiabadik, izobarik – izotermik va boshqa turdagi jarayonlar deb ataladi. Misol uchun bosim o'zgarmas ($R=\text{const}$) sharoitda boradigan jarayon- izobarik jarayon deb ataladi.

Termodinamikaning I-qonuni. Ichki energiya, issiqlik va ish

Xarakati materiyaning ajralmas xossasi xisoblanadi. Xarakat o'lchovi energiyadir. Kimyoviy termodinamikada ichki energiya tushunchasi katta axmiyat kasb etadi. Moddalaraning sistemalarning ko'p xossalari ularning ichki energiyasiga borliq. Sistemaning ichki energiyasi, uni tashqil etgan xamma tarkibiy bo'laklarning bir – biriga ta'sir potenstial energiyasi bilan ularning xarakatini kinetik energiyalari yirindisiga teng. Ya'ni, sistemaning ichki energiyasi sistemani tashqil etgan molekulalarning ilgari lanma va aylanma xarakat energiyalaridan, molekuladagi atom va atom gruppalarining tebranma xarakat energiyasidan, atomlardagi elektronlarning aylanma xarakat energiyasidan, molekulalar aro ta'sir energiyasidan, yadro dagi mavjud energiyalardan tashqil topgan bo'ladi. Sistemaning umumiy energiya miqdoridan butun sistemaning kinetik energiyasi va uni xolatining potenstial energiyasini ayirsak qolgan energiya saqlanmasi ichki energiyaga teng bo'ladi. Ichki energiya miqdorini o'lchash ko'pchilik xollarda murakkab, lekin kimyoviy jarayonlarga kimyoviy termodinamikani qo'llash uchun sistemaning bir xolatdan ikkinchi xolatga o'tishidagi ichki energiyani o'zgarishini bilish kifoya.

Kimyoviy jarayonlarda kimyoviy ya'ni ichki energiya boshqa xil energiyalarga aylanadi. Chunonchi – issiqlik yutilishi yoki chiqishi mumkin. Nurlanish yoki nur yutilishi sodir bo'lishi yoki elektr energiyasi vujudga kelishi, ish bajarilishi mumkin va xokazo.

Biror jarayon mobaynida ichki energiyaning o'zgarishi, sistemaning boshlanfich va oxirgi xolatiga borliq bo'lib, sistemaning borgan yo'liga ya'ni jarayon borish sharoitiga borliq emas. Bunday funkstiyalar to'liq funkstiyalar deb

ataladi. To'liq funkstiyalar xossalari xolat funkstiyalari xossaloriga mos keladi. Buni quyidagi ifodalardan,

$$\int_{x_1}^{x_2} dx = X_2 - X_1 \quad \text{va} \quad \oint dx = 0$$

ko'rsak, bu erda X funkstiyaning o'zgarishi faqatgina boshlanish va oxirgi shartlarga (chegaralarga) bog'liq bo'lib, jarayoning borish yo'lga bog'liq emas. To'liq funkstiya integrallanadi, lekin noto'liq funkstiyaning integrallab bo'lmaydi.

Xar xil jarayonlarda energiyaning bir turi ikkinchi boshqa turiga aylanadi. Termodinamikaning birinchi qonuni, shu energiya turlari, ularning o'tish shakllari o'rtasida miqdoriy nisbatni o'rganadi. Bu qonun ichki energiya, issiqlik va ish orasidagi o'zaro bog'liqlikni belgilaydi.

Termodinamikaning 1-qonuni bir necha ta'riflari mavjud bo'lib, ular bir – biridan kelib chiqadi.

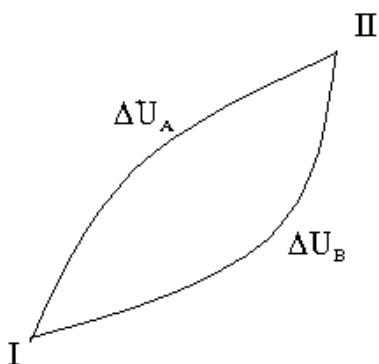
Birinchi qonun energiya saqlanish qonuni bilan to'ldan– to'ldi bog'liq: xar qanday izolirlangan sistemada energiya saqlanmasi o'zgarmasdir. Bundan-jarayonning borish sharoitiga, unda qanday moddalar ishtirok etishiga qaramasdan, doimo energiyaning ma'lum miqdordagi bir turi energiyaning ma'lum miqdordagi boshqa turiga aylanadi. (Ekvivalentlik qonuni.) –deyish mumkin.

Yuqoridagilardan (energiyaning saqlanish qonunini nazarda tutib) bu qonunni boshqa ta'rifini keltirish mumkin: birinchi tur adabiy dvigatelning (energiya sarflamasdan turib mexanik ish bajaruvchi qurilma) bo'lishi mumkin emas.

Kimyoviy termodinamika uchun 1-qonunining ichki energiya tushunchasi orqali ta'rif katta ahamiyat kasb etadi: Ichki energiya xolati funkstiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayon yo'lga bog'liq bo'lmay faqatgina sistemaning boshlanish va oxirgi xolatlariga bog'liqdir.

Birinchi qonunning izolirlangan sistemada energiya saqlanmasi o'zgarmasligi ta'rifidan foydalanib ichki energiya xolat funkstiyasi ekanligini isbotlash mumkin

Misol uchun:



Sistemaning 1 – xolatidan 2 – xolatiga o'tishidagi ichki energiyaning o'zgarishini ΔU_A , boshqa yo'ldan borgandagi o'zgarishini ΔU_B deb belgilab, ichki energiya o'zgarishi yo'lga bog'liq deb faraz qilaylik.

Agar ΔU_A va ΔU_B xar xil qiymatlar bo'lsa, sistemani izolirlasak va sistemani 1- xolatdan 2- xolatga birinchi yo'ldan, keyin 2-xolatdan 1- xolatga boshqa yo'ldan olib borib energiya yutufini yoki kamayishini kuzatish mumkin bo'lardi. ($\Delta U_B - \Delta U_A$). Lekin shart bo'yicha sistema izolirlangan bo'lib, u tashqi muxit bilan issiqlik va ish almashnuvidan maxrum va uning energiya saqlanmasi 1-qonunga muvofiq o'zgarmasdir. Shunday qilib, yuqoridagi faraz noto'ri bo'lib chiqdi va sistemani 1-xolatdan 2-xolatga o'tishidagi ichki energiyaning o'zgarishi jarayonining borish yo'liga bo'liq emas, ya'ni ichki energiya xolat funkstiyasidir.

Sistemaning ichki energiyasini o'zgarishi tashqi muxit bilan issiqlik va ish almashinuvi xisobiga boradi. Sistema qabul qilingan issiqlik va sistema bajargan ish musbat deb qabul qilingan. Unda termodinamikaning 1 - qonuniga binoan tashqaridan sistema olgan issiqlik (Q) ichki energiyaning o'zgarishiga (ΔU) va ish (A) bajarilishiga sarf bo'ladi, ya'ni

$$Q = \Delta U + A$$

Bu termodinamikaning 1 - qonunini matematik ifodasidir. Matematikadan ma'lumki, to'liq funkstiyalarning cheksiz kichik o'zgarishi d va noto'liq funkstiyalarning cheksiz kichik o'zgarishi δ bilan belgilanadi. Demak yuqoridagi kataliklarning cheksiz o'zgarishlari uchun quyidagi ifodani

$$\delta Q = dU + \delta A$$

qo'llash mumkin. Ya'ni energiyadan farqli o'laroq ish va issiqlik xolat funkstiyalari emas, ular jarayon yo'liga bo'liqdirlar.

Agar jarayon yo'li ma'lum bo'lsa noto'liq funkstiyani to'liq funkstiyaga aylantirish mumkin va o'rniga d ni yozib bu funkstiyani xam integrallash mumkin bo'ladi.

1-qonunni xar xil jarayonlarga tadbiqu.

Ko'pgina sistemalar uchun kengayish ishi birdan–bir ish turidir. Ideal gazning kengayish ishini xar xil jarayonlarda ko'ramiz. Kengayishda bajarilgan ishni quyidagi tenglama asosida xisoblash mumkin.

$$\delta A = p dV \text{ yoki integral xolatda}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Bu tenglamani integrallash uchun bosim va xajm orasidagi bo'flanishni yani gazning xolat tenglamasini bilish lozim. Ideal gaz uchun bu bo'flanishni Klayperon – Mendeleev teglamasidan olish mumkin.

$$pV = nRT$$

Bu erda n – ideal gaz miqdori. R – universal gaz doimiyliqi, 8,314dj (mol K). Xar xil jarayonlarda bajarilgan ishni ko'rib chiqsak.

1. Izobarik jarayon ($p = \text{const}$) uchun yuqoridagi tenglamani yozsak.

$$A = p(V_2 - V_1)$$

$pV_2 = nRT$ va $pV_1 = nRT_1$ ligini inobatga olib

$$A = nR(T_2 - T_1) \text{ ni xosil qilamiz}$$

2. Izotermik jarayon o'zgarmas teperaturada ($T = \text{const}$) boradi. Yuqoridagi tenglama R o'rniga nRT/V ni qo'yib integrallasak quyidagi ifodani xosil qilamiz.

$$A = nRT \ln V_2/V_1$$

$T = \text{const}$ da $p_1V_1 = p_2V_2$ ligini xisobga olsak

$$A = nRT \ln P_1/P_2 \text{ ni xosil qilamiz.}$$

3. Adiabatik jarayonda ($Q = \text{const}$, $\delta Q = 0$), birdaniga ikki parametr- gazning temperaturasi va bosimi o'zgarishi mumkin. Tashqaridan issiqlik kelmaganidan adiabatik kengayish ishi ichki energiya kamayishi xisobiga bo'ladi va gaz soviydi;

$$A = -\Delta U$$

Ichki energiyaning o'zgarishi ideal gazning xajm o'zgarmagandagi molyar issiqlik sirimiga (S_v) bo'liq bo'lib, ya'ni

$$U = nC_v(T_2 - T_1)$$

Yuqoridagi tenglamaga solishtirib

$$A = nC_v(T_1 - T_2)$$

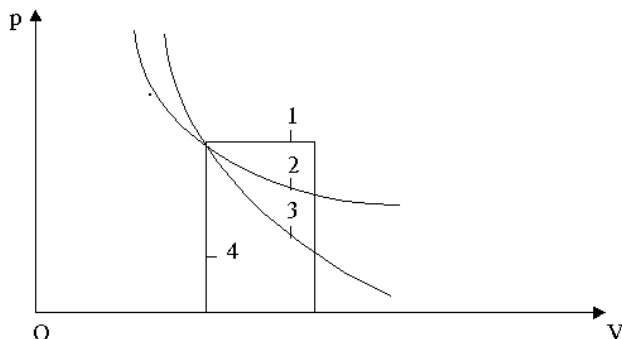
ni xosil qilamiz;

Izoxorik jarayon xajm o'zgarmasdan boradi. ($V = \text{const}$)

$$(A = \int_{V_1}^{V_2} p dV)$$

tenglamadan $A = 0$. Yuqoridagi keltirilgan jarayonlardagi ishni grafik ko'rinishida ko'rsak quyidagicha chizmani xosil qilishimiz mumkin. Bu erda 1 – izobarik, 2 – izotermik, 3 – adiabatik va 4 – izoxorik jarayonlarda ideal gazning kengayish ishi.

Egri chiziqlar ostidagi yuza shu jarayon davrida bajarilgan maksimal ishni



ko'rsatadi. Demak eng katta miqdorda ish izobarik jarayonda xosil bo'ladi.

Termodinamikaning 1-qonuning analitik ifodasiga kengayish ishini qo'yib quyidagi ifodani xosil qilamiz.

$$\delta Q = dU + p dV$$

Ikki xil: izobarik va izoxorik jarayonlarni ko'rsak, izoxorik jarayonda $V = \text{const}$ va $dV = 0$ ligini inobatga olib yuqoridagi tenglamani integrallasak

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Demak izoxorik jarayonning issiqligi ichki energiyaning ortishiga teng bo'ladi.

Izobarik ($p = \text{const}$) jarayonda yuqoridagi tenglamani integrallasak va guruxlasak quyidagi ifodani xosil qilamiz.

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Kimyoviy termodinamikada entalpiya (H) funkstiyasi katta ahamiyatga ega bulib, u ichki energiya bilan quyidagicha bo'liq.

$$H = U + pV$$

Entalpiya xam, ichki energiya kabi, xolat funkstiyasidir. Yuqoridagilardan

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

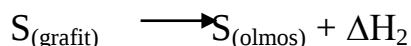
Shunday qilib, izobarik jarayonning issiqligi shu jarayon mobaynida entalpiyaning o'zgarishiga teng. Cheksiz kichik o'zgarishlar uchun

$$\delta Q_v = dU \quad \delta Q_p = dH$$

Gess qonuni va xulosalari. Termokimyo. Yuqoridagi oxirgi ikki tenglamalardan foydalanib termokimyoning asosiy qonuni-Gess qonunini quyidagicha ta'riflash mumkin:

Kimyoviy reakstiyalarning turfun xajm va turfun bosimdagi issiqlik effekti sistemaning boshlanish va oxirgi xolatiga bo'lib bo'lib, jarayonning borish yo'liga, (qanday oraliq bosqichlar orqali borganligiga) bo'lik emas.

Misol tariqasida uglerod yonib SO₂ ni xosil qilishini ko'raylik. Grafit va olmos yonib, bir xil modda SO₂ xosil qiladi.



Bu issiqlik effektini bevosita o'lchash mumkin emas. Gess qonunidan foydalanib, grafitning olmosga o'tish issiqligini xisoblash mumkin:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -93,997 - (94,450) = 0,453 \text{ kkal/mol.}$$

Bu erda: -93,997 grafitning yonish issiqligi -94,450 olmosning yonishi issiqligi.

Demak grafitning olmosga o'tish issiqlik yutilishi bilan boradigan jarayondir. Gess qonunidan foydalanib, issiqlik effekti noma'lum bo'lgan yoki o'lchash qiyin bo'lgan jarayonlarning issiqlik effektini xisoblab topish mumkin.

Termokimyoda moddalarning xosil bo'lish yoki yonish issiqliklaridan foydalanib kimyoviy reakstiyalarning issiqlik effektini aniqlash katta amaliy ahamiyatga ega.

Xosil bo'lish issiqligi deb 1 mol birikmani oddiy moddalardan xosil bo'lishidagi issiqlik effektiga aytiladi. Bu qiymatlar ma'lumotnomalarda (spravochniklarda) berilgan.

Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalardan biri: kimyoviy reakstiya issiqlik effekti reakstiya natijasida xosil bo'lgan moddalarning xosil bo'lish issiqliklarini ayirmasiga teng. Matematik ko'rinishda bu qoidani quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta H = \sum \nu_{\text{maxs}} \Delta H_f^{\text{maxs}} - \sum \nu_{\text{dast}} \Delta H_f^{\text{dast}}$$

bu erda ΔH – reakstiyaning issiqlik effekti

$\sum \nu_{\text{maxs}} \Delta H_f^{\text{maxs}}$ – reakstiya maxsulotlarining xosil bo'lish issiqliklarini yi=indisi.

$\sum \nu_{\text{dast}} \Delta H_f^{\text{dast}}$ – dastlabki moddalarning xosil bo'lish issiqliklarining yi=indisi.

ν_{maxs} , ν_{dast} – mos ravishda reakstiya maxsulotlari va dastlabki moddalarning stexiometrik koeffitsientlari.

Organik moddalar ishtirokida boradigan kimyoviy reakstiyalarning issiqlik effektlarini Gess qonunidan kelib chiqadigan ikkinchi xulosadan foydalanib xisoblash mumkin. Bunda yonish issiqliklaridan foydalaniladi. Yonish issiqligi deb 1 mol birikmani kislorod oqimida ($p = \text{const}$) yuqori oksidlarni xosil qilguncha oksidlangandagi issiqlik effektiga aytiladi. Bunda C, H, N, S va Cl larning yongandagi maxsulotlari

$\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ va $\text{HCl}(\text{g})$ lar deb qaraladi.

Gess qonunida kelib chiqadigan 2-xulosaga binoan kimyoviy reakstiya issiqlik effekti dastlabki moddalar yonish issiqliklari yirindisidan maxsulot moddalar yonish issiqliklari yirindisini ayirganiga teng.

Matematik ko'rinishi quyidagicha:

$$\Delta H = \sum \sqrt{\text{dast}} \Delta H^{\text{yonish}}_{\text{dast}} - \sum \sqrt{\text{maks}} \Delta H^{\text{yonish}}_{\text{maks}}$$

Misol: Anilinning (suyuq) yonish issiqligi quyidagi reakstiyaning issiqlik effektiga teng.



$$\Delta H^{\text{en}} = -3396 \text{ kJ/mol.}$$

Issiqlik si=imi, turlari

Termodinamik va termokimyoviy xisoblarda gaz, suyuq va qattiq moddalarning issiqlik si=imlaridan foydalaniladi.

Issiqlik si=imi deb, 1 massa birligidagi moddani 1 K ga isitish uchun ketgan issiqlikga aytiladi; solishtirma va molyar issiqlik si=imlari qo'llaniladi. Solishtirma issiqlik si=imi –yuqorida keltirilgan. 1 mol moddani 1 K ga isitish uchun ketgan issiqlik miqdoriga molyar issiqlik si=imi deyiladi. Ko'pincha molyar issiqlik si=imi qo'llaniladi. Sharoitga qarab o'zgarmas xajmdagi issiqlik si=imi (C_v) va o'zgarmas bosimdagi issiqlik si=imi (C_p) larga bo'linadi.

Bundan tashqari chin va o'rtacha issiqlik si=imlari mavjud. Chin issiqlik si=imi deb, sistemaning tempraturasini cheksiz kam o'zgarishi uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdorining shu temperatura miqdoriga nisbatiga aytiladi.

$$c = \frac{\delta Q}{m dt} \quad \text{bundan} \quad Q = m \int_{t_1}^{t_2} c dt$$

Modda T_1 dan T_2 gacha isitilganda sarflangan issiqlik (Q) miqdorining temperatura o'zgarishiga nisbati o'rtacha nisbati issiqlik si=imi deb ataladi.

Ya'ni $C = Q/m(t_2 - t_1)$ m – modda massasi

bu erdan $Q = m \bar{c} (t_2 - t_1)$

Yuqoridagilarni inobatga olib

$$\bar{c} m (t_2 - t_1) = m \int_{t_1}^{t_2} c dt$$

Bundan
$$\bar{c} = 1/(t_2 - t_1) \int_{t_1}^{t_2} c dt$$

Bu tenglamadan foydalanib biri orqali ikkinchisini topish mumkin. Shu erda aytib o'tish kerak- termodinamik ifodalarda odatda chin issiqlik sifimi nazarda tutiladi.

Ko'pgina termodinamik hisoblashlarda moddalarning issiqlik sifimlari va ularning temperaturadagi bo'likligini bilish zarur. Xar xil temperaturadagi issiqlik sifimlari tajribadan yoki nazariy hisoblar orqali topiladi.

Issiqlik sifimlarining xar xil temperaturalaridagi qiymatlarini odatda interpolatsion tenglamalar orqali topiladi:

$$C_p = a + bt + c^1/T^2 \text{ yoki}$$

$$C_p = a + bt + cT^2 + dT^3$$

Bu erda a , b , c , c^1 , d koeffitsientlarni, ma'lumotnomalardan olish mumkin (ular berilgan temperaturalar oraligi uchuniga o'rinlidir).

Issiqlik effektini temperaturaga bo'liqligi.

Kirxgoff qonuni

Biz yuqorida ko'rdikki: o'zgarmas xajmdagi sistemaga (jismga) berilgan issiqlik ichki energiyaning o'zgarishiga ($Q_v = \Delta U$); o'zgarmas bosimda esa entalpiyaning o'zgarishiga ($Q_p = \Delta H$) teng ekan, chin issiqlik sifimi tenglamasini eslab quyidagini yozish mumkin.

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v \quad C_p = (\partial H / \partial T)_p$$

Boshqa tomonidan o'zgarmas bosimda jarayon issiqligini temperaturaga bog'liqligini ko'rsak. O'zgarmas bosimdagi jarayon issiqlikdan (ΔN) temperatura bo'yicha xususiy xosilasini olsak va yuqoridagi tenglamani hisobga olib quyidagini yozish mumkin.

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = \Delta (\partial H / \partial T)_p = C_p$$

xuddi shuningdek xajm o'zgarmas bo'lgan sharoit uchun quyidagicha yozish mumkin

$$(\partial \Delta U / \partial T)_v = \Delta (\partial U / \partial T)_v = \Delta C_v$$

Bulardan

$$(d\Delta H / dT)_p = \Delta C_p \quad (1) \quad \left(\frac{d\Delta U}{dT} \right)_v = \Delta C_v \quad (2)$$

larni xosil qilamiz. Bu erda ΔC_p , ΔC_v lar $p = \text{const}$ va $V = \text{const}$ bo'lgandagi jarayonlarda issiqlik sirimini o'zgarishidir.

Oxirgi ikki tenglama Kirxgoff qonuni tenglamalari deb ataladi. Biror T temperaturadagi issiqlik effektini hisoblash uchun yuqoridagi (1) va (2) tenglamalarni integrallash lozim:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT$$

izoxorik jarayon uchun

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_v dT$$

Bu tenglamalar bo'yicha issiqlik effektlarini hisoblash uchun ΔS_r ning temperaturaga bog'liqligi ma'lum bo'lishi kerak.

Katta aniqlik talab qilinmaydigan va temperaturalar farqi kichik bo'lganida $\Delta S_r = a = \text{sonst}$ ga taxminan teng deb olish mumkin. Unda yuqoridagi tenglamani qo'yidagi ko'rinishda yozish mumkin.

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + (T - T_1) \text{ yoki } a \cong \Delta C_p^{298} \text{ deb olsak}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + C_p^{298} (T - T_1)$$

Goxida $\Delta C_p = 0$ deb taxminiy xisoblar qilish mumkin

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} = \text{const}$$

Aniqroq natijalar olish uchun issiqlik sirimining temperaturaga boʻliq (ilgari berilgan) interpolyastion tenglamalardan foydalanish mumkin. Ya'ni issiqlik sirimi o'zgarishi uchun

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + d T^3 + \Delta c^1 / T^2$$

yo'zish mumkin. Bu ifodani Kirxgoff tenglamasiga qo'yib, integrallab quyidagi ifodani olish mumkin.

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \Delta a(T - T_1) + 1/2 \Delta b(T^2 - T_1^2) + 1/3 \Delta c(T^3 - T_1^3) + 1/4 \Delta d(T^4 - T_1^4) - \Delta c^1(1/T - 1/T_1)$$

Co'ngi tenglama bo'yicha biror teperaturadagi issiqlik effektini xisoblash topish uchun, biror temperaturadagi (odatda $T = 298^0 \text{ K}$ ga) issiqlik effekti (ΔH_{T_1}) ma'lum bo'lishi va Δa , Δb , Δc , Δd , Δc^1 larni bilish lozim. Bu koeffenstientlarni ma'lumotnomalardan olinadi va ular o'sha erda ko'rsatilgan temperaturalar oraliridagina joiz bo'ladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Sistema - tashqi muxitdan real yoki xayolan ajratilgan va bir – biri bilan doimiy ta'sirda bo'lib turgan moddalar (jismlar) yoki moddalar guruxidir.

Ekstensiv xossalarga sistemaning massasiga bo'liq bo'lgan xossalar (sistema xajmi, massasi va boshqalar) kiradi.

Sistemaning kamida bir termodinamik parametrlning o'zgarishiga termodinamik jarayon deyiladi.

Xosil bo'lish issiqligi - deb 1 mol birikmaning oddiy moddalarda xosil bo'lishda chiqadigan yoki yutiladigan issiqlikka aytiladi.

Issiqlik sirimi deb, 1 massa birligida moddani 1K ga isitish uchun ketgan issiqlik miqdoriga aytiladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari;

1.Kimyoviy termodinamika nimalarni o'rganadi?

2.Sistema nima?

- 3.Intensiv va ekstensiv xossalari haqida nima bilasiz?
4. Qanday termodinamik jarayonlarni bilasiz?
- 5.Ichki energiya nima?
- 6.To'liq va noto'liq funktsiyalar.
- 7.Termodinamika 1-- qonuni ta'rifini keltiring.
- 8.Gess qonuni, uning xulosalari va ahamiyati.
- 9.Issiqlik sifimi, turlari va xaroratga bog'liqligi qanday.
- 10.Kirxgoff qonuni, analitik ifodasi.

Ma'ruzalar bo'yicha foydalanishga taklif etilayotgan adabiyotlar.

- 1 X.R.Rustamov fizik kimyo. T. O'zbekiston. 2000 71-90 betlar.
2. A.G.Stromberg. D.P.Semchenko Fizicheskaya ximiya. M. Vysshaya shkola. 1988 60-83 betlar.
3. Fizik kimyo fanidan amaliy mashg'ulotlar B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov. R.S. Tillaev –4-ruscha nashr tarjimasi. T. O'zbekiston. 1999. 25-30 betlar.

Ma'ruza №3.

TERMODINAMIKANING 2 –QONUNI. ENTROPIYA.

REJA:

- 1.Qaytar, qaytmay va o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar.
- Termodinamikaning II-qonunining asosiy vazifasi.
- 2.Jarayonlarning o'z-o'zidan borish shartlari.
- 3.Ularning yo'nalishi va muvozanat shartlari.
- 4.Entropiya. Uni turli jarayonlardagi o'zgarishi.

Termodinamikaning I-qonuni kimyo va kimyoviy texnologiyaning ish, issiqlik bilan bog'liq bo'lgan masalalarini hal qilishga yordam beradi. Shuning bilan birga asosiy savollarga: jarayon shu sharoitlarda boradimi, borsa qaysi yo'nalishlarda boradi va jarayonning borish chegaralari (muvozanat qaror topish shartlari) qanday bo'ladi – bu savollarga faqat termodinamikaning II-qonunida javob topish mumkin.

Termodinamika jarayonlarini ko'radigan bo'lsak, bulardagi ba'zi bir umumiyliklar va farqlarga e'tibor beraylik.

Ba'zi bir jarayonlar tashqi muxit aralashuviz boradi. Masalan: issiqlik issiq jismdan sovuq jisimga o'tadi: turli bosimdagi gazlar o'z bosimini tenglashtirishga intiladi; to'tash idishlarga solingan suyuqlikning sirtlarini tenglashadi, ishqalanish jarayonida ish issiqlikka aylanadi, moddalarni yuqori konstantastiyali soxadan past konstantastiyali soxaga diffuziyasi va boshqalar shular jumlasidandir.

Bu jarayonlar o'z-o'zidan boruvchi, tabiiy yoki musbat jarayonlar deb ataladi. Bu jarayonlar izolirlangan yoki izolirlanmagan sistemalarda borishi mumkin va bu jarayonlar sistemaning ichki energiyasi kamayishi va tashqi muxitga energiyani issiqlik yoki ish ko'rinishida uzatilishi, yoki aksincha tashqi muxitdan olingan ish yoki issiqlik xisobiga ichki energiyasi ortishi bilan borishi mumkin.

“Tashqarining” aralashuviz o'z-o'zidan bormaydigan jarayonlar notabiiy yoki manfiy jarayonlar deb ataladi. Bunday jarayonlar izolirlangan sistemalarda bora olmaydi, chunki ularning borishi uchun tashqaridan ta'sir zarurdir. Bu ta'sir tashqi muxitdan energiyani ish yoki issiqlik ko'rinishida uzatilishi bilan amalga oshirilishi mumkin. O'z-o'zidan bormaydigan jarayonlarga misol qilib – issiqlikni sovuq jismdan issiqroq jisimga o'tishi; elektrolizda moddalarni elektrodalarda ajralib chiqishi; suyuqlikning satxlarini farqini vujudga keltirish va xokazo. Bu misollarda birinchisi sovtutgich (xolodilnik) larda elektr energiya yordamida amalga oshirilsa; ikkinchisini amalga oshirish uchun xam elektr energiya tashqaridan sarf qilinadi. Uchinchi misolda surgich (nasos) yordamida (ya'ni elektr energiyasi sarf qilib) satxlar farqini xosil qilinadi. Demak bularni xammasida “tashqaridan” aralashuv darkor.

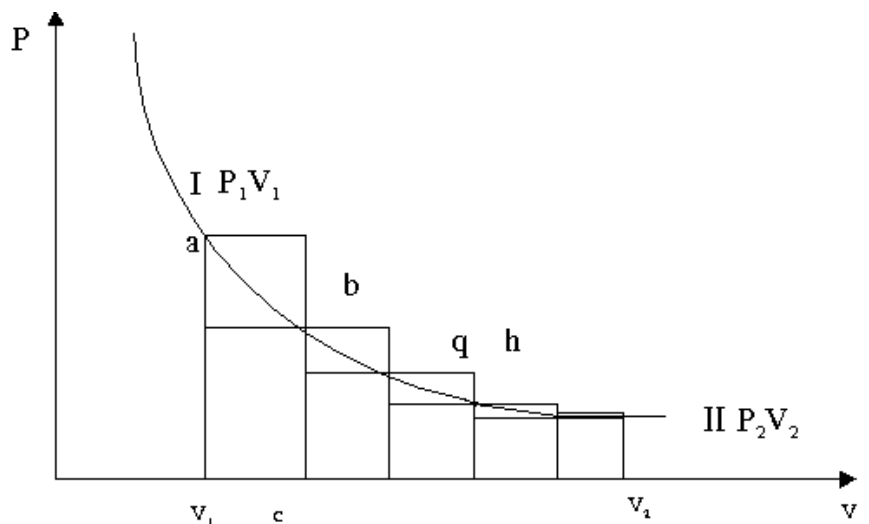
Umuman jarayonlar qaytar va qaytmas jarayonlarga bo'linadi.

Jarayonlar tugagach sistemani va tashqi muxitni dastlabki xolatga qaytarish mumkin bo'lmasa bu jarayonlar qaytmas deb aytiladi. Bunda odatda sistema eski xolatga qaytishi mumkin, lekin tashqi muxitda o'zgarishlar, “izlar” qoladi. Masalan: tashqi muxitdagi jismlar energiyalari o'zgarib qoladi.

Qaytar jarayonlar deb jarayon tugagach sistemani xam, tashqi muxitni xam dastlabki xolatga qaytarish mumkin bo'lsagina aytiladi.

Qaytar jarayonlar real jarayonlarni idealizastiyasidir. Ya'ni ularga yaqinlashishi mumkin lekin to'la erishi mumkin emas. Maksimal ish qaytar jarayonda bajariladi.

Termodinamik qaytar jarayonga misol tariqasida ideal gazning izotermik ravishda kengayib so'ng siqilib oldingi xolatga qaytishini kuzataylik. Porshinli idishda gaz bo'lib, faraz qilaylik, porshin ideal, ya'ni o'firligi yo'q va ishqalanishsiz ishlaydi. Gazning kengayishi va siqilishini grafik ko'rinishda chizmada ko'rsak.



Dastlabki xolatda gazning xajmi V_1 , bosimi P_1 , ga teng oxirgi xolatida bosimi P_2 , xajmi V_2 ga teng. Siqilish va kengayish bir necha bosqichda olib boramiz. Faraz qilaylik, porshen ustida mayda toshchalar qo'yilgan bo'lsin.

Agar bitta kichik tosh olinsa, gazni bosib turgan bosim birdaniga kamayadi (a nuqttagacha), gaz shu bosimda sekin kengayib kichik v nuqtaga xos bo'lgan xajmni egallasin va muvozanat xolatiga kelsin. Bu vaqtda gazning tashqi bosimiga qarshi bajargan ishi kataklangan avsv₁ yuzaga teng bo'ladi. Porshen ustidagi toshchalarni shu yo'sunda birin ketin olib, ikkinchi xolatga kelaylik. Demak gaz I xolatdan II xolatga o'tganda, uning bajargan ishi muvozanat chizirfi ostiga kataklangan yuza – $a v II V_2 V_1$ ga teng bo'ladi.

Endi gazni siqamiz. Buning uchun porshen ustiga kichik toshlar qo'yib boramiz. Bu jarayonda tashqi muxit gaz ustida ish bajaradi. II nuqtada porshenga kichik bir tosh qo'ysak, uning bosimi birdaniga h gacha ortgach, so'ng asta sekin bu yangi bosimga noto'rri keladigan xajmga etguncha, yangi gaz q nuqtasigacha siqiladi. Bu jarayonda muxitning bajargan ishi qh chizirfidan obstissa o'qigacha bo'lgan, ya'ni qhV_2V_1 yuzaga teng bo'ladi. Shu yo'sunda gaz I xolatga siqiladi. Sistema I xolatga kelganda bajarilgan ish ahV_2V_1 kvadrat yuzaga teng bo'ladi. Demak, siqilish jarayonida sistemada bajarilgan ish kengayish jarayonida bajarilgan ishdan ko'ra ko'p bo'ladi. Bu farq kvadratlar yirindisiga teng.

Demak sistema o'zining ilgarigi I xolatiga qaytib keldi, lekin atrofidagi muxit qaytib kelmaydi, bajarilgan ishlar farqi, sarflangan energiya farqi atrofda qoladi. Atrof soviydi yoki isiydi. Shunga ko'ra bu qaytmas jarayon bo'ladi.

Agar toshlar juda xam (cheksiz) kichik bo'lsa, po'fonalar xam kichrayib, muvozanat chiziriga yaqinlashadi, bajarilgan ishlar farqi xam kamayib boradi. Shunday qilib jarayonni qaytar jarayonga aylantirish mumkin. Jarayonni qancha ko'p bosqichda olib borilsa shuncha qaytar jarayonga yaqinlashadi. Agar jarayon egri chiziq bo'ylab borsa to'la qaytar bo'ladi.

Yuqoridagilarni jamlab shuni aytish mumkin: jarayon qaytar bo'lishi uchun:

- a) jarayon bir yo'ldan borib shu yo'ldan qaytishi;
- b) jarayonning xamma bosqichi qaytar bo'lishi;
- v) sistemaning xamma bosqichlaridagi xolati muvozanat xolatidan cheksiz kichik farq qilishi;
- d) qarama-qarshi kuchlarning farqi juda kichik bo'lishi kerak.

Jarayonlarni o'z-o'zidan borish shartlari

Termodinamik nuqtani nazardan jarayonlarni o'z-o'zidan borish bormasligini, yo'nalishini va muvozanat shartlarini ikki usulda aniqlash mumkin.

Birinchi usul – (faktorlar) omillar usulidir. Misol tariqasida bir necha o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarni eslasak:

1. Satxi ikki xil yuzalikdagi suyuqlik satxi pastroq yuzalikka oqadi.
2. Ikki xil bosimdagi gazlar bo'lgan idishlar birlashtirilsa gaz bosimi ko'pidan bosimi kamiga o'tadi.
3. Akkumulyator yoki biror galvanik element elektrodleri to'tashtirilsa elektr toki potentsiali ko'pidan potentsiali kamiga o'tadi.
4. Temperaturalar farki bulgan ikki jism bir-biriga tegizilsa issiqlik issiq jismdan sovuq jismga o'tadi.

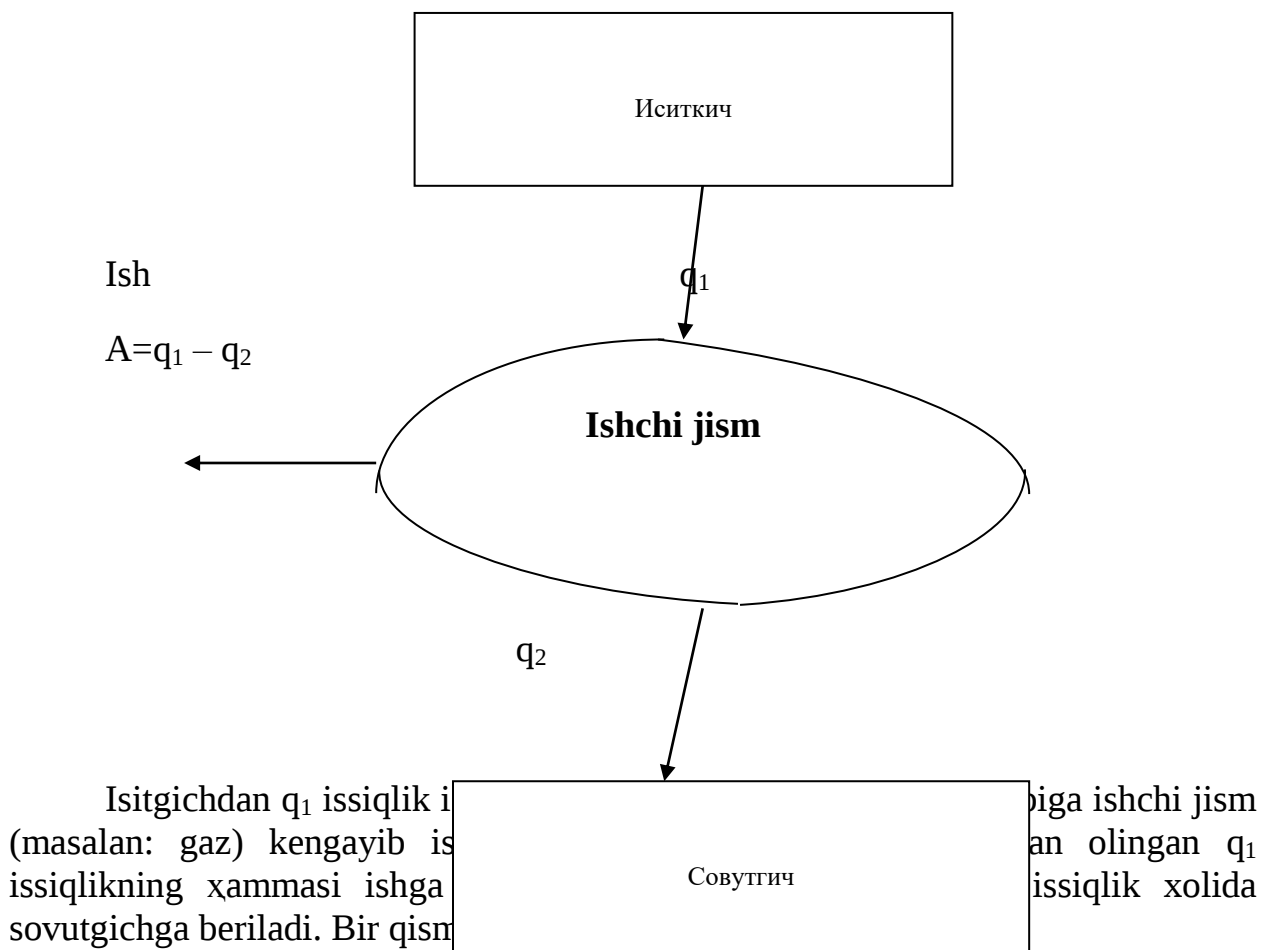
Bu misollardagi satxlar farki h , bosim P , elektr potentsial φ va temperatura T lar intensiv (faktorlar) omillardir.

Intensiv omillar usuli bo'yicha a) jarayonlar o'z-o'zidan borish uchun intensiv omillar farki mavjud bo'lishi kerak; b) jarayonlar shu intensiv omillar tenglashuvi yo'nalishida boradi va nixoyat v) intensiv omillar tenglashganda jarayon to'xtaydi ya'ni shu tenglik muvozanat sharti bo'lib xisoblanadi.

Buni yuqoridagi misollarda tasdiqlash mumkin.

Bu ancha oddiy usul, lekin bu usulni xamma sistemalariga qo'llab bo'lmaydi. Shuning uchun bu usulga nisbatan qo'llanilish ko'lami kengroq bo'lgan ikkinchi usul qo'llaniladi. Bu usulga binoan shunday bir mezon termodinamik funkstiyalar mavjudki ularni qiymati, o'zgarishga qarab yuqoridagi savollarga javob topish mumkin. Bu funkstiyalardan biri – entropiya deb ataladi. Bu funkstiyani mohiyatini tushinish uchun termodinamikaning II qonuni, tushunchalari bilan tanishib chiqamiz.

Termodinamikaning II qonuni



Issiqlik manbaining temperaturasi sovutgichning temperaturasiga tenglashganda issiqlikning o'tishi va demak, ish bajarilish jarayoni to'xtaydi. Xamma issiqlikning olish uchun sovtgichni absolyut nolgacha sovutish kerak, lekin bu mumkin emas. Binobarin, issiqlik manbaining xamma issiqlik zapasini olish mumkin emas xamda manbadan olingan issiqlikning xammasini ishga aylantirish xam mumkin emas.

Shularni inobatga olib, Uilyam Tomson (Kelvin) o'z posto'latini quyidagicha ta'rifladi.

Birdan-bir natijasi issiqlikni isitgichdan olib va uni to'laligicha ishga aylantira oladigan jarayon (mashina) bo'lishi mumkin emas.

Agar issiqlik to'lik ishga aylanganda edi – 2 tur abadiy (dvigatel) xarakatlanuvchi qurilma yaratish mumkin bo'lar edi.

Ikkinchi qonunning yana bir posto'lati (ta'rifi) xuddi shu masala xaqida.

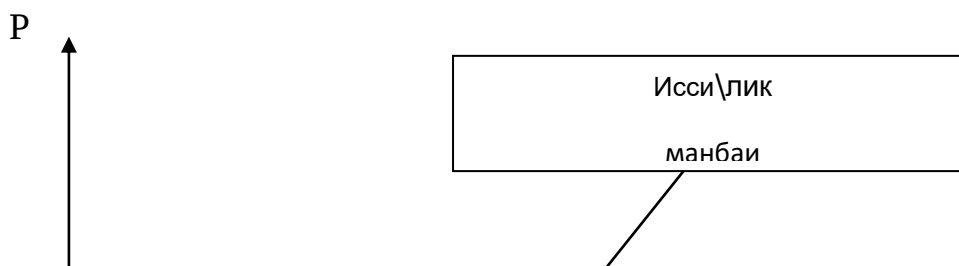
V. Ostvald ta'biricha, ikkinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas.

Ishni issiqlikga, issiqlikni ishga aylanishida xam tabiatdagi asimmetriyalik (bir tomonlamalik) ni ko'ramiz. Ya'ni ish to'lik issiqlikga aylanadi (masalan: ishqalanganda), lekin issiqlik to'la ishga aylanmasligi bilan biz tanishdik.

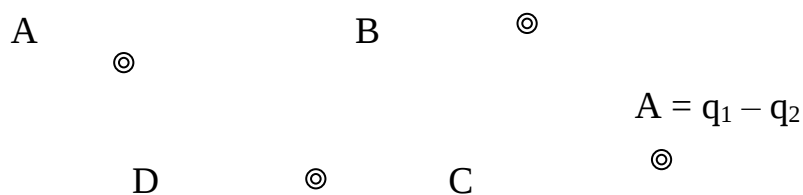
Ish issiqlikga aylanganda, jarayon faqatgina bir jism-issiqlik qabul qiluvchi jismning termodinamik xolati o'zgarishi bilan chegaralanadi (ishqalanish bilan isitilganda). Issiqlik ishga aylanganda, issiqlik manbasining sovishi bilan bir qatorda, albatda, yana kamida bir yoki bir necha jismlarning termodinamik xolati o'zgaradi (masalan sovitgichning) Termodinamikada ishchi jismning yoki bu jarayonga jalb etilgan boshqa jismlar termodinamik xolatining o'zgarishi kompensastiya deyiladi. Ikkinchi qonunning yana bir posto'latiga binoan kompensastiyasiz issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.

Franstuz olimi S. Karno (1824) o'zining stiklida issiqlik faqat kompensastiya mavjud bo'lgandagina ishga aylanishi mumkinligini ko'rsatdi.

Bu stiklni chizmada ko'ramiz. Bunda ishchi jism sifatida ideal gaz olingan. U issiqlik manbaidan olingan issiqlik xisobiga ishlaydi va bunda jarayon stiklik ya'ni aylanmadir. Bu stikl ketma-ket boradigan to'rt qaytar jarayonlardan iborat.



oo



V1 V4 V2 V3

V

1)Gazning izotermik kengayishi (AV izotermasi) 1mol ideal gaz manbaidan issiqlik olib T_1 temperaturada V_1 dan V_2 gacha AV izoterma bo'ylab qaytar tarzda kengaysin;

sistema bajargan ish.

$A_1 = RT_1 \ln V_2/V_1$ ga teng.

Bu ish miqdori AV V_1 V_2 yuzasiga teng bo'ladi.

2) Gazning adiabatik kengayib, sovishi (VS) adiabatasi V nuqtadagi gazni adiabatik kengaytiramiz va bunda sistema ichki energiya xisobiga ish bajaradi.

$$A_2 = -\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$$

Bu ish miqdori VS V_3 V_2 yuza bilan belgilanadi.

3) Gazning izotermik siqilishi (CD izotermasi) S nuqtadagi T_2 temperaturadagi gazni izotermik siqilganda, sistema ustida bajarilgan ish;

$$-A_3 = RT_3 \ln V_3 / V_4$$

Bunda ish DS $V_3 V_4$.yuzasiga teng bo'ladi.

4)Gazning adiabatik siqilishi – (DA adiabatasi). Bunda ideal gaz V_4 dan dastlabki xajm V_1 gacha DA bo'ylab adiabatik siqilganda bajarilgan ish

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

Bunda ish ADV₁ V_4 yuzasiga teng. Agar isitgichdan olingan issiqlik q_1 ga, sovitishga berilgan issiqlik q_2 ga teng 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;

$$A = q_1 - q_2 = A_1 + A_3 = RT_1 \ln V_2/V_1 - RT_2 \ln V_3/V_4$$

$V_2/V_1 = V_3/V_4$ ligidan tenglama qo'ysak.

$$A + q_1 - q_2 + R(T_1 - T_2) \ln V_2/V_1$$

Bu ish AVSD yuzaga teng bo'ladi. Bu tenglamani $q_1 = RT_1 \ln V_1/V_2$

ga bo'lsak

$$(q_1 - q_2) / q_1 = (T_1 - T_2) / T_1$$

$$q_1 - q_2 = A$$

bo'lganligidan foydali ish koefhistenti (F.I.K.) quyidagicha bo'ladi.

$$\eta = (q_1 - q_2) / q_1 = (T_1 - T_2) / T_1$$

Demak, issiqlik mashinasining fodali ish koefhistienti issiqlik va sovutgichning temperaturalari ayirmasiga borliq bo'lib, jism qanday materialdan tashqil topganiga, uning tabiatiga borliq emas.

Karno stiklining taxlilida axamiyati juda katta bo'lgan bir narsaga ya'ni sovutgichning moxiyatini nazarda tutish kerak. Boshqacha qilib aytganda stikl mobaynida foydali ish olish uchun tabiatga ma'lum “soliq” to'lash kerak – bir qism issiqlik albatta sovutgichga berilishi kerak. Tabiatning assimterikligi: ishni

issiqlikka aylantirishda bu “soliq” talab qilinmaydi.(masalan ishqalanishda xamma ish to’liqligicha issiqlikka aylanadi).

Entropiya. Uni turli jarayonlarda o’zgarishi.

Yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin;

$$(q_1 - q_2)/q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \quad 1 - q_2/q_1 = 1 - T_2/T_1$$

$$q_2/T_2 = q_1/T_1 \quad q_1/T_1 - q_2/T_2 = 0$$

Olingan yoki berilgan issiqlikning shu issiqlik manbai temperaturasi ga nisbati keltirilgan issiqlik deyiladi.

Bir necha kichik stikllardan iborat deb

$$\sum \delta Q/T = 0 \quad \text{yoki} \quad \oint \delta Q/T = 0$$

Matematikadan bilamizki, agar yopiq kontur bo’yicha olingan integral nolga teng bo’lsa, shunday bir funktsiya borki, uning to’la differensialni integral ostidagi ifodaga teng bo’ladi. Bu funktsiya S bilan ifodalanib, uni Klauzius entropiya deb ataladi.

$$\text{Uning to’la differensialini} \quad dS = \delta Q/T \quad \text{bo’ladi.}$$

Entropiya xam, xuddi sistemaning ichki energiyasi sistemaning xolati funktsiya bo’lib, yani to’liq funktsiya bo’lib, uning o’zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi xolatlariga bog’liq; jarayon boradigan yo’liga bog’liq emas. Sistemaning 1 –xolatidan 2 –xolatiga o’tganda entropiyaning o’zgarishi

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int dQ/T$$

Entropiya – ekstensiv kattalik, ya’ni sistemadagi modda miqdoriga bog’liq. Entropiyaning bu xossasini yuqoridagi tenglamani boshqacha yozib ko’rish mumkin.

$$dQ = TdS$$

Tenglamani chap tomonidagi kattalik (Q) energiya o’lchamiga ega, demak TdS ko’paytma xam energiya o’lchamiga ega. Biz bilamizki, xar qanday energiya intensiv va ekstensiv omillar (faktorlar) ko’paytmasidan iborat, bundan T intensiv omil bo’lganidan dS ekstensiv omilligi kelib chiqadi.

Entropiya additivlik qonuniga bo’ysinadi, ya’ni muvozanat xolatdagi sistemaning entropiyasi uning aloxida bo’laklarining entropiyalari yigindisiga teng. Murakkab jarayonda entropiyaning o’zgarishi jarayonining aloxida – aloxida bosqichlaridagi o’zgarishlari yigindisiga teng.

Shuning bilan birga, yuqoridagi tenglamalari (tenglik ishorali) qaytar jarayonlar uchun to'g'ri bo'lib, qaytmas jarayonlar uchun ular ko'rinishi quyidagicha bo'ladi.

$$dS > \delta Q_{\text{qaytmas}} / T \quad \text{yoki} \quad T dS > \delta Q_{\text{q-mas}}$$

$$\Delta S > 0 \quad \text{va} \quad dS > 0$$

$$\Delta S > Q_{\text{q-mas}} / T \quad \text{va} \quad T \Delta S > Q_{\text{q-mas}}$$

qaytmas va qaytar jarayonlar uchun qo'shma ifoda quyidagicha,

$$dS \geq \delta Q / T \quad \text{va} \quad T dS \geq \delta Q_{\text{q-mas}}$$

Bu ifodani 1 -qonun analitik tenglamasiga qo'yib, birinchi va ikkinchi qonunlarining qo'shma ifodasini yozamiz.

$$T dS \geq dU + \delta A$$

Qaytmas jarayonlar uchun keltirilgan ifodalarda entropiya o'zgarishi issiqlik bilan tengsizlik orqali bo'lgan. Shuning uchun bu jarayonlarda entropiyani o'zgarishini hisoblash mumkin emas. Shu bilan birgalikda qaytar va qaytmas jarayonlarda entropiya o'zgarishi bir xil, chunki entropiya xolat funktsiyasidir. Binobarin, real qaytmas jarayonlarda entropiya o'zgarishini hisoblash uchun bu jarayonni (xayolan) qaytar bosqichlarga bo'lib, bu bosqichlar uchun entropiyaning o'zgarishini qaytar jarayonlar tenglamalaridan foydalanib hisoblash kerak.

Xamma bosqichlar uchun entropiya o'zgarishlarini yirindisi aniqlanib, qaytmas jarayondagi entropiya o'zgarishini topiladi.

Xar xil jarayonlar uchun entropiya o'zgarishini hisoblaymiz.

1. Izotermik jarayonlar uchun (suyuqlanish, qaynash, muzlash va x.k.) Bu jarayonni fikran qaytar o'tkazamiz va yuqorida keltirilgan tenglama orqali entropiya o'zgarishini aniqlaymiz.

$$\Delta S = \Delta H_{f.o.} / T$$

Bu erda $\Delta H_{f.o.}$ — faza o'tishidagi issiqlik; T faza o'tish absolyut temperaturasi; bosim va xajm o'zgarmas xollar uchun.

$$\Delta S = \Delta U / T (R = \text{const}); \quad \Delta S = \Delta U / T (V = \text{const})$$

2. Biror jism (sistema)ni T_1 dan T_2 temperaturagacha xajm o'zgarmas sharoitda isitilganda ($V = \text{const}$). Bunda (yo'l ma'lum bo'lganligidan) jarayon

issiqligi xolati funktsiyasi xususiyatiga ega bo'ladi va jarayon yo'liga bog'liq bo'lmaydi. Ilgari keltirilgan tenglamadan foydalanib

$$dQ_v = dU = nC_v dT$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} (C_v dT) / T$$

Agar $S_v = \text{const}$ deb qabul qilinsa

$$\Delta S = nC_v \ln T_2/T_1 \text{ bo'ladi.}$$

3. Biror jismni o'zgarmas bosimda isitilganda

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT / T; \quad C_p = \text{const}, \quad \Delta S = nC_p \ln T_2/T_1$$

4. Ideal gaz uchun xar xil jarayonlar uchun quyidagicha ifodalarni keltirib chiqarish mumkin. Izotermik jarayonda xajm yoki bosim o'zgarishidagi entropiya o'zgarishini quyidagi tenglamadan topish mumkin.

$$\Delta S = nR \ln V_2 / V_1 = nR \ln P_1 / P_2$$

bu erda V_1, P_1 lar dastlabki va V_2, P_2 lar keyingi xajm va bosimlar. Ikki ideal gazlarning o'zaro diffuziyasida entropiya o'zgarishini xisoblaymiz. Misol uchun 1 va 2 gaz biror xajmda teshigi bor to'siq orqali ajralgan bo'lsin. Agar boshida to'siq bir tomonida n_1 mol V_1 xajmdagi 1-gaz va boshqa tomonda n_2 mol V_2 xajmdagi 2-gaz bo'lib (ularning bosim va temperaturasi bir xil), bir qancha vaqtdan so'ng teshik orqali gazlar aralashib, to'siqning ikkala tomonida bir jinsli gazlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bunda $n_1 + n_2$ mol gazlar xajmi ($V_1 + V_2$) ega bo'ladi. Diffuziyasidagi entropiya o'zgarishini xisoblash uchun xar bir gazning izotermik kengayishidagi (V_1 yoki V_2 dan $V_1 + V_2$ xajmgacha) entropiya o'zgarishini xisoblash lozim.

Yuqoridagilarni nazarda tutib

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln V_1 + V_2 / V_1; \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln V_1 + V_2 / V_2;$$

Ikkala gaz uchun (umuman sistema uchun)

$$\Delta S_{\text{sum}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R(n_1 \ln V_1 + V_2 / V_1 + n_2 \ln V_1 + V_2 / V_2;)$$

Gazlarning molyar qismlarini N_1 va N_2 bilan belgilansa

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2) = V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$N_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = V_2 / (V_1 + V_2)$$

Bu ifodani yuqoridagi tenglamalarga qo'yib 1 mol gazlar aralashmasi uchun entropiya o'zgarishini topish mumkin.

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$$

Yuqorida keltirilgan tenglama va ifodalardan quyidagi xulosalarni qilish mumkin. O'z – o'zidan boruvchi real, qaytmas jarayonlar entropiya ortishi bilan borar ekan (sistema isiganida, xajm ortganda, bosimi kamayganda gazlar diffuziyasida va x.k.).

Demak entropiya qiymati ortish bilan boradigan jarayonlar o'z – o'zidan boradi va sistema muvozanat xolatiga yaqinlasha boradi. Entropiya qiymati shu shart – sharoit uchun maksimal qiymatga etganda, muvozanat qaror topadi. Binobarin, izolirlangan sistemada termodinamika muvozanat shartini quyidagicha yozish mumkin.

$$dS = 0 \quad d^2S < 0$$

Shunday qilib, izolirlangan sistemalarda entropiya jarayonning borish - bormasligini, yo'nalishini va muvozanat shartlarini belgilovchi mezondir.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

O'z – o'zidan boruvchi jarayonlar deb (musbat) tashqaridan energiya talab qilmasdan boradigan jarayonlarga aytiladi.

/aytar (termodinamik) jarayon nixoyasida sistema xam, tashxi muxim xam dastlabki xolatiga qaytishi kerak.

Abadiy dvigatel –tashqaridan energiya olmasdan to'xtovsiz ishlashi lozim bo'lgan qurilma.

Enropiya -- xolat funkstiyasi bo'lib, izolirlangan sistemalarda beradigan jarayonlar uchun o'z – o'zidan borish – bormaslik mezoni bo'lib xizmat qilishi mumkin.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Termodinamika 2 – qonuni xal qilgan masalalar.
2. /aytar va qaytmas jarayonlar.
3. Termodinamik qaytar jarayonga misol sifatida ideal gazning izotermik kengayib – siqilish jarayonini izoxlang.

4. Jarayonlarni qaytar bo'lish shartlari.
5. Termodinamika 2 -- qonunini ta'riflari.
6. Karno stiklini izoxlang.
7. Izotermik jarayonlarda (qaynash, kristallanish) entropiyaning

o'zgarishi nimaga teng?

8. Birinchi va ikkinchi qonun qo'shma ifodasini keltiring.

9. Qaytar va qaytmas jarayonlarda entropiyani o'zgarishi.

10. Entropiya - izolirlangan sistemalarda jarayonlarni o'z-o'zidan borish – bormasligi, yo'nalishini va muvozanatini belgilovchi mezon ekanligini izoxlang.

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O'zbekiston”, 2000., 99-116 betlar.
2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 85-96 betlar.
3. Fizik kimyo fanidan amaliy mash=ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 31-34 betlar.

Ma'ruza №4.

TERMODINAMIK POTENÇIALLAR. GIBBS–GELMGOLII TENGLAMASI.

REJA:

1. Izolirlanmagan sistemalarda mezonlar. Gibbs va Gelmgolst energiyalari.

2.Xarakteristik funkstiyalar.

3.Gibbs-Gelmgolst tenglamasi.

Izolirlangan sistemalarda entropiya ortib borishi va muvozanat xolatida maksimal qiymatlarga ega bo'lishi mumkin. Shuning uchun xam bunday sistemalarda jarayonlarni yo'nalishi xaqida muloxaza qilishda entropiya va uning o'zgarishi mezon sifatida qo'llanilishi mumkin. Ammo amaliyotda ko'pincha jarayonlar izolirlanmagan sistemalarda amalga oshiriladi. Deyarli xamma sanoatdagi ishlab chiqarish qurilma – uskunalar xarakati issiqlik almashinuv, xajm o'zgarishi bilan borliq. Bu jarayonlarga entropiyani mezon sifatida qo'llash xatoliklarga olib keladi. Chunonchi, Klauzius, termodinamika taraqiyotiga ulkan xissa qo'shgan zabardast olim, o'zining “olamni issiqlik xaloqati” maqolasida shu xatolikka yo'l qo'ygan. Uning fikricha, tabiatda borayotgan jamiki jarayonlar o'z – o'zidan borganligi natijasida olam entropiyasi ortib boradi. (Axir tepadan pastga suv oqqanda, issiq toshdan issiqlik sovuq buloq suviga o'tganda va shunga o'xshash jarayonlarda entropiya ortadi-ku).U: “Entropiya ortishi issiqlik bilan to'rtidan-to'rti bo'langanligidan olam isib boradi va ma'lum bir vaqtga kelib odamzod katta miqdordagi issiqlikdan xalokatga uchraydi”,- deydi.

Bu muloxazaning xatosi – Er sharini izolirlangan sistema deb qarashdir. Er shari koinot bilan issiqlik xam, modda xam almashinib turadi. Demak uni izolirlangan sistema deb qarash xato.

Izolirlanmagan sistemalarda turgan temperaturada boradigan jarayonlarda mezon vazifasini ma'lum izotermik potentsiallar bajaradi. Bular Gibbs (G) va Gelmgolst (F)energiyalaridir. Bularni xar xil adabiyotlarda uchraydigan yana boshqa nomlari xam bor. Gibbs energiyasi izobarik – izotermik potentsial, termodinamik potentsial yoki qisqacha izobarik potentsial deb xam nomlanadi. Shuningdek Gelmgolst energiyasi izoxorik – izotermik potentsial yoki izoxorik potentsial, erkin energiya deb nomlanadi. Izotermik potentsiallar xolat ya'ni to'la funkstiyalardir.

Kimyoviy texnologiyada ko'pgina jarayonlar o'zgarmas bosim va temperaturada olib boriladi ($P=\text{const}$, $T=\text{const}$,) masalan ochiq jixozlarda olib borilayotgan bo'lsa; yoki o'zgarmas xajm va temperaturada olib boriladi ($V=\text{const}$, $T=\text{const}$)—masalan yopiq jixozlarda, jumladan, avtoklavlarda olib borilayotgan bo'lsa;

Bu jarayonlarning borish – bormaslik shartini, yo'nalishini va muvozanat shartlarini Gibbs va Gelgolst energiyalarining o'zgarishi belgilaydi.

Gelmgolst energiyasi.

Izoxorik-izotermik jarayonlarga I va II qonunning umumlashgan tenglamasini qo'llaymiz.

$$TdS \geq dU + \delta A \text{ yoki}$$

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

Bu ifodani $T = \text{const}$ xolda integrallab sistema 1-xolatdan 2- xolatga o'tishidagi bu funkstiyalar o'zgarishini aniqlash mumkin.

$$\int_1^2 \delta A \leq T \int_1^2 ds - \int_1^2 du$$

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

$$\text{yoki } A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Agar $F = U - TS$ deb qabul qilsak:

$$A \leq F_1 - F_2 = -\Delta F \text{ bo'ladi.}$$

F-erkin (Gelmgolst) energiya. Binobarin, izoxorik – izotermik jarayonda bajarilgan ish Gelmgolst energiyasini kamayishiga teng yoki undan kichik bo'ladi.

Agar jarayon qaytar bo'lsa, maksimal ish $-A_{\text{max}}$ bajariladi va u Gelmgolst energiyasining kamayishiga teng bo'ladi.

$$A_{\text{max}} = -\Delta F$$

Jarayon qaytmas bo'lsa, bajarilgan ish Gelmgolst energiyasi kamayishidan kam bo'ladi.

$$A < -\Delta F$$

Yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = F + S$$

Bundan sistemasining ichki energiyasi ikki qismdan – erkin energiya F va bo'rlangan energiya TS dan iborat deb qarash mumkin. Bu erda erkin energiya ichki energiyaning ishga aylana oladigan qismi va TS ishga aylana olmaydigan qismidir. (funkstiyaning “erkin energiya” nomining kelib chiqishi shundan bo'lsa kerak).

Agar sistemaga tashqaridan bosim ta'sir etayotgan bo'lsa:

$$\delta A = PdV$$

Umumlashgan tenglamaga bu ifodani qo'ysak

$$TdS > dU + pdV$$

Undan $dU \leq TdS - pdV$ bo'lib, boshqa tomondan

$F = U - TS$ ligini eslab uni differensiallasak $dF \leq dU - SdT - TdS$

Bu tenglamaga yuqoridagi ($dU \leq TdS - pdV$) ifodani qo'ysak

$$dF \leq -SdT - pdV \text{ bo'ladi.}$$

Agar faqat qaytar jarayon uchun yozadigan bo'lsak

$$dF = -SdT - pdV$$

izotermik-izoxorik sharoitda $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, demak $dT = 0$, $dV = 0$, bo'lganligidan $dF = 0$.

Qaytmas izoxorik-izotermik jarayon uchun yozadigan bo'lsak

$$\delta F < -SdT - pdV \text{ dan } dF < 0$$

Umuman qaytar va qaytmas jarayonlar uchun yozadigan bo'lsak

$$dF \leq 0$$

Demak turfun temperatura va turfun xajmda o'z-o'zicha boradigan jarayonlar Gelmgolst energiyasi kamayishi yo'nalishida boradi va bu energiyaning qiymati minimumga etganda muvozanat qaror topadi. Binobarin muvozanat shartining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi.

$$dF = 0 \quad d^2F = 0$$

Gibbs energiyasi.

Jarayonlarda bajarilgan ish umuman olganda mexanik kengayishi ishi va foydali ish yifindisidan iborat bo'ladi.

$$\delta A = \delta A^1 + pdV \quad \text{bu erda } A^1 - \text{foydali ish}$$

Bu ifodaning yuqoridagi tenglamalarga qo'ysak quyidagi ifodani xosil qilamiz.

$$\delta A^1 \leq TdS - dU - pdV$$

Bu tenglamani integrallansa;

$$A^1 \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1)$$

yoki

$$A^1 \leq (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2)$$

Agar $U-TS+pV=G$ deb belgilasak, yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishga keladi.

$$A^1 \leq -\Delta G$$

qaytar jarayon uchun

$$A^1_{\max} = -\Delta G$$

qaytmas jarayon uchun.

$$A^1 < -\Delta G$$

Yuqoridagi keltirilgan tenglamalardan quyidagini xosil qilish mumkin. $G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$, Bundan $H = G + TS$ xosil qilamiz. Gibbs energiyasi sistema energiya saqlanmasining izobarik-izotermik jarayonlarda ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi ekan. Agarda $(G = U - TS + pV)$ ni differensiallasak $dG = dU - TdS + pdV + Vdp$ ni xosil qilamiz. Bu tenglamaga $dU \leq SdT - pdV$ ni qo'ysak $dG \leq -SdT + Vdp$ ni xosil qilamiz. Agarda bu tenglamani aloxida qaytar jarayon uchun $dG = -SdT + Vdp$ va qaytmas jarayonlar uchun yozsak

$$dG < -SdT + Vdp$$

Jarayon turfun bosim va turfun temperaturada borishini inobatga olsak

$$dG_{p,T} \leq 0$$

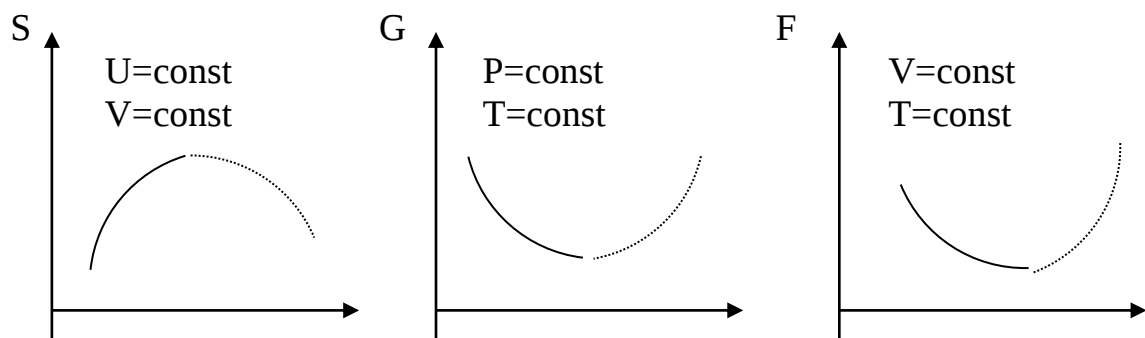
Demak o'z-o'zidan boruvchi qaytmas jarayonlarda Gibbs va Gelmgolst energiyalari kamayishi kuzatiladi. Muvozanat xolatida sistema minimum Gibbs (Gelmgolst) energiyasiga ega bo'ladi. Ya'ni

$$dG_{p,T} = 0 \quad \text{va} \quad dF_{V,T} = 0$$

Yuqoridagi ifodalardan Gibbs energiyasi (izobarik-izotermik jarayonlarda) va Gelmgolst energiyasi (izoxorik-izotermik jarayonlarda) jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat shartlarini belgilovchi mezon bo'lib xizmat qilar ekan.

Qaytar jarayonlarda bu energiyalar qiymati o'zgarmas bo'ladi. Biz shu paytgacha termodinamikaning 2-qonuni taqdim etgan 3 mezon bilan tanishdik (S, G, F) bilan. Shularni mohiyatini yanada yaqinroq bilish uchun ularni jarayonlar mobaynida o'zgarishini chizma (diagramma) xolatida ko'raylik.

Bu diagrammalarning abtissa o'qlariga jarayon yo'li (borishi) qo'yilgan (bunda jarayon borishi bilan o'zgaradigan va uni aniqlab borish mumkin bo'lgan biror kattalik nazarda tutilmoqda- masalan, kimyoviy reakstiyada ishtirok qiluvchi biror reagent konstentrastiyasi bo'lishi mumkin). Ordinata o'qlarida entropiya, Gibbs va Gelmgolst energiya qiymatlari qo'yilgan.



(a) → jarayon borishi. (b) → jarayon borishi. (v) jarayon borishi.

Bu chizmada entropiya (a), Gibbs (b) va Gelmgolst (v) energiyalarini jarayon mobaynida o'zgarishi ifodalangan. Bu erda

AV - o'z-o'zidan boruvchi qaytmas jarayon.

VS - o'z-o'zidan bormaydigan qaytmas jarayon.

V - muvozanat xolati.

Ko'rinib turibdiki (chizmadan) sistemaning muvozanat xolatida (V nuqtada) uchchala (S,G,F) funkstiyalar ekstremal qiymatlarga: entropiya maksimum, Gibbs va Gelmgolst energiyalari minimum qiymatlarga ega bo'ladi.

XARAKTERISTIK FUNKSIYALAR

O'zi yoki uning xosilasi orqali sistemaning termodinamik xossalarini (P,V,T,S va x.k.) ifodalash mumkin bo'lgan termodinamik funkstiyalar xarakteristik funkstiyalar deyiladi.

Masalan, Gibbs energiyasini bosim va temperatura funkstiyasini sifatida ko'rsak, ya'ni

$$G = f(P, T)$$

xuddi shuningdek Gelmgolst energiyasini temperatura va xajm funkstiyasi sifatida ifodalasak:

$$F = f(V, T)$$

G va F ning to'la differensialini xususiy xosilalar orqali ifodalash mumkin.

$$dG = (\delta G / \delta T)_p dT + (\delta G / \delta P)_T dp$$

$$dF = (\delta F / \delta T)_v dT + (\delta F / \delta V)_T dV$$

Bu tenglamalarni ilgari keltirilgan $dG \leq -SdT + Vdp$ va $dF \leq -SdT - pdV$ lar bilan taqqoslab quyidagilarni xosil qilish mumkin

$$(\delta G/\delta T)_p = -S \quad (\delta G/\delta P)_T = V$$

$$(\delta A/\delta T)_V = -S \quad (\delta F/\delta V)_T = -P$$

Shunday qilib, Gibbs energiyasidan bosim va temperatura bo'yicha olingan xususiy xosilalar va Gelmgolst energiyasidan xajm va temperatura bo'yicha olingan xususiy xosilalar S, V yoki P parametrlarga teng, ya'ni bu funkstiyalar xarakteristik funkstiyalardir.

GIBBS – GELMGOLST TENGLAMASI

Oxirgi ifodalardan kimyoviy termodinamika uchun muxim ahamiyat kasb etadigan tenglamalarni keltirib chiqarish mumkin. Gibbs, Gelmgolst energiyalarining o'zgarishi quyidagi tenglamalar orqali ifodalash mumkin.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (2)$$

Bulardan

$$(\delta \Delta G/\delta T)_p = -\Delta S \quad (\delta \Delta F/\delta V)_V = -\Delta S$$

Bu ifodalarni yuqoridagi (1) va (2) tenglamalarga qo'yib quyidagi ifodalarni xosil qilamiz.

$$\Delta G = \Delta H + T(\delta \Delta G/\delta T)_p$$

$$\Delta F = \Delta U + T(\delta \Delta F/\delta V)_V$$

Oxirgi ikki ifoda Gibbs va Gelmgolst tenglamalari deb ataladi. ΔG va ΔF kattaliklar kimyoviy reakstiyalarda (izotermik va qaytar o'tkazilganda) – masalan galvanik elementlarda maksimal ish mazmuniga egadir, Gibbs va Gelmgolst tenglamalardagi ikkinchi qo'shiluvchilar moxiyat jixatidan qaytar jarayon issiqliklarini bildiradi, chunki

$$-T(\delta \Delta G/\delta T)_p = T\Delta S = Q_{\text{kayt}};$$

$$-T(\delta \Delta F/\delta V)_V = T\Delta S = Q_{\text{kayt}}.$$

Gibbs va Gelmgolst tenglamalari yordamida elektrokimyoviy elementlarning tajribada aniqlangan EYuK lari orqali kimyoviy reakstiyalar issiqlik effektlarini, ΔS ni va boshqa termodinamik kattaliklarni aniqlash mumkin.

Misol. 298 K va bosim 0,1013 mPa da rombik va monoklinik oltingugurtning absolyut entropiyalari mos ravishda 31,88 va 32,55 Dj/(mol.K). Rombik va monoklinik oltingugurtlarning yonish issiqliklari xam mos ravishda –296,9 va –297,2 KDj/molga teng. Rombik oltingugurtni monoklinik oltingugurtga aylanish

jarayoni uchun standart Gibbs energiyasini o'zgarishi aniqlansin. Bu sharoitda Rombik oltingugurt monoklinik xolatga o'z-o'zidan o'ta oladimi?

Echish. $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ bo'yicha ΔG° ni topish uchun ΔH° va ΔS° ni xisoblash kerak. Xar xil modifikastiyali oltingugurt uchun yonish issiqliklarida qiymatlaridan foydalanib ularni topamiz

$$\Delta H^{\circ} = -296,9 - (-297,2) = 0,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\circ} = 32,55 - 31,88 = 0,67 \text{ J/(mol K)}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S^{\circ} = 0,3 - 298 \cdot 0,67 \cdot 10^{-3} = 0,3 - 0,2 = 0,1 \text{ kJ/mol}$$

Olingan natija $Sp \rightarrow Sm$ jarayon o'z-o'zidan bormasligini, ya'ni $\Delta G^{\circ} > 0$ ligi jarayonni o'z-o'zidan bormasligini ko'rsatayapti. Oddiy sharoitda rombik oltingugurt barqarordir.

Tayanch so'zlar va iboralar izoxi.

Gibbs va Gelmgolst energiyalari (yoki izobarik-izotermik va izoxorik-izotermik potentsiallar) xolat funkstiyalari bo'lib, izolirlanmagan sistemalarda boradigan jarayonlar uchun o'z-o'zidan borish-bormaslik mezonidir.

Erkin va bo'flangan energiyalar – ichki energiyaning ishga aylana oladigan va aylana olmaydigan qismlaridir.

Xarakteristik funkstiyalar deb o'zi yoki uning xosilasi orqali sistemaning termodinamik xossalarini ifodalash mumkin bo'lgan termodinamik funkstiyalarga aytiladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Izolirlanmagan sistemalarda turfun temperaturada boradigan jarayonlarda mezon vazifasini qanday ko'rsatkichlar bajaradi?
2. Erkin energiyaning xisoblash tenglamasini (qaytar va qaytmas jarayonlar uchun) keltiring.
3. Tanishgan 3 mezon xaqida fikringizni bildiring.
4. Xarakteristik funkstiyalar deb qanday funkstiyalarga aytiladi?
5. Gibbs-Gelmgolst tenglamasini keltirib chiqaring.
6. Gibbs-Gelmgolst tenglamasini ahamiyatini tushuntiring.
7. Klauziusning "Olamni issiqlik xarakati" nazariyasini sharxlang.
8. Gelmgolst energiyasini erkin energiya deb xam atalishini izoxlang.

9. Izobarik-izotermik, izoxorik-izotermik jarayonlarga misollar keltiring.
10. Uch mezon /S,G,F/ moxiyatini , ularni jarayonlar mobaynida o'zgarishi diagrammalari orqali tushuntiring.

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O'zbekiston”, 2000., 120-128 betlar
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 96-102 betlar.
- 3.Fizik kimyo fanidan amaliy mashg'ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 36-40 betlar.

Ma'ruza № 5.

KIMYOVIY POTENSIAL. ENTROPIYANI STATISTIK TABIATI. BOLIJMAN TENGLAMASI.

REJA:

1. Kimyoviy potentsial.
2. Entropiyaning statistik tabiati.
3. Entropiya va extimollik. Bolstman tenglamasi.

Shu paytgacha ko'rilgan jarayonlarda moddalar miqdori o'zgarishi xaqida so'z yuritilmagan edi. Ma'lumki, ko'pgina jarayonlar davomida sistema tarkibiy qismlarining mollar soni o'zgarib turadi. Masalan, gomogen kimyoviy reakstiyani olsak vaqt o'tgan sari dastlabki moddalar miqdori kamayib, reakstiya maxsulotlari ko'payib boradi.

Fazalar o'tishida (masalan qaynash, suyuqlanish jarayonlarida) modda bir fazadan ikkinchi fazaga o'tadi, binobarin bir fazadagi modda miqdori kamayib ikkinchi fazada ortib boradi. Demak, sistemadagi (yoki fazadagi) tarkibiy qismlar miqdorlari $n_1, n_2, n_3 \dots n_i$ o'zgaruvchan bo'lishi mumkin.

Modda miqdori o'zgarishi bilan boradigan jarayonlarda Gibbs energiyasini bosim va temperatura funkstiyasi bo'libgina qolmay modda miqdorining xam funkstiyasi bo'ladi.

$$G = f (T, p, n_1, n_2, n_3, \dots n_i)$$

Gibbs energiyasini xususiy xosilalar orqali to'liq differenstialini quyidagicha yozish mumkin.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_i} dn_1 +$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_j} dn_2 + \dots$$

bu erda n_j - bir modddan boshqa moddalar miqdori o'zgarmas.

/uyidagi nisbatni belgilasak

$$(\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} = \mu_i$$

Bu erda μ_i – i komponentning (moddaning) kimyoviy potenstiali

Amerikalik olim Dj. Gibbs tomonidan kiritilgan bu termodinamik funktsiya-termodinamik sistemadagi muvozanatlarni o'rganishda muxim ahamiyat kasb etadi.

Yuqoridagi tenglamadan foydalanib kimyoviy potenstialga ta'rif berish mumkin. Demak i-moddaning (tarkibiy qismning) kimyoviy potenstiali boshqa moddalar miqdori, bosim va temperatura o'zgarmas bo'lganda Gibbs energiyasidan i-modda (massasi) miqdori bo'yicha olingan xususiy xosilaga teng. Yoki, boshqacha qilib aytganda katta xajmdagi sistemaga, o'zgarmas bosim va temperaturada, 1 mol i –komponentdan qo'shilganda Gibbs energiyasining ortganiga teng. “Katta xajmdagi sistema” tushunchasi – 1 mol modda qo'shilganda sistemani tarkibi amaliy jixatdan o'zgarmaydi – deb qaraladi. Toza modda kimyoviy potenstiali 1 mol shu moddaning Gibbs energiyasiga teng. $\mu_i = G_i$ chunki shu modddan 1 mol qo'shilganda sistemaning Gibbs energiyasi 1 mol moddaning Gibbs energiyasiga ortadi.

Bosim va temperatura o'zgarmas bo'lgan sharoitda yuqoridagi tenglamadagi birinchi va ikkinchi qo'shiluvchi nolga aylanadi, chunki

$$dT = 0 \text{ va } dp = 0$$

Bunda yuqoridagi tenglamani boshqa ko'rinishda (kimyoviy potenstial belgisini kiritib) yozamiz.

$$dG_{P,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \dots \text{ yoki } dG_{P,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{P,T}$$

Ilgari keltirilgan $dG_{P,T} \leq 0$ ifodadan foydalanib $(\sum \mu_i dn_i)_{P,T} \leq 0$ xolda yozish mumkin.

Muvozanatdagi sistema uchun $(\sum \mu_i dn_i)_{P,T} = 0$ xolda to'g'ri bo'ladi.

Bu so'ngi ifoda bosim va temperatura o'zgarmas bo'lib, tarkibi o'zgarib turadigan sistemalar uchun muvozanatning umumiy sharti bo'lib xisoblanadi.

Ideal va real gazlar kimyoviy potenstiallari

Gazlarning xar qanday muvozanat xossalarini kimyoviy potenstial orqali ifodalash mumkin. Bunda kimyoviy potenstialning bosim va temperatura bilan bogʻliqligi maʼlum boʻlishi kerak.

Agarda jarayon oʻzgarmas temperaturada olib borilsa, ilgari keltirilgan ($dG = -SdT + Vdp$) tenglama quyidagi koʻrinishda boʻladi:

$$dG = Vdp$$

1 mol modda uchun $\mu_i = G_i$ ekanligini inobatga olib $d\mu = Vdp$ ni xosil qilamiz. Uni integrallasak. $\mu = S + Vdp$ ni xosil qilamiz

Bu erda V – 1 mol toza modda xajmi.

S – integrallash doimiyligi, bosimga bogʻliq emas (temperaturaga bogʻliq) chunki

$$R = \text{const} \quad Vdp = 0; \mu = c$$

Kimyoviy potenstial μ temperaturaga bogʻliq, demak S ham bogʻliq. Tenglamani ($\mu = S + Vdp$) echish uchun moddaning bosim va xajmi orasidagi bogʻlanishni (oʻzgarmas temperaturada) bilish lozim. V ni oʻrniga 1 mol ideal gazning xolat tenglamasidagi ifodani (RT/p) qoʻysak.

$$d\mu = RTd\ln P$$

$$\mu = \mu^* + RT\ln P$$

μ^* - integrallash doimiy va standart kimyoviy potenstial deyilib μ^0 bilan ifodalanadi.

Maʼlumotnomalarda xamma standart termodinamik kattaliklar $T^0 = 298 \text{ K}$ va $P^0 = 1 \text{ atm}$ uchun xisoblangan; $R = 1 \text{ atm}$ ni tenglamaga qoʻyib $\mu = \mu^*$ ni xosil qilamiz.

$$\mu = \mu^0 + RT\ln P$$

SI sistemasidagi $P^0 = 0,1013 \text{ Mpa}$ teng boʻlganidan, $\mu^0 = \mu^* + RT\ln P^0$ boʻladi. Yuqoridagi ikki tenglamani bir-biridan ayirib $\mu = \mu^0 + RT\ln(r/r^0)$ ni xosil qilamiz.

$R/R^0 = \bar{P}$ deb belgilab, quyidagicha tenglama vujudga keladi

$$\mu = \mu^0 + RT\ln \bar{r}$$

$\mu^0 + r^0 = 0,1013 \text{ MPa}$ bo'lgandagi standart kimyoviy potentsiali R-nisbiy bosim (o'lchovsiz kattalik).

Agarda bosim atmosferalarda o'lchansa $R^0=1 \text{ atm}$ va $R=\bar{R}$ ga bo'ladi. Moddaning bosimi R_1 dan R_2 gacha o'zgarganda

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \bar{R}_2 / \bar{R}_1 = RT \ln R_2 / R_1$$

bu erda $\bar{P}_i = P_i / P_i^0$ – gazning nisbiy parstial bosimi va $P_i = 0,1013 \text{ Mpa}$ – i gazning standart bosimi ifodalangan o'lchov birliklaridagi parstial bosimi (MPa).

Real gazlar ideal gaz qonunlaridan chetlanadi. Shuning uchun bu gazlar uchun T. Lyuis bosim o'rniga (yuqoridagi tenglamalarga) yangi o'zgaruvchi kattalik-uchuvchanlik (fugitivlik) ni kirgazishni taklif etadi. Ya'ni

$$d\mu = RT d \ln f \quad \mu = \mu^* + RT \ln f$$

Shunday qilib, real gaz uchun kimyoviy potentsial qiymatini topish uchun ideal gazning kimyoviy potentsial tenglamasiga qo'yilishi kerak bo'lgan kattalikka uchuvchanlik deb ataladi.

Real gaz uchuvchanligi o'zgarganda uning kimyoviy potentsialini o'zgarishini qo'yidagi tenglamadan topish mumkin.

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln (f_2 / f_1)$$

Real gazning uchuvchanligini bosimiga nisbatiga uchuvchanlik koeffisienti deyiladi, ya'ni

$$\gamma = f / P \text{ yoki } f = \gamma P$$

bosim qanday o'lchamda o'lchansa uchuvchanlik xam shu o'lchamda o'lchanadi. Uchuvchanlik koeffisienti o'lchamsiz kattalikdir.

Past bosimlarda (0,5-1 Mpa) parstial uchuvchanlik amaliy jixatdan parstial bosimga teng. Bundan yuqori bosimlarda uchuvchanlikni ishlatish xatoni kamaytiradi.

Aktivlik va aktivlik koeffisienti. Noideal eritmalar (suyuq va qattiq) ideal eritmalar qonunlardan chetlanishlar kuzatiladi. Bu chetlanishlarni xisobga olish uchun G.Lyuis aktivlik degan kattalikni taklif etadi.

Ideal eritmadagi i-moddani kimyoviy potentsialini uning eritmadagi molyar qismi bilan bo'liqlik tenglamasi quyidagicha.

$$d\mu_i = RT d \ln N_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln N_i$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln N_{i,2}/N_{i,1}$$

bu erda

μ_i^* —toza i modda kimyoviy potentsiali ($N_i=1$), va modda tabiati, bosim va temperaturaga bogʻliq.

$\mu_{i,2}$ va $\mu_{i,1}$ - ikkinchi va birinchi xollatlardagi qiymatlari

Noideal eritmada i modda kimyoviy potentsialini hisoblash molyar qism oʻrniga a_i - i – komponentning aktivligi qoʻyiladi.

$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

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

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln (a_{i,1}/a_{i,2})$$

Noideal eritmada komponentning kimyoviy potentsialini haqiqiy qiymatini aniqlash uchun ideal eritmalarida komponentning kimyoviy potentsiali ifodasi oʻrniga qoʻyish lozim boʻlgan kattalikka aktivlik deyiladi.

Aktivlikni konsentratsiyasiga nisbati aktivlik koeffitsienti deyiladi.

$$a_N = \gamma_N N$$

$$a_m = \gamma_m m$$

$$a_c = \gamma_c C$$

Bu erda N,m,c - erigan moddaning molyar qism, molyallik va molyarlikda ifodalangan konsentratsiyalari $\gamma_N, \gamma_m, \gamma_c$ – aktivlik koeffitsientlari.

Entropiyaning statistik tabiati

Asosiy termodinamik parametrlar – temperatura, bosim statistik tabiatga ega, yaʼni ular koʻpsonli zarrachalardan iborat sistemalariga tegishli xususiyatlardir. Gazlarning temperaturasi uni tashqil etuvchi molekulalarining oʻrtacha kinetik energiyasi bilan belgilanadi, gazning bosimi – koʻpsonli molekulalarning idish devorlariga urishlarining yirma effektidir. Gazning xajmi va zichligi temperatura va bosimga ega boʻlgan kattaliklarga yaʼni statistik tabiatga bogʻliq.

Xuddi shuningdek muxim termodinamik funktsiyalar entalpiya, entropiya, Gibbs va Gelmholtz energiyalari va boshqalar temperatura, bosim va xajmlarga yaʼni statistik kattaliklarga bogʻliq.

Termodinamikaning II - qonuniga binoan izolirlangan sistemada oʻz-oʻzidan boruvchi jarayonlar entropiya ortish bilan boradi. Entropiyaning bu xossasini statistik fizika asoschisi L.Boltsman izohlab, izolirlangan sistemalar entropiyasi

kam bo'lgan xolatdan extimolliги ko'proq bo'lgan xolatga o'tishiga xarakat qilishini va termodinamikaning ikkinchi qonuni katta aniqlik bilan faqat ko'psonli zarrachalardan (makrosistemalar) iborat sistemalarга tadbiq qilish muximligi ya'ni bu qonunning statistik xarakterini ochib beradi. Ma'lumki ko'psonli zarrachalardan iborat bo'lgan sistemalar extimollik nazariyasi orqali yaxshi taxlil qilinadi.

Entropiya va extimollik. Bolstman tenglamasi.

Xar qanday sistemani xolatini ikki usul bilan ta'riflash mumkin. Sistemaning temperatura, bosim, xajm va shu kabi o'lchanadigan xossalarini aniqlansa – bu moddaning makroxolatini xarakteristikasi bo'ladi yoki xar bir zarrachaning xossalarini ko'rsatib, ya'ni uning fazodagi xolatini, massasini yo'nalishi va tezligini keltirilsa – bu moddaning mikroxolatini xarakteristikasi bo'ladi.

Sistema xolatining termodinamik extimolliги W deb, ma'lum makroxolatini amalga oshirish uchun zarur bo'lgan mikroxolatlar sonini bildiradi, ya'ni termodinamik extimollik matematik extimollik emas va uning qiymati 1 dan katta bo'lishi mumkin ($W > 1$).

Yuqoridagi fikrlarni quyidagi misol orqali tushintirish mumkin. Biror sistemada 3ta bir xil molekula a,b,c lar bor. Idish 3 qicmga yacheykaga bo'lingan. Bu molekular xotik xarakatda va xoxlagan paytda biror yacheykani egallashi mumkin bo'lsin.

Molekulalarning yacheykalarda xar xil taqsimlanishining termodinamik extimolligini aniqlaymiz. Xamma molekular bir yacheykada joylashgan xolatda, $W=1$ ga teng bo'ladi.

Yacheyka sanofi	1	2	3
Mazkur makroxolatga mos keladigan mikroxolat	avs	-----	-----

Keyingi xolat - bir yacheykada 2 molekula, boshqasida 1 molekula va 3 yacheykada molekula bo'lmaydi. Bunda $W=3$

Yacheyka sanofi	1	2	3
Mazkur makroxolatga mos keladigan 3 mikroxolat	av	s	---

	as	v	---
	vs	v	---

Xar bir yacheykada bittadan molekula bo'ladigan xolatni ko'radigan bo'lsak, bunda $W=6$ ga teng bo'ladi, chunki 6 xil taqsimlanishini amalga oshirish mumkin.

Yacheyka sanofi	1	2	3
Mazkur makroxolatga mos keladigan 6 mikroxolat	a	v	s
	a	s	v
	v	s	a
	v	a	s
	s	v	a
	s	a	v

Molekulalarning oxirgi xolatda bir tekisda taqsimlanish extimolligi katta bo'ladi.

$$W_1=3! / 3!0!0! =1; W_2=3! / 2!1!0! =3; W_3=3! / 1!1!1! =6; (0! =1)$$

Umuman olganda termodinamik extimollik.

$$W=N! / N_1!N_2!...N_n!$$

Bu erda n-molekulalarinig umumiy soni $N_1, N_2, \dots, N_n$ yacheykalardagi molekular soni

L.Bolstman (1872) entropiya va termodinamik extimollik orasidagi matematik borlanishni berdi:

$$S= \ln W$$

bu erda k - Bolstman doimiysi, u $k=R/N_A$ ga teng R – gaz universal doimiyligi N_A –Avogadro soni.

Bolstman bu tenglamasi termodinamikaning 2 qonunidan kelib chiqadigan - qaytmas jarayonlarda entropiyani ortishi sistemani extimolligi kichik bo'lgan xolatda extimolligi katta bo'lgan xolatga o'tishini ko'rsatadi - degan fikrni tasdiqlaydi. Binobarin Bolstman tenglamasi 2- qonunni stasistik tabiatini yana bir bor tasdiqlaydi. Shu bilan birga Bolstman tenglamasi quyidagi entropiyaga quyidagicha statistik talqin berishga imkon beradi.

Entropiya sistemalarning tartibsizlik o'lchovidir. Darxaqiqat, yuqoridagi misolda ko'rdik-qanchalik shu makroxolatni amalga oshiruvchi mikroxolatlar ko'p bo'lsa, shuningdek entropiya katta bo'ladi. Muvozanat xolatda-sistema uchun extimolliги eng katta bo'lgan xolat-mikroxolatlar soni maksimal qiymatga ega bo'ladi va entropiya qiymati xam maksimal bo'ladi.

Shuning bilan birga, yuqoridagi fikr-muloxazalar izolirlangan sistemalar uchun to'g'ri bo'lib, aks xollarda entropiya kamayishi, o'zgarmay qolishi, ortishi mumkin. Bundan tashqari jarayonlari o'z-o'zidan borishi uchun hech qanday to'siq bo'lmasligi kerak.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Biror i-komponentning kimyoviy potentsiali deb katta xajmdagi sistemaga, o'zgarmas bosim va temperaturada 1 mol i-komponentdan qo'shilganda Gibbs energiyasining ortishiga aytiladi.

Real gazlar qonuniyatlarini chiqarishda molekulalarning xajmi, o'zaro ta'sirlanish kuchlarini hisobga olish lozim.

Uchuvchanlik (fugitivlik) – real gazlar uchun bosim o'rniga zarrachalar orasidagi tortishish kuchini hisobga olgan kattalik (Lyuis tomonidan kiritilgan) bo'lib, o'lchami bosimning o'lchami bilan bir xildir.

Statistik tabiatga ega bo'lgan xossa (parametr) ko'psonli zarachalardan iborat sistemalariga tegishli xossalardir.

Termodinamik extimollik (W) deb, malum makroxolatni amalga oshirish uchun zarur bo'lgan mikroxolatlar sonini bildiradi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Modda miqdori o'zgarishi bilan boradigan jarayon mobaynida Gibbs energiyasini o'zgarishi qanday bo'ladi?
2. Kimyoviy potentsial deb nimaga aytiladi?
3. Ideal gazlarning kimyoviy potentsiallari hisoblash tenglamasini keltiring.
4. Real gazlarda kimyoviy potentsial va uning o'zgarishi tenglamalarini keltiring va izoxlang.
5. Entropiyaning statistik tabiatini izoxlang.
6. Entropiya extimollik bilan qanday bog'liq?

Termodinamik extimollik matematik extimollikdan qanday farq qiladi? Termodinamik extimollikning o'zi nima?

- 7.”Entropiya—tartibsizlik o’lchovidir” degan tushunchani izoxlang.
8. Uchuvchanlik nima ?
9. Ideal va real eritmadagi moddalarning kimyoviy potentsialini xisoblash tenglamalarini keltiring va izoxlang.
10. Termodinamikaning 2-qonunini qo’llash chegaralari.

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O’zbekiston”, 2000., 129-135, 146-152 betlar.
2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 100-107, 133-135 betlar.

Ma'ruza №6.

KIMYOVIY MUVOZANAT. MUVOZANAT KONSTANTA IFODALARI. IZOTERMA, IZOBARA TENGLAMALARI.

REJA:

1. Kimyoviy muvozanat. Muvozanat konstantalari.
2. Kimyoviy reakstiyalarning izoterma tenglamasi.
3. Kimyoviy reakstiyalar izoxora va izobara tenglamalari.
4. Muvozanatni siljishi.

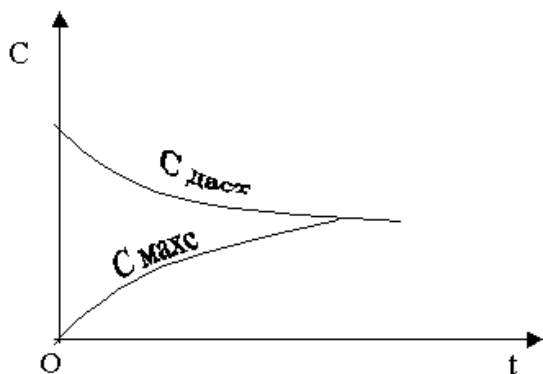
Ma'lumki, ko'pchilik kimyoviy reakstiyalar oxirigacha bormaydi, ya'ni olingan dastlabki moddalarni xammasi reakstiyaga kirishib, maxsulotlarni xosil qilmaydi. Bunda ma'lum bir vaqtga kelib, sistemada muvozanat xolati (kimyoviy muvozanat) qaror topadi va reakstion aralashmada dastlabki moddalar xam, maxsulotlar xam mavjud bo'ladi. Bu xolatda tashqari muxit va sharoit o'zgarmay tursa kimyoviy sistemani tashqil qiluvchi modda molekulalari soni xam (sistema tarkibi) vaqt mobaynida o'zgarmay turadi. Bu toifadagi reakstiyalarning o'ziga xos xususiyatlaridan yana biri-ikki qarama -qarshi yo'nalishlarda boradi.

Misol uchun quyidagi reakstiyaning qaysi tomonga borishi dastaval temperaturaga bo'liq.



Nisbatan past temperaturalarda muvozanat CO_2 xosil bo'lish tomoniga siljiydi, yuqori temperaturalarda bu gazning dissostiastiyasi kuchayadi.

Umuman olganda bu reakstiyalar - qaytar reakstiyalardir. Shuning uchun muvozonat xolati ikki tomondan- dastlabki moddalar o'zaro ta'siri orqali yoki reakstiya maxsulotlari o'zaro ta'siri orqali kelish mumkin.



Kimyoviy muvozanat xolatida to'fri va teskari reakstiyalar tezliklari tenglashadi.

Misol uchun $aA + vV = dD + eE$ reakstiya qaytar bo'lsin. To'fri reakstiya tezligi $V_1 = k_1[A]^A \cdot [B]^B$ demak (bu erda $\{A\}, \{B\}$ lar A va V moddalarning

konstentrastiyalari, k - proporsionallik koeffisienti) va $V_2=k_2 [D]^d \cdot [E]^e$ orqali teskari reaktsiya tezligini belgilasak muvozanat maxalida bu tezliklar tenglashadi. $V_1=V_2$, binobarin tenglamalar o'ng tomonlarini xam tenglashtirsak va $k_1/k_2=K$ deb qabul qilsak, muvozanat xolatida quyidagicha nisbat bajarilishi kerak.

$$K=[D]^d \cdot [E]^e / [A]^a \cdot [B]^b$$

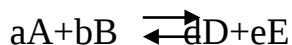
K - muvozanat konstatasi deb ataladi va shu sharoit uchun o'zgarmas songa teng. Demak muvozanatda maxsulot moddalarini konstentrastiyalari ko'paytmasini dastlabki moddalar konstentrastiyalari ko'patmasiga nisbati o'zgarmas kattalik ekan. Bu Guldberg va Vaagelar tomonidan (1867) kashf qilingan massalar ta'siri qonunidir.

Kimyoviy muvozanat–statik xolat emas, ya'ni reaktsion aralashmada reaktsiya to'xtaydi-degani emas. Balki muvozanat dinamik xarakterga ega bo'ladi deyish to'g'riroq bo'ladi. Ya'ni vaqt birligida to'g'ri reaktsiya natijasida xosil bo'layotgan molekulalar (yoki boshqa zarrachalar) teskari reaktsiya natijasida xosil bo'layotgan molekulalar (yoki boshqa zarrachalar) soniga teng bo'ladi. Undan tashqari, tashqi shart-sharoitlar o'zgarsa muvozanat siljiydi, shart-sharoitlar dastlabki xolatiga qaytsa muvozanat xam oldingi xolatiga qaytadi. Tashqi sharoitning cheksiz o'zgarishi muvozanat xolatida cheksiz o'zgarishni vujudga keltiradi.

Shunday qilib, qaytar kimyoviy reaktsiyalar termodinamik muvozanat jarayonlar kabi borishi mumkin, ya'ni ularga xam termodinamik muvozanatning umumiy shartlarini qo'llash mumkin. Kimyoviy termodinamika muvozanat reaktsion aralashmadagi moddalarni konstentrastiyalarini oldindan aytib berish, ularning o'zgarishiga tashqi sharoitni ta'sirini va kerakli bo'lgan maxsulotning maksimal chiqishini oldindan bashorat qilish imkonini beradi. Bular kimyoviy texnologiyada katta amaliy ahamiyat kasb etadi.

Muvozanat konstantasini termodinamik usulida chiqarish uchun (kimyoviy potentsiallar orqali ifodalangan) muvozanatning umumiy shartidan foydalanamiz.

Masalan, sistemada quyidagi kimyoviy reaktsiya mobaynida Gibbs energiyasini o'zgarishi ifodasini yozak ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$)



Reaktsiya borishi bilan dastlabki moddalar- A va B ning mollar soni kamayib, maxsulotning- D va E niki ortib boradi. Izobarik-izotermik sharoitda borayotgan kimyoviy reaktsiyada Gibbs energiyasini o'zgarishining umumiy ko'rinishi quyidagicha bo'ladi:

$$dG_{p,T}=(\sum \mu_i dn_i)_{p,T}=\mu_D dn_D+\mu_E dn_E+\mu_A dn_A+\mu_B dn_B$$

Dastlabki moddalar kamayib boradi, shuning uchun (dn_A va dn_B lar manfiy ishoralar bilan olingan) muvozanat xolatida $dG_{(p,T)}=(\sum \mu_i dn_i)_{p,T}=0$ ni xisobga olib

va A,V,D,E lar ideal gazlar deb qarab, ularning kimyoviy potentsiallari tenglamasilaridan ($\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$) foydalanamiz. Bunda kattaliklarni alohida guruxlasak

$$(d\mu_D^0 + e\mu_E^0 - a\mu_A^0 - \mu_B^0) + RT \ln P_D^d \cdot P_E^e / P_A^a \cdot P_B^b = 0$$

$$\text{yoki} \quad \ln P_D^d \cdot P_E^e / P_A^a \cdot P_B^b = -1/RT (d\mu_D^0 + e\mu_E^0 - a\mu_A^0 - \mu_B^0)$$

Bu tenglamaning o'ng tomonidagi ifoda o'zgarmas temperaturada o'zgarmas kattaliklardir. Uni $\ln K_p$ bilan belgilasak

$$\ln P_D^d \cdot P_E^e / P_A^a \cdot P_B^b = \ln K_p \quad \text{yoki} \quad K_p = \ln P_D^d \cdot P_E^e / P_A^a \cdot P_B^b$$

Bu erda K_r – bosim orqali ifodalangan muvozanat konstantasi. Bu tenglamadagi parstial bosimlar muvozanat parstial bosimlaridir. Agar bosimlar o'rniga $p = cRT$ tenglamadan ularning qiymatini qo'yilsa,

$$K_p = (C_D RT)^d (C_E RT)^e / (C_A RT)^a (C_B RT)^b = C_D^d \cdot C_E^e / C_A^a \cdot C_B^b RT^{(d+e)-(a+b)}$$

bu tenglamadan
$$K_c = C_D^d \cdot C_E^e / C_A^a \cdot C_B^b$$

K_c -konstentrastiyalar orqali ifodalangan muvozanat konstantasi va bu tenglamadagi konstentrastiyalar muvozanat konstentrastiyalardir.

Muvozanat konstantasini molyar qism orqali ifodalash mumkin:

$$K_N = N_D^d \cdot N_E^e / N_A^a \cdot N_B^b$$

K_r ning qiymatlari umumiy bosimga bog'liq emas, K_N qiymati esa bog'liq

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

bu erda $\sum n$ -maxsulot moddolari stexiometrik koeffitsientlari yigindisidan dastlabki moddalar stexiometrik koeffitsientlari yigindisining ayirmasiga teng.

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki $\sum n = 0$ bo'lsa $K_r = K_c = K_N$ bo'ladi. Ya'ni reaktsiya mobaynida molekular soni o'zgarmasa bu uchchala konstantalar qiymati bir xil bo'ladi.

Agarda gazlar–real gazlar bo'ladigan bo'lsa, bosim o'rniga uchuvchanlikni qo'llash lozim. Xuddi shuningdek, real eritma va aralashmalarda konstentrastiya o'rniga aktivlikni qo'llash lozim.

Ya'ni
$$K_a = a_D^d \cdot a_E^e / a_A^a \cdot a_B^b, \quad K_f = f_D^d \cdot f_E^e / f_A^a \cdot f_B^b$$

Muvozanat konstantasi reaktsiya maxsulotlarining unumini (reaktsiya chiqimini) ya'ni muvozanat qaror topganda dastlabki moddalarning qanchasi maxsulotga aylanganligini ko'rsatadi. Shuning uchun xam bu kattalik kimyoviy texnologiyada katta ahamiyatga ega.

Geterogen ravishda boradigan kimyoviy reaktsiyalar muvozanati.

Biz yuqorida ko'rgan misolarda kimyoviy reaktsiyalar gomogen sistemalarda borgan edi. Ba'zi kimyoviy reaktsiyada ishtirok etuvchi moddalar xar xil agregat xolatlarda bo'lishi mumkin. Masalan: sistemada gazlar bilan bir vaqtda suyuqlik yoki qattiq xoldagi modda mavjud bo'lsin. Bu vaqtda reaktsiya gaz fazasida boradi, ya'ni suyuq va qattiq moddalarning buflarigina reaktsiyaga kirishadi. Shuning bilan birga, bizga ma'lumki, moddaning buf bosimi modda miqdoriga bog'liq bo'lmay faqatgina temperaturaga bog'liq va o'zgarmas temperaturada o'zgarmas kattalikdir. Demak, suyuq va qattiq moddalarning parstial bosimlari reaktsiya davomida va muvozanat xolatida turgan kattalik bo'lib qoladi va bu moddalarning to'yingan buf bosimlariga teng bo'ladi.

/uyidagi reaktsiyani ko'ramiz $aA + vV \rightleftharpoons dD + eE$

Bunda reaktsiyada ishtirok etuvchi V modda qattiq xolda bo'lsin. Bu reaktsiyaning muvozanat konstanta tenglamasi

$$K_p^1 = P_D^d \cdot P_E^e / P_A^a \cdot P_B^b \quad \text{ga teng bo'ladi.}$$

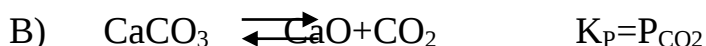
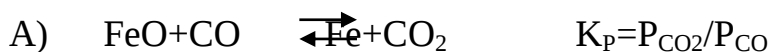
Bu tenglamadagi R_V turgun kattalikligini xisobga olib, uni tenglamani chap tomoniga o'tkazamiz, ya'ni

$$K_p^1 \cdot P_B^e = \text{const} = K_p$$

Unda $K_p = P_D^d \cdot P_E^e / P_A^a$ ni xosil qilamiz.

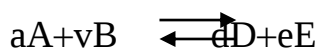
Demak, geterogen sistemalarda kondensatlangan, ya'ni suyuq va qattiq moddalarning parstial bosimlari muvozanat konstanta ifodasiga kirmaydi.

Misolalar:



Kimyoviy reaktsiyalarning izoterma tenglamasi.

Bu tenglamani keltirib chiqarish uchun yana yuqoridagi reakstiya tenglamasidan foydalanamiz.



Reakstiyaga ishtirok etayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi deb qaraymiz. Endi oldingidan farqli o'laroq boshlanfich (muvozanatdagi emas) A, V, D, E moddalarning bosimlarini – R^1_A , R^1_V , R^1_D , R^1_E lar orqali ifodalasak.

Faraz qilaylik, A, V, D, E moddalar shu qadar ko'p bo'lsinki, A moddadan a mol, V moddadan b mol qo'shilganda sistemaning tarkibi deyarli o'zgarmasdan qolsin.

Bu xolatdagina reakstiya termodinamik qaytar deyish mumkin bo'ladi. Reakstiya izobarik-izotermik sharoitda borayotgan bo'lsa, Gibbs energiyasining o'zgarishi

$$\Delta G = \sum \mu_i dn_i = (d\mu_D + e\mu_E) - (a\mu_A + v\mu_B) \text{ bo'ladi.}$$

Bu tenglamaga $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ ni qo'ysak

$$\Delta G = -(d\mu_{0,D} + e\mu_{0,E}) - (a\mu_{0,A} + v\mu_{0,B}) + RT(d \ln P_D + e \ln P_E - a \ln P_A - v \ln P_B)$$

Yuqoridagi tenglamani xisobga olib ($\ln K_p = 1/RT \sum \mu_{0,i}$)

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln P_D^{1d} \cdot P_E^{1e} / P_A^{1a} \cdot P_B^{1B} \quad \text{yoki}$$

$$\Delta G = RT (\ln P_D^{1d} \cdot P_E^{1e} / P_A^{1a} \cdot P_B^{1B} - \ln K_p)$$

Xuddi shunday muloxazalar yordamida Gelmgolst energiyasining o'zgarishi uchun quyidagicha yozish mumkin.

$$\Delta F = RT (\ln C_D^{1d} \cdot C_E^{1e} / C_A^{1a} \cdot C_B^{1B} - \ln K_c)$$

Oxirgi ikki tenglama kimyoviy reakstiyalar izoterma tenglamasi yoki Vant-Goff izoterma deb ataladi. Tabiiyki, real sistemalar uchun bosim o'rniga uchuvchanlik, konstantasiya o'rniga termodinamik aktivlik ifodalarini qo'yish lozim bo'ladi.

Izoterma tenglamasidagi dastlabki va maxsulot moddalar (nomuvozanat) bosimlari nisbatini P_r bilan belgilasak, ya'ni

$$P_r = P_D^{1d} \cdot P_E^{1e} / P_A^{1a} \cdot P_B^{1B} \quad \text{deb olsak}$$

Bunda izoterma tenglamasidan ko'rinib turibdiki Gibbs energiyasining qiymati va ishorasi K_r va P_r kattaliklarning nisbiy miqdorlariga bog'liq bo'ladi ($r = \text{const}$ va $T = \text{const}$):

$$Pr^1 < Kr \text{ da } \Delta G < 0 \text{ bo'ladi} \quad (a)$$

$$Pr^1 = Kr \text{ da } \Delta G = 0 \text{ bo'ladi} \quad (b)$$

$$Pr^1 > Kr \text{ da } \Delta G > 0 \text{ bo'ladi} \quad (v)$$

Bulardan (a) jarayon o'z - o'zidan boruvchiligi, qaytmasligi ko'rinib turibdi. (b) shart bajarilgan bo'lsa reaktsiya muvozanat xolatdiligini ko'ramiz. Uchinchi (v) xolda reaktsiya o'z-o'zidan bormasligi va bu reaktsiya fakat teskari (o'ngdan chapga) yo'nalishida borishi mumkinligi ayon bo'lib turibdi.

Ideal gazlar uchun yuqoridagi uchchala xolat uchun

$$Pr' > Kr$$

Ideal eritmalaridagi reaktsiyalar uchun

$$P_N' > K_N; \quad P_C' > K_C$$

Real gazlar aralashmasi uchun

$$P_f' > K_f$$

va noideal eritmalar uchun

$$P_a' > K_a$$

Demak, kimyoviy reaktsiya izoterma tenglamasidan fodalanib, komponentlarning boshlanish tarkiblari va reaktsiyaning muvozanat konstantasi ma'lum bo'lsa reaktsiya yo'nalishini oldindan aytib berish mumkin.

Gibbs energiyasining standart tushunchasini kiritamiz va uni muvozanat konstantasi bilan bog'likligini aniqlaymiz. Reaktsiyada ishtirok etuvchi xamma gazlarning dastlabki parstial bosimlari ularning standart xolatlaridagi qiymatlariga teng ($R_i^0 = 0,1013 \text{ Mpa (1 atm)}$). U xolda izoterma tenglamasidan

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$$

bu erda K^0 -standart muvozanat konstantasi

Standart muvozanat konstantasi muvozanat konstanta bilan quyidagicha bog'langan.

$$K_p = K^0 (P_i^0)^{\Delta v} \quad \Delta v = d + e - a - v$$

Agarda R_i^0 atmosferalarda o'lchangan bo'lsa, (xamma $R_i^0 = 1 \text{ atm}$) (R_i^0) ^{Δv} =1 va $K_r = K^0$ ya'ni ikkalasi bir xil qiymatda bo'ladi. Agarda R_i^0 MPa da ifodalangan

bo'lsa (xamma $R_i^0 = 0,1013 \text{ Mpa}$) $K_r = K^0 0,1013^{\Delta v}$ va K_r o'lchov birligi $\text{MPa}^{\Delta v}$ bo'ladi.

Kimyoviy reakstiyalarning izoxora va izobara tenglamalari.

Yuqorida aytilgandek, muvozanat konstantasi qiymati teperaturaga bo'lik, temperatura o'zgarsa u xam o'zgaradi. Bu bo'liqliklarni izxora-izobara tenglamalarida qurish mumkin.

Buning uchun izoterma tenglamasini temperatura bo'yicha differensiallasak;

$$(d\Delta G / dT) = R \ln P_D'^d \cdot P_E'^e / P_A'^a \cdot P_B'^B - R \ln K_p - RT d \ln K_p / dT$$

ni xosil qilamiz.

Gibbs-Gelmgolst tenglamasini eslab

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)$$

uni yuqoridagi tenglamaga qo'yamiz.

(a) $d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2$ ni xosil qilamiz.

Xuddi shuningdek izoxorik-izotermik jarayon uchun

(b) $d \ln K_s / dT = \Delta U / RT^2$ ni xosil qilish mumkin.

Birinchi (a) tenglamani reakstiyaning izobara, (b) tenglamani izxora tenglamalari deb ataladi. Bu tenglamalardan foydalanib ideal gazlardagi reakstiyalar uchun xar xil temperaturalarda muvozanat konstantasini topish mumkin.

Agar reakstiya real gazlar aralashmasidan borayotgan bo'lsa izobara tenglamasidagi bosimni uchuvchanlik bilan almashtirish kerak $d \ln K_f / dT = \Delta H / RT^2$

Agarda reakstiya noideal eritmada borayotgan bo'lsa

$$d \ln K_a / dT = \Delta U / RT^2 \quad \text{ni qo'llash lozim.}$$

Muvozanat siljishi.

Yuqorida keltirilgan izoxora, izobara tenglamalari muvozanat konstantasini temperaturaga qarab o'zgarishini baxolashga imkon beradi.

Agar $\Delta H > 0$ bo'lsa $d \ln K_r / dT > 0$ Demak, temperatura ortishi bilan endotermik reaksiyaning muvozanat konstantasi ortadi va muvozanat o'ngga siljiydi.

Agarda $\Delta H < 0$ bo'lsa $d \ln K_r / dT < 0$ bo'ladi va muvozanat chapga, dastlabki moddalar xosil bo'lishi tomonga siljiydi.

Agarda $\Delta H = 0$ bo'lsa muvozanat konstantasi qiymati temperaturaga bo'rluk bo'lmaydi.

Bu xulosalarni Le Shatale pristipidan xam keltirib chiqarish mumkin edi: Muvozanatda turgan sistemaga biror ta'sir bo'lsa, sistemadagi muvozanat shu ta'sirni kamaytirish tomonga siljiydi.

Bunga xar xil misollar keltirish mumkin. Chunonchi, bosim ortishi, moddalarni muvozanatdagi sistemaga qo'shilishi va x.k.

Biror temperaturadagi muvozanat konstanta qiymatini topish uchun izobara yoki izoxora tenglamasini integrallash kerak.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Qaytar kimyoviy reaksiyalar – ikki yo'nalishda borishi mumkin bo'lgan reaksiyalardir (maxsulotlar xamda dastlabki moddalar xosil bo'lish yo'nalishlaridir).

Muvozanat konstantasi reaksiya unumini (chiqimini) ko'rsatadigan kattalikdir.

Izoterma (Vant—Goffning) tenglamasi muvozanat konstantalari va Gibbs (Gelmgolst) energiyalari orasidagi o'zaro bo'rlqligini ifodalaydi.

Izoxora, izobara tenglamalari. Kimyoviy reaksiyalar muvozanat konstantalarini xaroratga bo'liqligini ifodalaydi.

Biror tashqi kuch ta'firi ostida reakstion aralashma tarkibini o'zgarishiga muvozanatni siljishi deyiladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. /anday xolatga kimyoviy muvozanat xolati deyiladi?
2. /anday reaksiyalar — qaytar reaksiyalar deb aytiladi?
3. Massalar ta'siri qonunini izoxlang.
4. Muvozanat konstantasi qiymati nimani bildiradi?
5. Muvozanat konstantasi termodinamik keltirib chiqaring.

6. Muvozanat konstantasini reakstion aralashmadagi moddalarning bosimi, konstentrastiyasi, molyar qismlari orqali ifodalash tenglamalarini keltiring.
7. Geterogen sistemalardagi kimyoviy reakstiyalarda muvozanat konstanta tenglamasi ko'rinishi qanday bo'lishini izoxlang.
8. Vant—Goffning izoterma tenglamasini izoxlang.
9. Izoxora va izobara tenglamalari orqali nimalarni aniqlash mumkin?
10. Muvozanatning siljishini izoxlang. Le-Shatele prinstipi asosida tushuntiring.

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O'zbekiston”, 2000., 157-174 betlar.
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 110-123 betlar.
- 3.Fizik kimyo fanidan amaliy mashfulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 239-242 betlar.

Ma'ruza №7.

**KIMYOVIY REAKTIYALAR MUVOZANAT KONSTANTASINI
XISOBLASH. TERMODINAMIKANING 3-/ONUNI.**

REJA:

1. Kimyoviy reakstiyalar muvozanat konstantalarini tajriba orqali aniqlash.

2. Termodinamikaning 3-qonuni.
3. Entropiyaning absolyut qiymatlari.
4. Muvozanat konstantalarini xisoblash.

Kimyoviy reaktsiyalar muvozanat konstantalarini tajriba orqali aniqlash.

Tajriba usulida kimyoviy reaktsiyalar muvozanat konstantalari (K_r, K_s va $b.q.$) aniqlash muvozanat xolatdagi reaktsion aralashmaning tarkibini (yoki gazlarning parzial bosimini) o'zgarish temperaturadagi biror bir usulda aniqlashdan iboratdir.

Shu yo'llarda topilgan muvozanat konstantalarining to'g'riligini aniqlashda muvozanatga ikkinchi (qarama-qarshi) tomondan kelgandagi natijalar bilan (misol $N_2 + J_2$ va H_2 ni parchalanishi reaktsiyasi) solishtirish katta ahamiyatga ega.

Muvozanat konstantalarini, parzial bosimlarni aniqlashda xar xil kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy usullari qo'llanishi mumkin. (masalan titrlash, elektr o'tkazuvchanlikni, issiqlik o'tkazuvchanlikni, sindirish ko'rsatkichini o'lchash, xromotografik, IKS, EPR, YaMR va b. q).

Muvozanat konstanti aniqlashning yana bir usuli shu kimyoviy reaktsiya amalga oshadigan galvanik element tuziladi va uning elektr yurituvchi kuchi o'lchanadi. Elektr yurituvchi kuch va Gibbs energiyasi orasidagi bog'liqlikdan foydalanib muvozanat konstantasi aniqlanadi.

$$\Delta G^0 = -zFE^0, \Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

Bu erda E -elektrodlar potentsiallar ayirmasi

F -Faradey soni.

z -ion valentligi (elementar kimyoviy reaktsiya aktida o'tgan elektronlar soni).

Bu usul orqali ancha yaxshi, aniq natijalar olish mumkin. Lekin ko'pgina kimyoviy reaktsiyalar uchun galvanik element tuzib bo'lmaydi va bu usulni qo'llab bo'lmaydi.

Kimyoviy reaktsiya mobaynida Gibbs energiyasini o'zgarishini reaktsiyaning issiqlik effekti va entropiyasini o'zgarishini aniqlash orqali topsa bo'ladi. Undan muvozanat konstantasi xisoblab topiladi.

Kimyoviy termodinamika tajribalar o'tkazmasdan turib kimyoviy reaktsiyalar muvozanat konstantalarini aniqlash imkonini beradi. Bu termodinamikaning katta yutuqlaridandir.

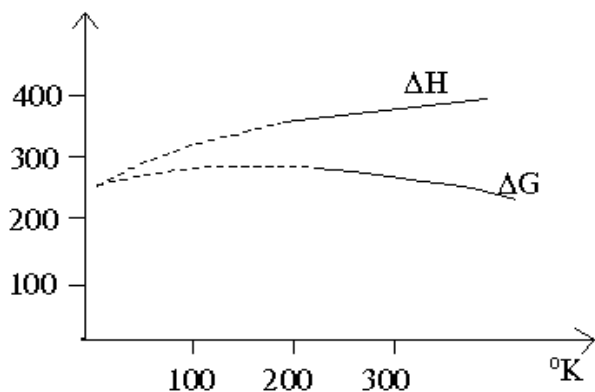
Termodinamikaning 3-qonuni.

Termodinamikaning 1-2 qonunlari va ulardan kelib chiqadigan turli funkstiyalarni temperaturaga bo'liq xolda o'zgarishini integral ko'rinishda yozadigan bo'lsak, quyidagi ifodalarni xosil qilamiz.

$$U=\int C_v dT \quad H=\int C_p dT \quad S=\int C_p dT/T$$

Bu tenglamalarni echib, shu funkstiyalarning ma'lum (T_2) temperaturadagi qiymatini topish uchun ularning boshqa biror (T_1) temperaturadagi qiymatini bilish lozim. Bu integrallarning pastki chegarasi (T_1) sifatida shu funkstiyaning absolyut nol ($T=0$) qiymati olinganda bu funkstiyalarning ham absolyut qiymatlarini aniqlash mumkin bo'lar edi. Bularni esa termodinamikaning 1,2-qonunlardan foydalanib aniqlab bo'lmaydi. Buni termodinamikaning 3 - qonuni – Nernstning issiqlik teoremasi va M.Plank posto'lati yordamida aniqlash mumkin.

Nernst teoremasini quyidagi diagrammadan ko'rish mumkin.



Uzluksiz chiziqlar tajribada olingan natijalar asosida chizilgan. Tabiiyki tajribalarni absolyut nol atrofida olib borib bo'lmaydi, bu temperatura yaqinlarida yuqoridagi funkstiyalarni ($\Delta H, \Delta G$) qiymatlarni faqat faraz qilish mumkin. Nernst teoremasida shu xaqida shunday deyiladi; Temperatura pasaygan sari ΔH va ΔG ning qiymatlari bir-biriga yaqinlashib boradi va absolyut nolda

ular bir xil qiymatga ega bo'ladi. Absolyut nolda ΔG va ΔH larning temperaturaga bo'liqligi chiziqlari bitta urinmaga ega bo'ladi va bu urinma T o'qiga paralel bo'ladi.

Matematik ko'rinishda bu quyidagicha bo'ladi;

$$(\partial \Delta H / \partial T)_{T \rightarrow 0} = (\partial \Delta G / \partial T)_{T \rightarrow 0}$$

Issiqlik teoremasiga binonan, absolyut nol temperaturaga erishish mumkin emas. Ilgaridan ma'lumki $(\partial G / \partial T) = -S$ demak, $(\partial G / \partial T) = -\Delta S$

Yuqoridagi tenglamaga qo'ysak
$$(\partial \Delta G / \partial T)_{T \rightarrow 0} = -(\Delta S)_{T \rightarrow 0} = 0$$

Bundan, absolyut nolda jarayonlarda entropiya o'zgarishi bo'lmaydi-degan fikr o'z-o'zidan keladi. Shuning bilan birga absolyut nolda kondensatlangan sistemadagi moddalarning entropiyasi nolga teng deyish mumkin.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Bu muloxazalarga M.Plank (1912) aniqlik kiritib, absolyut nolda xar qanday element yoki birikmaning to'ri tashqil topgan ideal sof xolatidagi kristallining entropiyasi nolga teng degan farazini aytdi (Plank posto'lati). Ideal qattiq modda (kristall) deb, xamma tugunlarida shu atom yoki molekulalargina bo'lgan ideal kristallik panjaraga ega bo'lgan qattiq modda nazarda tutilgan. qattiq eritmalar, shishasimon moddalar, aralashmalarning entropiyasi absolyut nolda xam noldan katta bo'ladi.

Entropiyaning absolyut qiymati.

Yuqoridagilarni inobatga olinsa, Plank posto'latining matematik ifodasi.

$$T=0 \quad S_0=0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0$$

Plank posto'latidan fodalanib, moddalarning turli xolat va xoxlagan temperaturadagi absolyut entropiyasini xisoblash mumkin. Buning uchun moddaning xar xil xolatdagi issiqlik sirimlari, ularning temperaturaga borliqligi, bir xolatdan ikkinchi xolatga o'tganda o'tish issiqliklari ma'lum bo'lishi kerak.

Ideal qattiq kristal moddaning absolyut noldagi entropiyasi 0 ga teng bo'lganligidan uning T temperaturadagi entropiyasini quyidagi tenglamadan topish mumkin. Bu erda Sr-kristall moddaning issiqlik sirimi. Agar modda T temperaturaga kelguncha kristal turlarini va agregat xolatlarini o'zgartirgan bo'lsa, bu tenglama quyidagicha bo'ladi.

$$S_T = 0 + \int_0^{T_{ym}} C_{p,k} \frac{dT}{T} + \Delta H_{ym} / T_{ym} + \int_{T_{ym}}^{T_c} C_{p,k}^1 \frac{dT}{T} + \Delta H_c / T_c + \int_{T_c}^{T_k} C_{p,c} \frac{dT}{T} + \Delta H_k / T_k + \int_{T_k}^T C_{p,r} \frac{dT}{T}$$

bu erda C_{pk} , S_{rk}^1 , $C_{p,c}$, $S_{r,g}$ – ideal qattiq kristal moddaning, noideal qattiq moddaning, suyuqlik va gazsimon moddalarning issiqlik sirimlari. $T_o't$, T_c , T_q – ideal kristal qattiq moddaning noideal modda xolatiga o'tish, suyuqlanish va qaynash temperaturalar, $\Delta H_o't$, ΔH_c , ΔH_q – ideal kristall qattiq moddaning noideal moddaga o'tish, suyuqlanish va qaynash molyar issiqliklar.

Plank posto'latidan kelib chiqadigan ba'zi xulosalar;

1.Ideal qattiq jism entropiyasi uchun quyidagi tenglama xosil qilamiz.
 $S = \int C_p dT / T$

2. Absolyut nolga yaqinlashganda ideal qattiq jism issiqlik $si=imi$ xam nolga intiladi.

$$\lim_{T \rightarrow 0} |C_P| \rightarrow 0$$

Shunday bo'lmasa, yuqoridagi integral ostidagi ifoda ($T=0$ da) cheksizlikka aylanar edi, chunki Plank posto'latiga binoan $T \rightarrow 0$ da entropiya nolga intiladi. Demak $T=0$ da $S_r=0$ va xech qanday jarayonlar orqali temperaturaning absolyut 0 gacha tushurishi mumkin emas-bu absolyut nolni olib bo'lmaslik prinsipidir.

Absolyut nolga yaqinlashgan sari moddalar issiqlik $si=imi$ cheksiz kichik bo'ladi va uni absolyut 0 gacha tushurish mumkin emas.

Nernstning issiqlik teoremasini (ya'ni termodinamikaning uchinchi boshlanmasini) Plank posto'latining xulosasi deyish xam mumkin. Misol. Biror $aA + vV \rightleftharpoons dD + eE$ reakstiyada ishtirok etuvchi V moddaning absolyut entropiyasini xisolash mumkin. Buning boshqa moddalar absolyut entropiyalari va reakstiya mobaynida entropiya o'zgarishi ma'lum bo'lishi kerak. Reakstiyada entropiya o'zgarishini quyidagi tenglamadan xisoblab topish mumkin.

$$\Delta S = dS_D + eS_E - aS_A - bS_B$$

Demak, V moddaning absolyut entropiyasini quyidagicha tenglamadan topish mumkin;

$$S_B = 1/v (dS_D + eS_E - aS_A - \Delta S)$$

Reakstiya mobaynida entropiyani o'zgarishi tajribada olingan ma'lumotlar asosida aniqlanadi.

Muvozanat konstantalari absolyut entropiyalardan foydalanib xisolash.

Tajriba o'tkazmasdan turib, kimyoviy reakstiyalarning xar xil temperaturalardagi muvozanat konstantalarini xisoblash-kimyoviy termodinamikaning amaliyotga tadbiqining muxim ko'rinishlaridandir. Bu xisoblar absolyut entropiyalar yordamida amalga oshiriladi.

Bu xisoblar asosida standart Gibbs energiyasi tenglamasi yotadi.

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$$

$$\text{Boshqa tomondan } \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

bu erda $\Delta H_T^0 - T$ – temperaturadagi reakstiyaning standart issiqlik effekti

$\Delta S_T^0 - T$ – temperaturadagi reakstiyaning standart entropiyasi.

$$\text{Tenglamaga qo'ysak} \quad \ln K = -\Delta H^0_T / RT + \Delta S^0_T / R$$

Bundagi ΔH^0_T ni quyidagi tenglamadan topish mumkin.

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int \Delta S_p dT$$

Bu erda ΔH^0_{298} ni standart xosil bo'lish issiqliklari orqali topiladi (ma'lumotnomalardan olinadi). T temperaturadagi entropiya o'zgarishi ΔS^0_T ni quyidagi tenglamadan topamiz

$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int \Delta S_p / T \cdot dT$ bu erda ΔS^0_{298} ni moddalar standart absolyut entropiyalardan (ma'lumotnomalardagi) foydalanib topiladi. Bularni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak.

$$\ln K^0 = -\Delta H^0_{298} / RT + \Delta S^0_{298} / R + J / R$$

bu erda

$$J = -1/T \int_{298}^T \Delta C_p dT + \int_{298}^T \Delta C_p / T \cdot dT$$

Oxirgi tenglamaga $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta sT + \Delta s^1/T^2$ ni qo'yib quyidagi ifodani keltirib chiqaramiz $J = \Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta sM_2 + \Delta s^1M_{-2}$

bu erda M_0, M_1, M_2, M_{-2} lar temperaturaga bo'liq funkstiyalar. Bu funkstiyalarni quyidagi tenglamalardan foydalanib topish mumkin.

$$M_0 = 298/T - 1 + \ln T/298 \quad M_n = 298^{n+1} / (n+1)T - 298^n/n + T^n/n(n+1)$$

Temkin va Shvarstman tomonidan bu funkstiyalarni koeffitsientlarini topish uchun jadvallar tuzilgan va bu usulni Temkin –Shvarstman usuli deb ataladi, bu usul keng qo'llaniladi.

Yuqoridagi tenglamadagi uchinchi qo'shiluvchidan boshlab keyingilarini ta'siri uncha katta emas va muvozanat konstanta qiymatiga kam ta'sir qiladi.

Agarda moddalarning faqatgina standart temperaturadagina issiqlik sifimlari ma'lum bo'lsa aniqligi kamroq bo'lgan natija xosil bo'ladi. $I = M_0 \Delta C_{p,298}$

Agarda moddalar issiqlik sifimlari noma'lum bo'lsa, undan $\Delta S_p = 0$ deb qabul qilinadi va $J=0$ bo'ladi.

Bu oxirgi ikki yo'sinda xisoblash orqali aniqligi pastroq bo'lgan natijalar olish mumkin.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Nernstning issiqlik teoremasi ga binoan xarorat pasaygan sari ΔG va ΔH larning qiymatlari bir-biriga yaqinlashib boradi va absolyut nolda ular bir xil qiymatga ega bo'ladi.

Plank posto'lati bo'yicha absolyut nolda xar qanday element yoki birikmaning to'rti tashqil topgan ideal sof xoldagi kristallning entropiyasi nolga teng bo'ladi.

Absolyut nol xarorat – 0^0 K demakdir.

0^0 K dan boshlab xisoblangan (jamlangan) entropiya sistema (jism) ning absolyut entropiyasi xisoblanadi.

Temkin- Shvarstman usulidan foydalanib kimyoviy reakstiyalarning xar xil xaroratlaridagi muvozanat konstantalarini xisoblab topish mumkin.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Kimyoviy reakstiyalarning muvozanat konstantalarini tajribada qanday aniqlash mumkin.
2. Nernstning issiqlik teoremasini izoxlang.
3. M.Plank posto'lati moxiyatini va undan kelib chiqadigan xulosalarni tushuntiring.
4. Entropiyaning absolyut qiymatini xisoblash tenglamasini keltirib uni izoxlang.
5. Absolyut entropiya qiymatlaridan foydalanib muvozanat konstantalarini xisoblash mumkinligini tushintiring.
6. Standart entropiya, standart issiqlik effektlari tushunchalarini izoxlang.
7. Temkin-Shvarstman usuli moxiyati va axamiyatini izoxlang.
8. Absolyut nol temperaturani olib bo'lmaslikni izoxlang.
9. Termodinamikaning 3 qonuni axamiyati qanday?
10. Kimyoviy reakstiyada ishtirok etuvchi biror moddani absolyut entropiyasini qanday xisoblab topish mumkin?

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000.,152-157, 175-180 betlar.

2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 125-130 betlar.

Ma’ruza № 8.

ERITMALAR TERMODINAMIKASI. PARIQIAL MOL KATTALIKLAR. KRIOSKOPIYA VA EBULIOSKOPIYA.

REJA:

- 1.Eritmalar.
- 2.Parstial mol kattaliklar.
- 3.Suyultirilgan eritmalarning xossalri.

Bir yoki bir necha moddani bir modda xajmida bir jinsli tarqalishidan xosil bo’lgan sistemaga eritma deyiladi. Bu tushunchani xar qanday agregat xoldagi sistemalarga qo’llash mumkin. To’firi, asosan bu termin ko’prok suyuq, goxida qattiq sistemalarga qo’llaniladi. Bu bo’limda biz faqat suyuq eritmalar xaqida so’z yuritamiz. Bu eritmalar uchun erituvchi va erigan modda tushinchalari xam ishlatiladi.

Eritma xosil bo’lish jarayonida o’z agregat xolatini saqlab qolgan modda-erituvchi deb ataladi. Ikkala modda xam agregat xolatini saqlab qolsa (masalan suv va etil spirti) miqdoran ko’p bo’lgani erituvchi deb ataladi.

Eritmalar xossalari o’rganishda va tushintirishda asosan 2 nazariyadan; fizik va kimyoviy nazariyalardan foydalaniladi. Birinchi nazariyaga asosan erigan modda inert erituvchida tarqalgan gaz deb qaralsa kimyoviy nazariyaga muvofiq erish jarayonida erituvchi va erigan moddalar orasidagi o’zaro kimyoviy ta’sirlanish boradi.

Eritmalarning tarkibi eritma konstentrastiyasi bilan xarakterlanadi. Ma’lumki eritma yoki erituvchining ma’lum o’irlik miqdori yoki xajmida erigan modda miqdori konstentrastiya deyiladi. Konstentrastiyalar bir necha usulda ifodalanishi mumkin; Prostent (o’irlik yoki xajmiy), normal, molyar va molyal konstentrastiyalardir. Fizik kimyoda ko’prok molyar qism (N_1) tushunchasi ko’proq qo’llaniladi. Ikki tarkibiy qismdan iborat sistemada birinchi va ikkinchi komponentning molyar qismlari mos ravishda N_1 , N_2 deb belgilansa ular uchun quyidagi ifodalarni yozish mumkin.

$$N_1 = n_1/n_1 + n_2 \qquad N_2 = n_2/n_1 + n_2 \qquad N_1 + N_2 = 1$$

bu erda n_1 n_2 lar – birinchi va ikkinchi komponentlarning mollar sonidir.

Agarda eritma bir necha komponentlardan tashqil topgan bo'lsa va $n_1, n_2, \dots, n_i$ lar birinchi, ikkinchi va xokazo i-moddalarning eritmadagi mollar soni bo'lsa, i-komponentning molyar qismi

$$N_i = n_i / \sum n_i \quad \sum N_i = 1$$

Eritmalar ustida olib borilgan tadqiqotlar asosan 2 muammoni xal qilishga: ma'lum sharoitda ma'lum erituvchida qancha modda erishi va eritmaning xossalarini eritmani tashqil qiluvchi tarkibiy qism xossalari va miqdorlariga bo'liqligini aniqlashga qaratilgan.

Porstial mol kattaliklar. Eritmalarning xossalarini tashqil etuvchi tarkibiy qismlarning tarkibi va xossalariga bo'liqligini aniqlash uchun porstial molyar kattaliklardan xam foydalaniladi.

Eritmaning biror ekstensiv (eritma miqdoriga bo'liq bo'lgan) termodinamik xossasini Xumum ko'raylik. Ma'lumki, ekstensiv termodinamik xossalarga Gibbs energiyasi (G), entalpiya (N), entropiya (S), xajm (V), issiqlik sirimi (Sr, Cv) va boshqalar kiradi.

Faqat erituvchi va erigan moddalardan tashqil bo'lgan (2-komponentli) eritmaning ekstensiv xossasi X umum erituvchi va erigan moddalar mollar soni, bosim va temperaturaga bo'liq

$$X_{um} = f(p, T, n_1, n_2)$$

Ekstensiv xossa xolat funkstiyaligini inobatga olib uning to'liq differensialini (bosim va xarorat o'zgarimas bo'lsa) olamiz:

$$dX_{um} = (\partial X_{um} / \partial n_1)_{p, T, n_2} dn_1 + (\partial X_{um} / \partial n_2)_{p, T, n_1} dn_2$$

Bunda $\bar{X}_i = (\partial X_{um} / \partial n_i)_{p, T, n_i}$ deb belgilasak, yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$dX_{um} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2$$

bu erda $\bar{X}_i$ – eritmadagi i – komponentning parstial mol kattaligi yoki xossasi deyiladi.

Yuqori tenglamalardan, eritmaning i- komponentini porstial mol kattaligi deb, i-komponentdan katta miqdordagi eritmaga 1 mol qo'yilganda ($r=\text{const}$ va $T=\text{const}$ xolatda) mazkur xossasining o'zgarishiga aytiladi.

Toza modda parstial mol kattalik toza moddaning xossasiga teng.

$$\bar{X}_i = X_i^0$$

Eritma termodinamik xossalari (G_{um} , H_{um} , S_{um} , V_{um} va x.k.) i-komponentning parstial mol kattaliklari G_i - parstial molyar Gibbs energiyasi, H_i - parstial molyar entalpiya, S_i -parstial molyar entropiya, V_i -parstial molyar xajm va boshqalar mos keladi.

Parstial molyar kattaliklar orasida eng katta ahamiyatga ega bo'lgani-parstial molyar Gibbs energiyasidir: bu esa kimyoviy potentsial demakdir.

$$\mu_i = G_i$$

Parstial molyar kattaliklarning amaliy ahamiyati shundan iboratki, oddiy termodinamik kattaliklar orasidagi boglanishlar o'z xolicha saqlanib qoladi.

Masalan. Gibbs energiyasidan ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglama bo'yicha) ni bo'yicha xosila olinsa (P_1, T va n_j lar o'zgarmas xolatda deb qaraladi) quyidagilarni xosil qilamiz.

$$(dG/dn_i)_{P,T,n_j} = (\Delta H/dn_i)_{P,T,n_j} - T(dS/dn_i)_{P,T,n_j}$$

Yuqoridagilarni xisobga olib, quyidagicha yozish mumkin.

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

Bu erda i-komponentning μ_i – kimyoviy potentsial; $\bar{H}_i$ -i komponentning parstial molyar entalpiyasi, $\bar{S}_i$ -i komponentning parstial molyar entropiyasi.

Shunday qilib, parstial molyar kattaliklardan foydalanib, eritmalarga kimyoviy termodinamikaning butun matematik ishlanmalarini qo'llash mumkin.

Eritma tarkibiy qismlarining parstial molyar kattaliklari orasidagi boglanishni aniqlash uchun yuqoridagi tenglamani tarkib o'zgarmasligida integrallaymiz; komponentlar qo'shilganda tarkib deyarli o'zgarmaydi deb qaraymiz.

Bunda $X_{um} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2$ bo'ladi va integrallash doimiyligi nolga teng, chunki $n_1=0$ va $n_2=0$ da xam nolga teng bo'ladi. Olingan tenglamani differensiallasak quyidagi ifodani xosil qilamiz.

$$dX_{um} = (\bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2) + (n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2)$$

Bu ifodani yuqoridagi tenglama bilan solishtirib $n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0$ ni olamiz.

Bu va yuqoridagi tenglamalarni $n_1 + n_2$ ga bo'lsak va bunda

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$$

$$N_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$$

larni inobatga olib, quyidagilarni xosil qilamiz.

$$X = N_1 \bar{X}_1 + N_2 \bar{X}_2$$

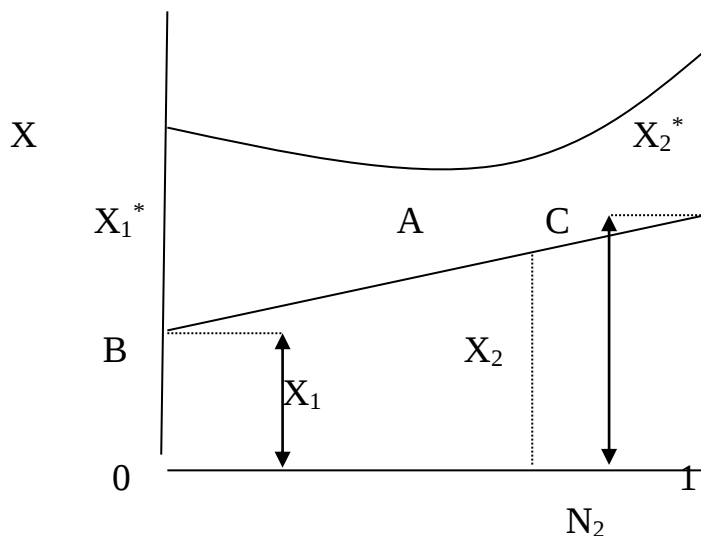
$$N_1 d\bar{X}_1 + N_2 d\bar{X}_2 = 0$$

Bu erda $X = X_{um}/n_1 + n_2 - 1$ mol eritmaning xossasi; i – komponentli eritma uchun $y_i = indilarni$ yozsak $X = \sum N_i X_i$ $\sum N_i dX_i = 0$ bu ifodalar Gibbs – Dyugem tenglamalari deb ataladi.

Parstial molyar kattalik kimyoviy potensial bo'lgan xolat uchun ayniqsa katta ahamiyat kasb etadi.

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0$$

Parstial molyar kattaliklarni grafik usulda aniqlash mumkin. Bu usul bo'yicha $x = f(N_2)$ bo'lanishni ifodalovchi grafik chiziladi.



Berilgan biron tartibdagi misol uchun, (A nuqtasiga mos keladigan tarkibli) eritma uchun urinma (A nuqtaga) o'tkaziladi. Bu urinmaning ordinata o'qlari bilan kesishgan nuqtalari V va S; N_1 va $N_2 \equiv 1$ da porstial molyar kattaliklar qiymatlarini X_1 va X_2 ni beradi.

Porstial molyar kattaliklarni qiymatlaridan foydalanib eritmalarining xar xil xossalarini xisoblab topish mumkin.

Eritmalar umuman 3-turga bo'linadi idel, cheksiz suyultirilgan va noideal (real) eritmalar.

Tarkibiy qismlarni aralashtirib eritma xosil qilishda issiqlik effekti kuzatilmasa, xajm o'zgarishi (kamayishi yoki ko'payishi) kuzatilmasa va entropiya o'zgarishi ideal gazlar entropiyalari o'zgarishi kabi bo'lsa bunday eritmalar ideal eritmalar deyiladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar erigan moddalar konsentratsiyasi cheksiz kichik bo'ladi va bularda erituvchi ideal gaz qonunlariga bo'ysinadi, erigan modda esa bo'ysinmaydi, demak bu eritmalar erituvchilar uchun ideal eritmalar uchun joiz bo'lgan tenglamalarni qo'llash mumkin.

Ideal eritmalar va cheksiz suyultirilgan eritmalar qonuniyatlariga bo'ysinmaydigan eritmalar – noideal eritmalar deyiladi.

Suyultirilgan eritmalar xossalari.

To'yingan buf bosimi.

Suyuq faza (erituvchi yoki eritma) bilan muvozanatda turgan buf bosimi to'yingan buf bosimi deyiladi. Bu bosim o'zgarmas temperaturada o'zgarmas kattalikdir.

Eritmalar, umuman suyuqliklarni o'rganishda to'yingan buf bosimi – fundamental xossa xisoblanadi (buni keyinchalik ko'ramiz, ko'pgina boshqa xossalari shu xossaga bog'likdir).

Biror xajmdagi erituvchiga oz-ozdan eriydigan modda quyib-borib, eritma ustidagi buf bosim o'lchab borib bu bosim kamayib borayotganini ko'ramiz.

Demak eritmaning to'yingan buf bosimi har doim toza erituvchining buf bosimidan kamroq bo'lib, bu pasayishi erigan modda miqdoriga bog'liq bo'ladi.

Erituvchi va erigan modda tarkibi va xossalari jixatidan yaqin bo'lsa, A komponentning buf bosimi shu moddaning molyar qismiga proporsional bo'ladi.
 $R_A = K N_A$

$N_A=1$ $K = P_A^0$, bo'ladi ya'ni P_A^0 – sof xoldagi A moddaning buf bosimidir. Demak tenglama quyidagicha bo'ladi.

$$R_A = P_A^0 N_A$$

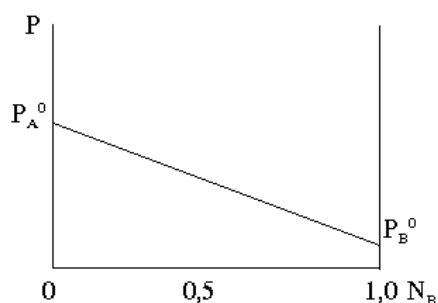
Agar erigan modda molyar qismini N_B deb belgilasak $N_A+N_B=1$ shundan

$$P_A = (1-N_B)P_A^0$$

$$P_A = P_A^0 - N_B P_A^0$$

$$N_B P_A^0 = P_A^0 - P_A$$

$$N_B = (P_A^0 - P_A) / P_A^0$$



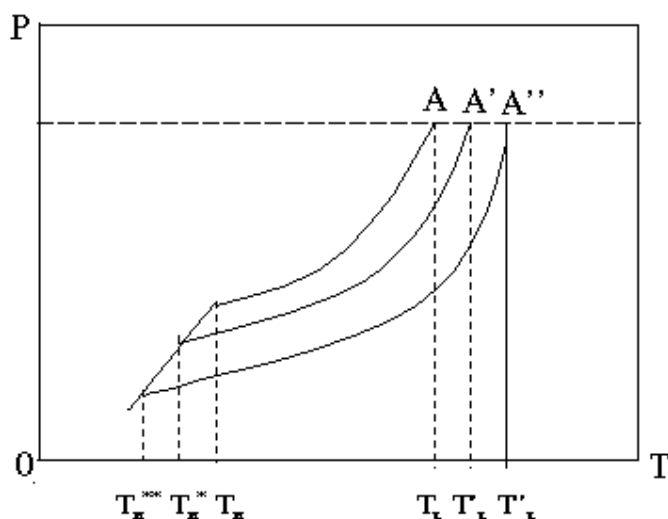
bu erda $P_A^0 - P_A / P_A^0$ va $P_A^0 - P_A$ lar to'yingan bu= bosimining nisbiy va absolyut pasayishidir. Agar bu bo'flanishini grafik tarzda ko'rsak;

Demak, eritma ustidagi erituvchining to'yingan buf bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng. (Bu Raul qonuni deb ataladi).

Suyultirilgan eritmalarining qaynash va muzlash temperaturalari.

Ma'lumki eritmalar erituvchining qaynash (yoki muzlash) temperaturasidan farqli temperaturada qaynaydi (yoki muzlaydi). Tajribalar shuni ko'rsatadiki, suyultirilgan eritmalar sof erituvchiga qaraganda pastroq temperaturada muzlaydi yuqori, temperaturada qaynaydi.

Eritma ustidagi erituvchini bufining bosimini va qaynash muzlash temperaturalarini eritma konstantrastiyasiga bo'liqligini quyidagi chizmadan ko'rish mumkin.



bu erda: OA – toza erituvchi;
 O'A'- suyultirilgan eritma;
 O''A''- konstantrastiyasi biroz ko'proq eritma.

Egri chiziqlarni konstantrastiya ortgan sari pastroq joylashishi Raul qonuni

asosida tushuntiriladi. Toza erituvchining muzlash temperaturasi eritmaning muzlash temperaturasidan farqi muzlash temperaturasi pasayishi (ΔT_m) deyiladi va chizmadan ko'rinib turibdiki, erigan moddaning miqdoriga proporstiyanaldir, ya'ni $\Delta T_m = Ks$ bo'ladi.

Agar $s=1$ m bo'lsa, $\Delta T_m = K$ ga teng bo'ladi. K-krioskopik konstanta deyiladi va u bir molyal eritmaning muzlash temperaturasi erituvchi muzlash temperaturasiga nisbatan qanchaga pasayishini ko'rsatadi. Masalan: suv uchun $K=1,859$, ya'ni suvda 1 mol modda eritilganida uning muzlash temperaturasi $1,859^0$ ga pasayishi kuzatiladi.

Yuqoridagi chizmadan ko'rinib turibdiki, eritmalarining qaynash temperaturalari toza erituvchinikidan yuqori bo'ladi. Bunda, xar qanday suyuqlik uning buf bosimi atmosfera bosimiga teng bo'lgandagina qaynashi - xossasidan kelib chiqish kerak. Binobarin, eritmalar ustidagi buf bosimi pastroq bo'lgani uchun ularning qaynashi uchun yuqoriroq temperatura zarur bo'ladi.

Yuqoridagi muloxazalarga binoan erituvchi va eritmalarining qaynash temperaturalari orasidagi farqni qaynash temperaturasiining ortishi (ΔT_k) desak, u xam eritma konstantasiyasiga to'g'ri proporsionalligi ko'rinib turibdi, ya'ni

$$\Delta T_q = E s$$

bu erda E- proporsionallik koeffitsienti yoki ebullioskopik konstanta deb ataladi.

Yuqoridagicha fikr yurgizib, E-1 molyal eritmaning qaynash temperaturasi toza erituvchidan qanchalik ortiqligini ko'rsatishini ko'ramiz.

Nazariy jihatdan krioskopik va ebullioskopik konstantalarni quyidagi tenglamalar orqali hisoblab topish mumkin.

$$K = \frac{R(T_m^0)^2}{1000 l_{cy10K}} \qquad E = \frac{R(T_k^0)^2}{1000 l_{6y2}}$$

Bu erda T_m^0 , T_q^0 -lar toza erituvchining muzlash va qaynash temperaturalari

l_{suyuq} , $l_{bu1.}$ – toza erituvchining solishtirma suyuqlanish va buqlanish issiqliklari.

Yuqoridagilarga asoslanib moddalarni krioskopik va ebullioskopik usullarda molekulalar massasini aniqlash usuli ishlab chiqilgan. Bular xar xil tuzilishdagi ebullioskop va krioskoplar yordamida erigan moddaning molekulyar o'irirligi aniqlanadi. Bunda quyidagi tenglamalardan foydalaniladi.

$$M = (gK * 1000) / (\Delta T_M G); \qquad M = (gE * 1000) / (\Delta T_K G)$$

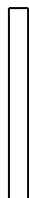
bu erda g , G lar erigan modda va erituvchi moddalar miqdori, g

ΔT_M , ΔT_q – eritmalarining toza erituvchiga nisbatan muzlash temperaturasiini pasayishi va qaynash temperaturasiini ortishi.

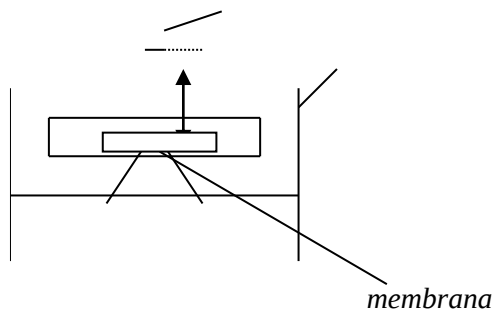
OSMOTIK BOSIM

Quyida keltirilgan chizmadagi asbobni yirib, ichidagi trubkaga shakar eritmasini solib, uni membrana bilan to'sib, suv solingan (V) idishga tushirilsa, ma'lum vaqtdan so'ng (A) naychadagi suyuqlik satxi ko'tarilganini ko'ramiz. Suvni membranadan o'z-o'zidan ko'taralish xodisasi – osmos xodisasi deyiladi.

Suyuqlikni shu balandilikka ko'taralishi uchun zarur bo'lgan bosim osmotik bosim deyiladi. Uni Vant-Goff tenglamasi orqali topish mumkin.



$$R = SRT$$



Bir xil osmotik bosimga ega eritmalar (izoosmotik) izotonik eritmalar deyiladi.

Tayanch soʻz va iboralar izoxi.

Eritma deb, bir yoki bir necha moddani bir modda xajmida bir jinsli tarqalishidan xosil boʻlgan sistemaga aytiladi.

Konstentrastiya deb, eritma yoki erituvchining maʼlum oʻqirlik miqdori yoki xajmidagi erigan modda miqdoriga aytiladi. Konstentrastiyalar—prostent (oʻqirlik yoki xajmiy), normal, molyar, molyal konstentrastiyalar boʻlishi mumkin. Biror moddaning porstial mol kattaligi deb, shu moddadan katta miqdordagi eritmaga 1 mol qoʻshilganda mazkur xossaning oʻzgarishiga aytiladi.

Krioskopik konstanta (ebuliskopik konstanta) 1molyal eritmaning muzlash (qaynash) xaroratini erituvchi muzlash (qaynash) xaroratidan qanchaga pasayishini (ortishini) koʻrsatadi.

Mavzu boʻyicha nazorat savollari.

- 1.Eritma deb qanday sistemaga aytiladi?
- 2.Molyar qism nima?
- 3.Eritmalar xosil boʻlishi xaqidagi fizik va kimyoviy nazariyalar xaqida nimalar bilasiz?
- 4.Parstial mol kattaliklar nima va ularni axamiyati qanday?
- 5.Gibbs-Dyugem tenglamasi va uning axamiyati.
- 6.Toʻyingan bux bosimi nima? U nimalarga boʻrlik?
- 7.Suyultirilgan eritmalar muzlash xarorati qanday boʻladi? qaynash xaroratichi?
- 8.Osmos xodisasi, osmotik bosim toʻrfrisida nimalarni bilasiz?
9. Eritmalar qanday turlarga boʻlinadi?
- 10.Raul qonuni xaqida nimalar bilasiz?

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “Oʻzbekiston”, 2000., 191-207 betlar.

2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 182-200 betlar.

3.Fizik kimyo fanidan amaliy mashʼulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/- 4-ruscha nashr tarjimasi, T., Oʻzbekiston, 1999., 67-89 betlar.

Ma’ruza № 9.

FAZALARARO MUVOZANAT. TUSHUNCHALAR. MUVOZANATNING UMUMIY SHARTI. FAZALAR QOIDASI. BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR. KLAUZIUS-KLAYPERON TENGLAMASI.

REJA:

1. Asosiy tushunchalar.
2. Geterogen muvozanatning umumiy sharti.
3. Fazalar qoidasi.
4. Klauzius Klayperon tenglamasi.
5. Bir komponentli sistemalar. Suvning xolat diagrammasi.

Asosiy tushunchalar

Ma’lumki, birdan ortiq fazasi bo’lgan sistema – geterogen sistema deb ataladi. Xo’sh, “faza” deganda nima nazarda tutiladi? Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlari bilan ajralgan, ulardan o’z termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan sistemaning bir jinsli qismiga faza deyiladi.

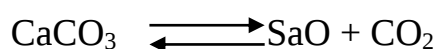
Suyuq va qattiq fazalar kondensirlangan fazalar deb ataladi. Birdan ortiq fazalardan tashqil topgan sistemadagi muvozanatni geterogen yoki fazaviy

(fazalararo) muvozanat deb ataladi. Bu xolatda sistema fazalar soni, tarkibi va termodinamik xossalari bilan xarakterlanadi.

Sistmadan ajratib olinishi va aloxida mavjud bo'la olishi mumkin bo'lgan sistemaning tarkibiy qismiga komponent deyiladi. Masalan KNO_3 ning suvdagi eritmasi misolida komponentlar soni 2 ga teng. Chunki KNO_3 molekulasida eritmada faqat kaliy va nitrat ionlari ko'rinishida bo'lgani bilan aloxida K^+ va aloxida NO_3^- ionlarini ajratib olib bo'lmaydi.

Agar muvozanat xoldagi sistemada komponentlar orasida kimyoviy reakstiya borsa, komponentlar sonini topish uchun tarkibiy qismlar sonidan kimyoviy reakstiyalar soni ayiriladi.

Misol CaCO_3 , CaO , CO_2 sistemasida quyidagicha reakstiya beradi:



Bu sistemada uchta komponent mavjud bo'lsa xam komponentlar soni 2 ga teng.

Har qanday fazaning tarkibini – aniqlash uchun lozim bo'lgan tarkibiy qismlarning eng kichik soni erkli komponentlar soni deyiladi. Umuman, erkli komponentlar soni muvozanat sistemasini tashqil qiluvchi tarkibiy qismlar sonidan shu qismlarni boglovchi tenglamalar sonini ayirmasiga teng. Yuqoridagi misolda $3-1=2$ ga teng.

Sistemaning termodinamik xossalari – temperatura, bosim, xajm, konstantrastritiya bilan xarakterlanadi.

Sistemaning termodinamik xossasini aniqlash uchun zarur bo'lgan parametrlarning eng kichik soni – erkinlik darajalar soni deyiladi.

Masalan, sistema gaz xolatdagi bir komponentdan iborat bo'lsin. Gazlar xolat tenglamasini ($PV=nRT$) nazarda tutib, bu sistemaning termodinamik xolatini aniqlash uchun kamida ikki parametr qiymati ma'lum bo'lishi kerak. Demak, bu misolda erkinlik darajasi 2 ga teng.

2-misol. Ma'lum bir suyuqlik o'zining bufi bilan muvozanatda turgan bo'lsin ($T=\text{const}$).

Ma'lumki, suyuqlikning buf bosimi faqat temperaturaga bo'liq va u o'zgarmas temperaturada o'zgarmas kattalikdir. Ya'ni ma'lum temperaturada ma'lum bosim bo'ladi. Ikki parametr ma'lum bo'lgandan so'ng uchinchi parametr (xolat tenglamasi bo'yicha) xam ma'lum bo'ladi. Demak bu sistemaning erkinlik darajasi birga teng ekan.

Erkinlik darajalar sonining yana bir ta'rif mavjud. Erkinlik darajalar soni fazalar sonini o'zgartirmasdan turib ma'lum chegarada o'zgartirilishi mumkin bo'lgan mustaqil o'zgaruvchilar (parametrlar) soniga teng.

Buni yuqoridagi misollarda ko'rish mumkin.

Geterogen muvozanatning umumiy sharti

Xar qanday sistemada muvozanatning umumiy shartini komponentlarning kimyoviy potentsiallar yordamida ifodalasak quyidagicha bo'ladi:

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

Faraz qilaylik, muvozanat xolatidagi sistemada α va β fazalar mavjud bo'lsin va i -komponent α fazadan β fazaga o'tsin. Boshqa komponentlar miqdorlari o'zgarmas bo'lsin. Bunda

$$\mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} + \mu_i^{(\beta)} dn_i^{(\beta)} = 0$$

bo'ladi. $dn_i^{(\alpha)} = -dn$ (chunki dn mol i – komponent α fazadan β fazaga o'tayapti) va $dn_i^{(\beta)} = dn$. Demak, $-\mu_i^{(\alpha)} dn + \mu_i^{(\beta)} dn = 0$ bo'ladi. Bundan $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$ bo'ladi. Umuman i – komponent uchun quyidagicha yozish mumkin. $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$

Bu geterogen muvozanatning umumiy shartidir.

Bu shartni kengroq (ko'p fazali komponentli sistemaga tadbiq kilcak) olsak, fazalararo muvozanat sharti-xamma fazalardagi xar qaysi komponentning kimyoviy potentsiallarini tengligidir.

Demak, i -komponentning o'z-o'zicha α fazadan β fazagacha o'tish sharti.

$$\mu_i^{(\alpha)} > \mu_i^{(\beta)}$$

Yuqoridagi tenglamalarni real gazlar uchun yozsak $f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)}$,

$$f_i^{(\alpha)} > f_i^{(\beta)}$$

Fazalar qoidasi

Fazalararo muvozanatning asosiy qonuni-Gibbsning fazalar qoidasi geterogen sistemalardagi o'tishni o'rganishida termodinamikaning 2-qonunini eng muxim qo'llanilishidir.

Bu qoida geterogen sistemani xarakterlovchi uch kattalikni-fazalar soni F , komponentlar soni K , erkinlik darajalari soni S , ni bir-biri bilan bo'laydi. Muvozanatning xamma fazalarida temperatura, bosim va xar qaysi komponentning kimyoviy potentsiali bir xil bo'ladi.

Muvozanat xolatidagi sistemada xamma fazalardagi temperatura, bosim va xar qaysi komponentning kimyoviy potentsiali bir xil bo'ladi. K-miqdorda komponent tutgan xar qanday fazaning tarkibini bilish uchun K-1 komponentning miqdorini bilish kifoya. F ta faza bo'lgan sistemaning tarkibini bilish uchun F (K-1) mustaqil komponentlar sonini bilish, yani mustaqil o'zgaruvchi parametrlarni bilish kerak. Sistemaning termodinamik xolatini aniqlash uchun T, V, P, lardan 2 tasini bilish kerak. Demak, mustaqil o'zgaruvchi parametrlar soni $F (K-1) + 2$ ga teng bo'ladi.

Sistemaning komponentlarini 1,2,3,... K bilan, fazalar esa 1,2,3,4,... F bilan ifodalab, muvozonatda xar qaysi komponentning kimyoviy potentsiali xamma fazalarda bir xil bo'lgani uchun;

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)}; \dots \mu_1^{(f-1)} = \mu_1^{(f)}; \text{ bu erda } (F-1) \text{ tenglama}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}; \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)}; \dots \mu_2^{(f-1)} = \mu_2^{(f)}; (F-1) \text{ tenglama}$$

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)}; \mu_k^{(2)} = \mu_k^{(3)}; \dots \mu_k^{(f-1)} = \mu_k^{(f)}; (F-1) \text{ tenglama bor.}$$

Demak, tenglamalar soni (F-1) K ga teng. Demak mustaqil o'zgaruvchi parametrlar soni, ya'ni erkinlik darajasi

$S = +[F(K-1) + 2] - [K(F-1)]$ bo'la, bundan $S + F = K + 2$ tenglamani xosil qilamiz. Bu tenglama fazalar qoidasini matematik ifodasidir.

Klayperon-Klauzius tenglamasi.

Biror toza moddani bir fazadan ikkinchisiga o'tishidagi qonuniyatlarini ko'ramiz. Bunga suyuqlanish, buqlanish, qaynash, qattik xoldan gaz xolatga o'tishi va xokazolar misol bo'la oladi. Ikkala fazada moddaning kimyoviy potentsiali uchun ifodalarni yozsak

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dP, d\mu^{(2)} = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dP,$$

Muvozanatda $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ bo'lishi kerak. Unda yuqoridagi tenglamalardan quyidagini xosil qilamiz $\Delta S / \Delta V = dP / dT$

$$\text{Bu erda } \Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}; \quad \Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$$

/aytar izotermik o'tish jarayonlari uchun $\Delta S = \Delta H_{f.u.} / T$ bo'ladi. Bu erda $\Delta H_{f.u.}$ - faza o'tish issiqligi ; T- faza o'tish temperaturasi. Bu ifodani yuqoridagi tenglamaga qo'ysak

$$dp/dT = \Delta H_{f.u.} / T \Delta V$$

Bu ifodani Klayperon- Klauzius tenglamasi deb ataladi.

Kondensirlangan (suyuq $\xrightleftharpoons{\text{qattiq}}$) sistemadagi o'tishlar uchun bu tenglamani qo'llaymiz.

Biror moddani suyuqlanish (erish) jarayon uchun quyidagi ko'rinishda $dT/dp = T\Delta V/\Delta H_{er}$

Bu erda dT/dp – bosim o'zgarishi bilan suyuqlanish temperaturasi o'zgarishi: T – suyuqlanish (erkin) temperaturasi, K; ΔH_{er} – erish issiqligi; $\Delta V = V_2 - V_1$ – erish jarayonida hajmni o'zgarish.

Buflanish va sublimatlanish jarayonlari uchun Klayperon- Klauzius tenglamasi boshqacharoq ko'rinishda yozish mumkin.

Bufl xajmi suyuqlik modda hajmidan ko'p farq qilgani, ya'ni $V_{bu} \gg V_{suyuq}$ ligidan $\Delta V = V_{bu} - V_{suyuq}$

Tenglamadagi $\Delta V \approx V_{bu}$ deb olinsa katta xato bo'lmaydi. 1 mol ideal gaz yoki bufl uchun $V_{bu} = RT/P$

Bu ifodani yuqoridagi tenglamaga qo'ysak, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi. $V_{bu} = RT/P$ $d \ln P / dT = \Delta H_{bu} / RT^2$

Bu erda ΔH_{bu} – molyar buflanish issiqligi. Uncha katta bo'lmagan temperaturalar oralig'ida ΔH_{bu} ni o'zgarimas deb olib, yuqoridagi ifodani integrallasak quyidagini xosil qilamiz.

$$\ln P = c - (\Delta H_{bu} / R) \cdot 1 / T$$

Bu erda s-integrallash doimiysi.

Bu tenglamadan $\ln P$ va $1/T$ orasida to'g'ri chiziqli boflanish borligi ko'rinib turibdi. Shu chizmadan foydalanib (burchak tangensi yordamida) buflanish issiqligini aniqlash mumkin. (yoki sublimatlanish issiqligini)

Yuqoridagi tenglamani r_1 dan r_2 gacha va mos ravishda T_1 dan T_2 gacha integrallab ($\Delta H_{bu} = \text{const}$, deb qarab) quyidagi ifodani xosil qilamiz

$$\ln P_2 / P_1 = \Delta H_{bu} / R \cdot T_2 - T_1 / T_2 T_1$$

Bu tenglamadan foydalanib ikki temperaturadagi bufl bosimlari malum bo'lsa, molyar buflanish issiqlikni topish mumkin.

Bir komponentli sistemalar. Suvning xolat diagrammasi.

Bir komponentli sistemalarda fazalar xar xil agregat xolatdagi bir xil moddadan iborat bo'lsin. Agarda modda bir necha xil krisstallik modifikatsiya xolatlarida mavjud bo'la olsa, ularni xar biri aloxida faza bo'ladi. Masalan, suv 6 modifikatsiyali muzni xosil qilishi, oltingugurt monoklinik yoki rombik shakllarda

fosfor, oq, qora va siyox rang ko'rinishlarda bo'lishi ma'lum. Yuqoridagi modifikatsiyalar (turlar) ma'lum temperatura oralig'idagi na(intervalda) barqarordir.

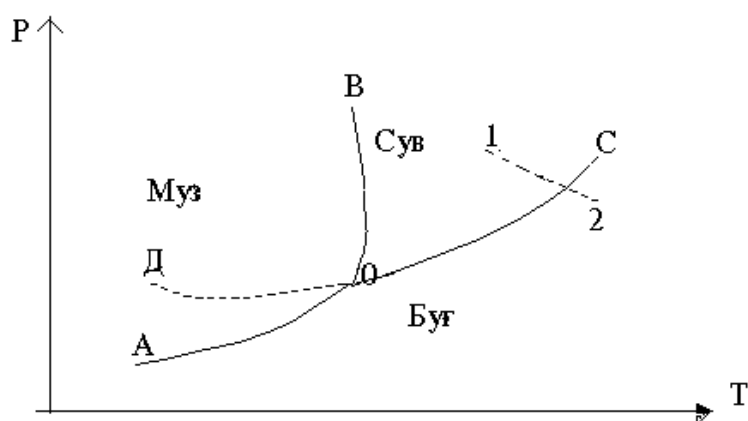
Yuqoridagi tenglamaga $K=1$ bo'lsa, erkinlik darajasi

$$S=3 - F \text{ bo'ladi.}$$

Demak, muvozanat xolatida sistemada 3 dan ortiq faza bo'lishi mumkin emas, ya'ni bir fazali?, ikki va uch fazali sistemalar mavjud bo'lishi mumkin.

Sistemaning xolatini ifodalovchi diagrammalar xolat (yoki fazoviy) diagrammalari deb ataladi.

Biz Sizlar bilan o'rtacha bosimlardagi suvning xolat diagrammasini ko'rib chiqamiz. (1Mpa gacha).



Suvning xolat diagrammasi

Bu chizmadagi egri chiziqlar ikki fazalar orasidagi muvozanatni bildiradi.

OS – suyuq suvning buf bosimini temperaturaga bogliqligini ifodalaydi va buflanish egrisi deb ataladi.

OV – suvni muzlash temperaturasi tashqi bosimga bo'liqlik egrisidir va uni suyuqlanish egrisi deb xam ataladi.

OA – muzning buf bosimini temperaturaga bo'liqlik yoki sublimatlanish egrisi deb ataladi.

1 – figurativ nuqta bilan belgilangan sistemaning erkinlik darajasi

$S=3-1=2$ Demak, ma'lum chegarada temperatura va bosimni o'zgartirish mumkin va bunda sistemada fazalar soni va xili o'zgarmaydi va sistema ikki (yoki bi) variantlik deyiladi.

2 – nuqtada sistemaning erkinlik darajasi $S=3-1=1$ ga teng bo'ladi. Demak, bunda yoki temperaturani yoki bosimni (faqat bittasini) ma'lum chegarada o'zgartirish mumkin va sistema bir (yoki - mono) variantli deyiladi.

OD egrisi o'ta sovitilgan suvning to'yingan bux bosimini temperaturaga bog'liqligini ifodalaydi. Bu metastabil xolat bo'lib, bir necha muz kristallari kiritilsa, butun sistema muzlaydi.

O nuqtada (uchlama nuqta) uch faza muvozanatda bo'ladi va bunda erkinlik darajasi $S=3-3=0$ ga teng bo'ladi. Ya'ni sistema variantsiz deyiladi. Ya'ni bu xolat faqat ma'lum shart – sharoitda amalga oshirilishi mumkin ($r=6,1$ g Pa va $T=273,157$ K ($0,0076^{\circ}\text{S}$))

Uchlama nuqtadagi sistemaga issiqlik keltirilsa, bu issiqlik muzini erishiga sarf bo'ladi, lekin muz to'la – to'kis eriguncha sistemada bosim xam, temperatura xam o'zgarmaydi.

Muz erigandan so'ng, sistemada ikki faza (suyuq suv va bux) qoladi va sistema bir (mono) variantli ($s=1$) va bundan keyin qizdirish davom ettirilsa jarayon OS egri bo'yicha boradi.

Yuqori bosimlarda xar xil (6) modifikastiyadagi muzlar xosil bo'lishi kuzatiladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Geterogen sistema deb, fazalar soni birdan ortiq bo'lgan sistemaga aytiladi.

Sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegaralari bilan ajralgan, ulardan termodinamik xossalari bilan (goxida kimyoviy tarkibi bilan xam) farq qiladigan sistemaning bir jismli qismiga faza deyiladi.

Suyuq va qattiq fazalar kondensirlangan fazalar deb ataladi.

Geterogen yoki fazalararo muvozanat deganda birdan ortiq fazalardan tashqil topgan sistemadagi muvozanatga aytiladi.

Komponent deb, sistemadan ajratib olinishi va aloxida mavjud bo'la olishi mumkin bo'lgan sistemaning tarkibiy qismiga aytiladi.

Sistemaning erkinlik darajalar soni sistemaning termodinamik xolatini aniqlash uchun zarur bo'lgan erkli parametrlarning eng kichik soniga aytiladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollar.

1. Faza nima?

2. Fazalararo yoki geterogen muvozanat tushunchani misollar keltirib izoxlang.
3. Erkinlik darajalari soni nimani bildiradi?
4. Komponentlar soni nimani ifodalaydi?
5. Geterogen sistemalarda muvozanatning umumiy shartini ifodalang.
6. Gibbsning fazalar qoidasini keltiring va izoxlang.
7. Klauzius-Klayperon tenglamasidan foydalanib, qanday termodinamik ko'rsatgichlarni aniqlasa bo'ladi?
8. Suvning xolat diagrammasi misolida fazalar qoidasini tadbqiqini tushuntiring.
9. Geterogen sistemalarda biror komponentning o'z-o'zicha bir fazadan ikkinchi fazaga o'tish sharti.
10. Biror suyuqlikning buqlanish issiqligini qanday aniqlash mumkin?

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 135-133, 219-227 betlar.
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 153-162 betlar.
- 3.Fizik kimyo fanidan amaliy mashfulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 44-48 betlar.

Ma'ruza № 10.

ERUVCHANLIK MUAMMOLARI: GAZLARNING SUYUQLIKDA, QATTIQ MODDALARNI SUYUQLIKDA ERISHI.

REJA:

1. Gazlarning suyuqlikda erishi. Genri qonuni.
2. Ikki suyuqlik qavatida uchinchi moddaning taqsimlanishi. Ekstrakstiya.
3. Qattiq moddalarni suyuqliklarda erishi.

Gazlarning suyuqliklarda erishi

Gazlar suyuqliklarda ma'lum miqdorda eriydi. Gaz fazasi bilan eritma muvozanatda bo'lganda erigan gaz miqdori (eruvchanligi) xaroratga va gazning porstial bosimiga bo'liq. Gazlarni eruvchanligiga bosimning ta'siri Genri qonuni bilan ifodalangan:

$$R=k_a \quad R=kN$$

Bu qonun kichik bosimlardagina o'z kuchini saqlaydi. Agar N eruvchanlik bo'lsa, $N = P/K$, bo'ladi. Binobarin, eruvchanlik gazning porstial bosimiga proporstional $1/k=K$ eruvchanlik koeffistienti deyiladi. Ker qiymati erituvchida erigan gaz xajmini ko'rsatadi.

Gazlar eriganda issiqlik ajraladi, shunga ko'ra Le-Shatele prinstipiga binoan xarorat ortishi bilan eruvchanlik kamayadi bu bo'flanish quyidagicha ifodalanadi:

$$(\partial \ln N / \partial T)_p = -Q / RT_2$$

Q – gazning porstial issiqligi. Bu tenglamani T_2 va T_1 chegarasida integrallasak

$$\ln N = - \int_{T_1}^{T_2} Q / RT_2 dT$$

Agar Q temperaturaga boʻliq boʻlmasa, ya'ni turfun son deb faraz qilinsa, $\ln N_2/N_1 = Q(T_2 - T_1) / RT_1 T_2$ ga teng boʻladi. Bu tenglamadagi N_2 va N_1 lar T_1 va T_2 temperaturalardagi eruvchanlikdir.

Ikki suyuqlik qavatida uchinchi moddaning taqsimlanishi. Ekstrakstiya.

Amaliy jixatdan bir birida erimaydigan ikki suyuqlik qatlamidan iborat sistemaga uchinchi modda qoʻshilsa, bu modda ikki qatlam boʻylab taqsimlanadi. Muvozanatda uchinchi moddaning kimyoviy potentsiali ikki qavatda bir xil boʻladi.

$$\mu_1 = \mu_2$$

Ma'lumki, real eritmalarda kimyoviy potentsial ifodasi quyidagicha $\mu_{0,1} + RT \ln a_1 = \mu_{0,2} + RT \ln a_2$

boʻladi. Bu erda a_1 , a_2 – uchinchi moddaning birinchi va ikkinchi qatlamidagi termodinamika aktivligi;

$\mu_{0,1} = \mu_{0,2}$ – birinchi va ikkinchi uchinchi moddaning standart kimyoviy potentsiali.

Yuqoridagi ikki tenglamalardan $\ln a_2/a_1 = 1/RT (\mu_{0,1} - \mu_{0,2}) = \ln K$ va bundan $K = a_2/a_1$ xosil boʻladi.

Oxirgi tenglama taqsimlanishi qonuni ifodasidir.

K – taqsimlanishi koefitsientidir va bu tenglamalarga muvofiq oʻzgarmas xaroratda oʻzgarmas kattalikdir. Koefitsient qiymati xaroratga erituvchi va eriyotgan moddalar tabiyatida boʻliq. Shunday qilib muvozanatda uchinchi moddaning ikkala katlamdagi aktivligi orasidagi nisbat oʻzgarmas xaroratda oʻzgarmas kattalikdir.

Amaliy maqsadlar uchun, suyultirilgan eritmalarda aktivlik oʻrniga konstantrasiyani qoʻllash mumkin.

$$K = \frac{c_2}{c_1}$$

Soʻnggi tenglamani Nernstning taqsimlanish qonuni xam deyiladi.

Agar erigan (uchinchi) modda erituvchilardan birida dissostiyalansa yoki assostialansa, buni e'tiborga olish kerak boʻladi va taqsimlanish qonuni ko'rinishi quyidagicha boʻladi.

$$K = K_{\mathcal{A}} K = \frac{c_2^n}{c_1}$$

Bu tenglamani Shilov tavsiya etgan bo'lib, bu tenglamadagi $K=K_{\gamma_1/\gamma_2}$ ga tengdir. γ_1/γ_2 uchinchi (taqsimlanayotgan) moddaning birinchi va ikkinchi erituvchidagi aktivlik koeffitsientlari. Kd dissostialaniyash natijasida zarrachalar sonini o'zgarishi. Agar $AV \rightarrow A+V$ jarayoni borayotgan bo'lsa, $n=2$ agar $AV \rightarrow (AV)_2$ jarayoni borayotgan bo'lsa, $n=1/2$ ga teng bo'ladi.

Taqsimlanish qonuni yordamida termodinamik aktivlikni xisoblash mumkin.

EKSTRAKSTIYA.

Ekstrakstiya amaliyotda sanoatning juda ko'p soxalarida keng qo'llanilayotgan jarayondir. Moddalarni bir suyuqlik xajmidan yoki qattiq moddalar jismidan biror erituvchi (ekstragent) yordamida ajratib olishga ekstrakstiya deyiladi. Misol tariqasida paxta chigitidan yof ajratib olinishi, choy damlaganda xar xil moddalarni suvga o'tishi va boshqalarni keltirish mumkin. Umuman, ekstrakstiya jarayoni moddaning bir-biri bilan amalda aralashmayotgan erituvchilar (moddalar) o'rtasida taqsimlanishga asoslangan.

Ekstrakstiya bir yoki bir nechta bosqichda olib borilishi mumkin.

Erituvchining V_1 xajmida g_0 gr ekstrakstiya qiladigan modda bo'lsin. Unga V_2 xajm ekstragent qo'shib, ishlov berilganda, birinchi erituvchida g_1 modda qolsin. Bunda ekstragentga $(g_0 - g_1)$ gr modda o'tadi. Demak, birinchi erituvchida va ekstragentda modda konstentrastiyalari:

$$C_1=g_1/V_1 \quad C_2=g_0 - g_1/V_2$$

Bu qiymatlarni taqsimlanish qonuni ifodasiga qo'yilsa

$$K=S_1/S_2+g_1V_2/V_1(g_0 - g_1) \text{ xosil bo'ladi.}$$

Bundan $g_1=g_0 \cdot KV_1/(KV_1+V_2)$

Agar birinchi eritma yana shu miqdordagi V_2 ekstragentning yangi miqdori bilan ishlansa, birinchi erituvchida ekstrakstiya qilinmasdan qolgan modda g_2 deb belgilasak.

$$g_2 = g_1 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2$$

ni xosil qilamiz. Agar jarayonni n marta takrorlansa, ekstrakstiya qilinmasdan qolgan modda miqdori g_n desak, u

$g_n = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n$ ga teng bo'ladi. Agarda n marta ekstrakstiya qilingandan olingan

modda miqdori $g_e = g_0 - g_p$ ga teng bo'ladi. Yoki $g_s = g_0 \left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \right]$

Demak, bu jarayonlarda pV_2 ekstragent sarf bo'ladi. Agar pV_2 ekstragent bilan bir marotaba jarayon olib borilganda ekstrakstiya qilinmasdan qolgan modda g_1 bo'lsa, ekstrakstiya qilingan modda miqdori g_e

bo'ladi. $g_s' = g_0 - g_1' = g_0 \left(1 - \frac{KV_1}{KV_1 + nV_2} \right)$ Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki, jarayon

ekstragentning kam-kam ulushlarida bir necha bosqichlarida olib borilganda nisbatan ko'prok modda ekstrakstiya qilinadi.

QATTIQ MODDALARNI SUYUQLIKDA ERISHI.

Qattiq moddalarni suyuqliklarda erishi qattiq modda bilan muvozanatda turgan eritmadagi shu modda konsentratsiyasi bilan o'lchanadi. Umuman olganda, qattiq modda va uning eritmasi orasidagi muvozanatda shu moddaning ikkala fazada kimyoviy potentsiali teng bo'lishlik sharti bajarilishi kerak. /attiq moddalar ustidagi buf bosimlari kichikligini xisobga olsa bu shartni bosimlar tengligi bilan almashtirilsa bo'ladi. Ya'ni $P_A^1 = R_A$; R_A^1 , R_A - kristall va eritma ustidagi A moddaning buf bosimlari. Oddiy sistemalarda $R_A = N_A P_A^0$, bo'lishi kerak.

Bu erda R_A^0 suyuq xolatdagi A moddaning to'yingan buf bosimi.

Bundan $N_a = P_a / P_a^0$

Bu ifodani to'yingan eritmaga qo'llasak, N_a to'yingan eritma konsentratsiyasini ya'ni eruvchanlikni bildiradi. R_a – yuqorida kristall ustidagi bosimga teng bo'lishi kerakligini ko'rsatilganligini xisobga olinsa,

$$N_a = P_A^1 / P_A^0$$

Bu tenglama eruvchanlikni shu temperaturadagi qattiq va suyuq xoldagi moddaning to'yingan buf bosimlari bilan bo'liqlikni ifodalaydi. Bu buf bosimlarining temperaturaga bo'liqligini oldin berilgan (Klayperon-Klauzius) tenglamadan foydalanib yozsak,

$$\ln P_A^0 = -\frac{\Delta H_{\text{er}}}{RT} + C_{\text{er}}$$

$$\ln P_A^1 = -\frac{\Delta H_{\text{er}}}{RT} + C_{\text{er}}$$

bu erda ΔN_{subl} , ΔN_{bug} – sublimatlanish va buflanish issiqliklari, ularning farqi $\Delta N_{\text{subl}} - \Delta N_{\text{bug}} = \Delta N_{\text{suyuq}}$ – suyuqlanish issiqligiga tengligini yozsak va yuqoridagi tenglamalarni bir-biridan ayirsak,

$$\frac{\ln P'_A}{P_A^0} = \ln N_A = -\frac{\Delta H_{\text{сжог}}}{RT + C} \quad S = S_{\text{subl}} - S_{\text{bug}}$$

Oldin I.F. Shreder, keyinchalik Le-Shatele tomonidan keltirilib chiqarilgan bu tenglama bo'yicha eruvchanlik faqatgina temperaturaga bo'liq bo'lib erituvchi tabiatiga bo'liq emasligini ko'rsatadi.

Tanyach so'z va iboralar izoxi.

Genri qonuniga binoan gazlarni suyuqliklarda eruvchanligi gazning parstial bosimiga to'fri proporstional darajada bo'lik.

Taqsimlanish koeffistienti birinchi va ikkinchi qavatlarda tarqalgan uchinchi moddaning konstentraziyalari nisbatiga teng bo'lib, u o'zgarmas xaroratda o'zgarmas kattalikdir.

Ekstrakstiya deb, biror suyuqlik xajmidan yoki qattiq moddalar jismidan biror moddani erituvchi (ekstragent) yordamida ajratib olishga aytiladi. I.F. Shreder tenglamasiga binoan qattiq moddalarni suyuqliklarda eruvchanligi faqatgina xaroratga bo'liq bo'lib erituvchi tabiatiga bo'liq emas.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Genri qonuning matematik ifodasini keltiring va izoxlang.
2. Ikki suyuqlik qatlamida uchinchi moddani taqsimlanishi nimalarga bo'liq?
3. Taqsimlanish qonunini matematik ifodasini keltiring. Nernst va Shilov tenglamalarini izoxlang.
4. Ekstrakstiya nima? Ta'rifini va misollar keltiring.
5. Ko'p marotaba ekstrakstiyani bir yo'la ekstrakstiyadan afzalligini isbotlang.
6. Qattiq moddalarni suyuqliklarda erishi nimalarga bo'liq? Shreder tenglamasini izoxlang.
7. Gazlarning suyuqlikda erishiga bosim qanday ta'sir etadi?
8. Xarorat ortishi bilan gazlarni suyuqliklarda erishi kamayishini izoxlang.
9. Taqsimlanish qonuning axamiyatini tushuntiring.
10. Ekstragent, ekstraktiv deb nimalarga aytiladi?

Adabiyotlar:

1.X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O’zbekiston”, 2000., 211-215 betlar.

2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 193-197, 200-202 betlar.

Ma’ruza № 11.

BINAR SUYU/LIK SISTEMALAR. KONOVALOV VA VREVSKIY /ONUNLARI. SUYU/LIKLARNI XAYDASH.

REJA:

1. Suyuqlik va bux fazasi muvozanati.
2. Suyuq aralashmalarning xolat diagrammalari.
3. Suyuq aralashmalarni xaydash.

Suyuqlik va bux fazasi muvozanati.

Binar (ikki komponentli) sistemalarni grafik usulda tasvirlash uchun uch o’qli koordinata sistemasini olish kerak. Chunki fazalar qoidasini bu sistemalariga tadbiq etsak $S + F = 4$ bo’ladi va $F=1$ bo’lganda $S=3$ ga teng bo’ladi. Lekin 3 o’qli koordinata sistemasini qo’llash ancha noqulay. Ba’zan sistemadagi xolat o’zgarishlar turfun bosim yoki turfun temperaturada boradi. Bu xolatlarda fazalar qoidasi $S+F=K+1$ ko’rinishda qo’llaniladi va erkinlik darajasi ko’pi bilan 2 ga teng bo’lishi mumkin va bunday sistemani xolatini ikki o’qli koordinata sistemi bilan tasvirlash mumkin. Bunda ordinatalar o’qiga bosim yoki temperatura qo’yilib, abstissalar o’qida tarkib beriladi. Ko’pincha tarkib molyar qismlar ko’rinishida beriladi (buni chizmada ko’rish mumkin).

Agar binar sistemaning ikkala komponenti xam uchuvchan bo’lsa, ya’ni toza xolda ularning bux bosimlari katta bo’lsa, bux fazada ikkala komponent xam mavjud bo’ladi. To’g’ri, muvozanatda turgan bux va suyuqlikning tarkiblari bir xil bo’lmisliklari mumkin, lekin bux fazaning tarkibi suyuq fazaning tarkibiga va komponentlarning uchuvchanligiga bog’liqdir.

Bular orasidagi bog’lanishlarni D.F. Konovalov o’rganib, ikki qonun sifatida ta’rif etgan.

1 – qonun ta’rifi:

a) biror komponentning nisbiy miqdori suyuq fazada oshirilsa, bu fazada xam uning miqdori ortadi;

b) eritmaga qo'shilganda eritmaning umumiy bu bosimini oshiruvchi (yoki eritmaning qaynash xaroratini pasaytiruvchi) komponent bu fazada nisbatan ko'p bo'ladi.

Tabiiyki, suyuqlik va bu fazalar tarkibi orasidagi bo'lanishni bilish uchun birinchi va ikkinchi komponentlarning bu fazadagi molyar qismlarini N_1^1 , N_2^1 , mollar sonini n_1 , n_2 , suyuqlikdagi molyar qismlarini N_1 , N_2 , komponentlarning toza xoldagi bu bosimi P_1^0 , P_2^0 , ularning eritmadagi bu bosimlarini P_1 , P_2 , eritmaning umumiy bosimi R deb belgilasak, Dalton qonuniga muvofiq a-komponent uchun:

$$\frac{na}{\sum na} = \frac{Pa}{\sum Pa} \quad Pa = \frac{na \cdot \sum Pa}{\sum na} = NaP \quad \text{va} \quad Na = Pa/P$$

Bundan, biz o'rganayotgan ikki komponentli suyuq sistema uchun

$$N_1^1 = \frac{P_1}{P} \quad N_2^1 = \frac{P_2}{P}$$

Raul qonuniga ko'ra
$$P = P_2^0 + N_1(P_1^0 - P_2^0)$$

Biz yuqoridagi tenglamalardan
$$\frac{N_1}{N_1^1 \cdot P_1^0} = P_2^0 + N_1(P_1^0 - P_2^0)$$

Bundan
$$\left(\frac{1}{N_1^1} - 1\right) = \frac{P_1^0}{P_2^0} \left(\frac{1}{N_1} - 1\right), \left(\frac{1}{N_2^1} - 1\right) = \frac{P_1^0}{P_2^0} \left(\frac{1}{N_2} - 1\right)$$

Agar $R_1^0 = R_2^0$ bo'lsa, $N_1^1 = N_1$ va $N_2^1 = N_2$ bo'ladi. Demak, agar komponentlarning uchuvchanligi bir xil bo'lsa, fazalarning tarkibi xam bir xil bo'ladi. Xarorat o'zgarishi bilan ko'pincha R_1^0 , R_2^0 lar turlicha o'zgaradi va fazalar tarkibi xam xar xil bo'ladi.

Ma'lumki, Klauzius-Klayperon tenglamasiga muvofiq xarorat o'zgarishi bilan bu bosimning o'zgarishi molyar bo'lanish issiqligiga bo'liq. Binobarin, xarorat o'zgarishi bilan bu fazasi tarkibining o'zgarishi komponentlarning molyar bo'lanish issiqliklari orasidagi nisbatga bo'liq bo'lishi kerak.

Bu to'rtisida M.S. Vrevskiy qonunida bunday deyiladi:

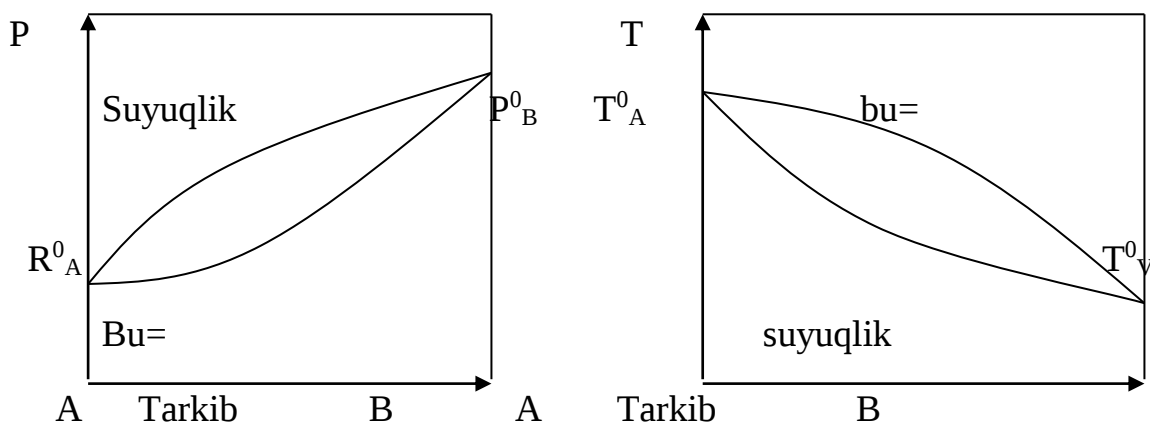
Xarorat ortganda parstial molyar bo'flanish issiqligi katta bo'lgan komponentning nisbiy miqdori bu fazada oshadi (bu Vrevskiyning birinchi qonuni deyiladi).

Suyuqlik aralashmalarining xolat diagrammalari

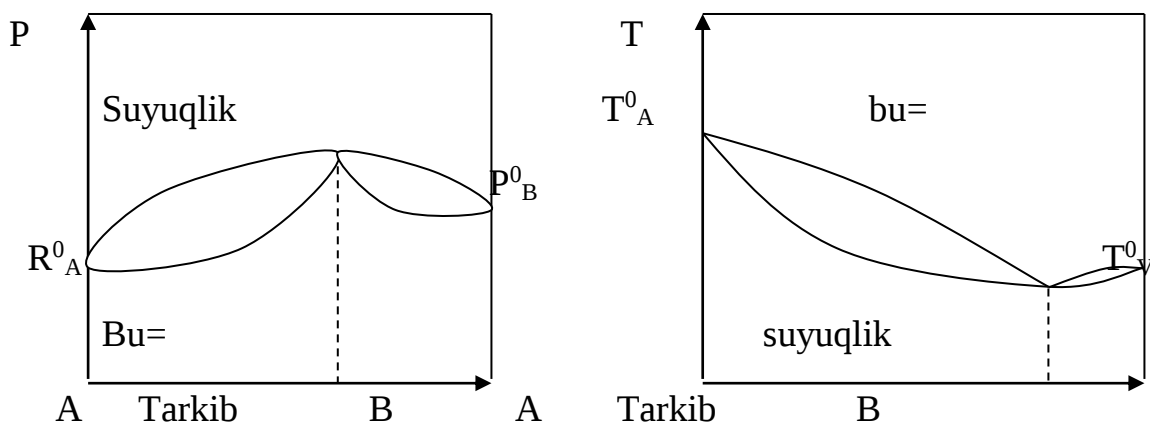
Aralashmalardagi komponentlarning qaynash xaroratlari xar xil bo'lganligidan suyuq va bux fazalar tarkibi xar xil bo'lishi mumkin.

Binobarin xolat diagrammasida biri-suyuqlik tarkibi va ikkinchisi – bux tarkibiga mos keladigan ikki egri chiziq bo'lishi kuzatiladi. Real eritmalar Raul qonunidan chetga chiqqanligi sababli umuman tarkib bilan bux bosim orasidagi bog'lanish to'g'ri chiziq qonuniga muvofiq o'zgarmaydi va diagrammada egri chiziq xosil bo'ladi. Diagrammalar umuman olganda uch toifa bo'lishi mumkin.

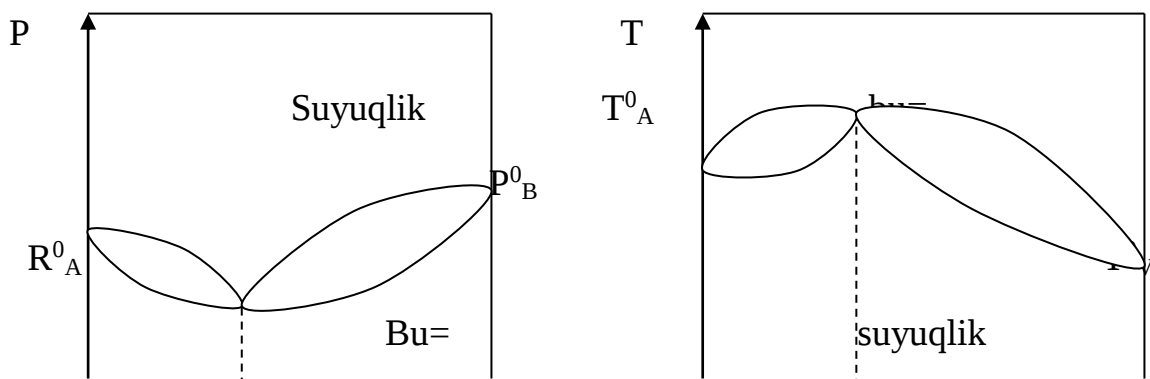
I - toifa



II - toifa

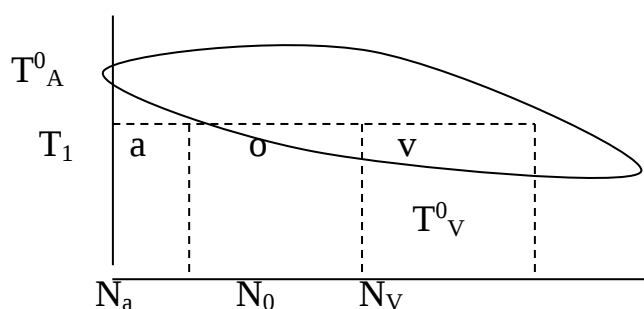


III - toifa





Birinchi toifa diagrammalarini ko'radigan bo'lsak, T-tarkib diagrammasida yuqoridagi egri chiziq buf chiziqi bo'lib, u qaynash xarorati bilan buf fazasi tarkibi orasidagi bo'lanishni ifodalaydi; pastki chiziq esa, suyuq fazaga mansub, chunki u qaynash xarorati bilan suyuq faza tarkibi orasidagi bo'lanishni aks ettiradi. Buf egrisidan yuqorini buf soxa, suyuqlik egrisidan pastni suyuqlik soxasi tashqil kiladi. Bufning bosimi qaynash xaroratiga teskari proporsional bo'lgani uchun R-tarkib diagramma T-tarkib diagrammaning teskarisi bo'ladi. Buf va suyuqlikning egrilarining o'rtasi geterogen soxadani iborat bo'lib, buf suyuqlik bilan muvozanatda turadi. Geterogen soxa ichidagi figurativ nuqtalarda suyuq va buf fazada turgan moddalarning miqdorlari (molyar qismlari) va fazalarning tarkibi Richag qoidasi asosida aniqlanadi. Buni quyidagi chizmada ko'rish mumkin:



N_a – tarkibli suyuq aralashmani qizdirsak, T_1 xaroratda qaynash boshlanadi va bir qism suyuqlik bufga aylanadi. Suyuqlik va buf fazalarining tarkibini aniqlash uchun 0 nuqtadan tarkib o'qiga paralel ravishda buf va suyuqlik egrisiga chiziq o'tkaziladi. Suyuqlik egrisiga uchrashgan a-nuqta to'g'ri kelgan tarkib suyuqlik tarkibini (N_a), buf egrisida bilan uchrashgan v-nuqtaga to'g'ri kelgan tarkib esa, buf tarkibini (N_B) ko'rsatadi.

Oa – chiziq suyuqlik elkasi, Ob-chiziq esa buf elkasi deyiladi. Agar m_c – suyuqlikning, m_b – bufning miqdori bo'lsa, Richag qoidasiga muvofiq

$$m_c \cdot Oa = m_b \cdot Ob \quad \text{va} \quad m_c/m_b = Ov/Oa$$

Demak, elkalarni grafikdan o'lchab, ularning nisbatini olib, fazalarni nisbiy miqdorini bilish mumkin. Agar olingan eritmaning miqdori

$$m = m_c + m_b$$

ma'lum bo'lsa, m_c, m_b , larning absolyut miqdorini hisoblash mumkin.

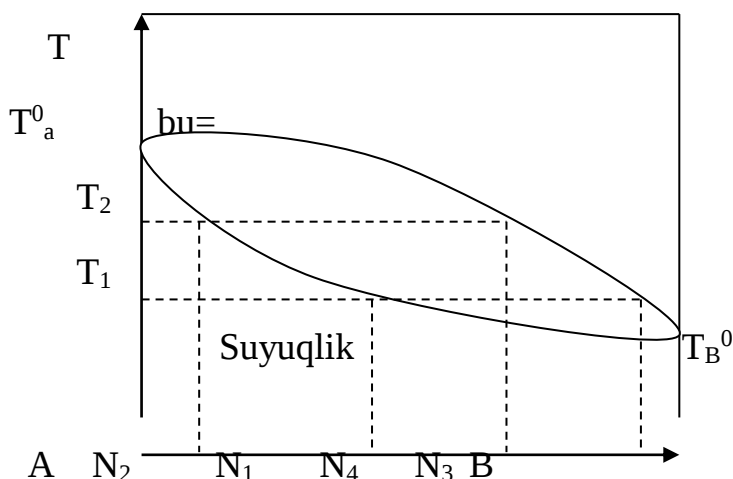
Ikkinchi va uchinchi toifa aralashmalar xolati diagrammalariga e'tibor bersak, bu diagrammalarida egrilar maksimum yoki minimumdan o'tadi. Konovalovning ikkinchi qonunida shu ekstremal nuqtalar haqida gapiriladi. Bu qonunga muvofiq bu egridagi ekstremal nuqtalarda suyuqlik va bu faza bir xil tarkibga ega bo'ladi; Bunday eritmalar azeotrop aralashmalar deyiladi.

Xarorat o'zgarishi bilan azeotrop aralashmaning tarkibi Vrevskiyning ikkinchi qonuniga muvofiq o'zgaradi: egrisida maksimumi bo'lgan sistemalarda xarorat ortishi bilan azeotrop tarkibida parstial buqlanish issiqligi katta komponentning nisbiy miqdori oshadi. Bu egrisida minimumi bo'lgan sistemalarda aksincha bo'ladi. Ko'pincha azeotrop aralashmalarning tarkibi, qaynash xaroratlari ma'lumotnomalarda berilgan.

Suyuq aralashmalarni xaydash.

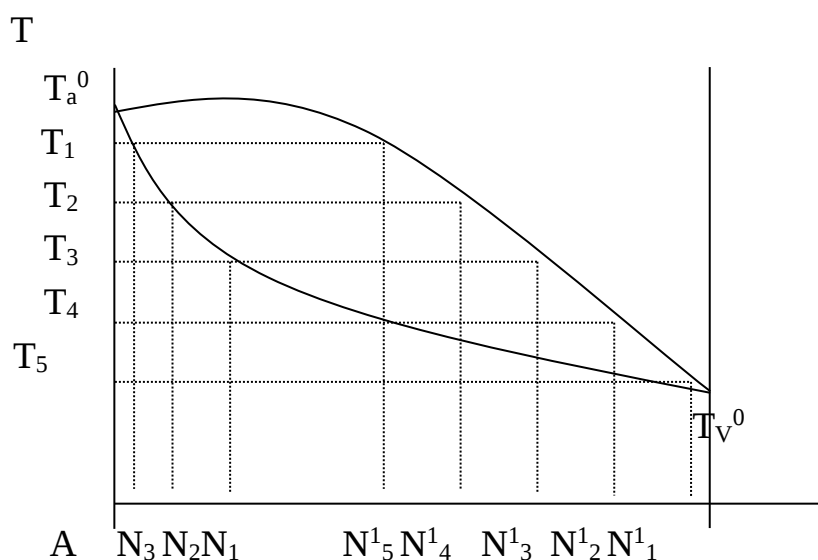
Suyuq uchuvchan aralashmalardagi komponentlar xaydash yo'li bilan bir – biridan ajratiladi. Bu usul kimyo, ozik-ovkat va boshqa sanoat tarmoklarida keng qo'llaniladi. Suyuq aralashmalarni xaydash umumiy bu bosimi bilan tarkib orasidagi buqlanishga asoslangan. qanchalik komponentlarning uchuvchanligi orasidagi farq katta bo'lsa, ularni ajratish shunchalik engil bo'ladi.

Yuqoridagi ko'rilgan uch toifa aralashmalarda xaydash jarayoni turlicha boradi. Avvalo birinchi toifa diagramma beruvchi sistemalarni xaydalishini ko'rib chiqamiz.



Xaydalishi kerak bo'lgan aralashmaning tarkibi N_1 bo'lsin (A modda nisbatan ko'proq) va bu aralashma isitilganda T_1 xaroratda qaynay boshlaydi, xosil bo'lgan bu tarkibi N_3 bo'lsin; demak bu fada V modda nisbatan ko'proq bo'ladi. /aynash jarayoni davomida past xaroratda qaynaydigan moddaning (V ning) nisbiy miqdori aralashmada kamayadi, ya'ni suyuq aralashmaning tarkibi uzluksiz ravishda o'zgaradi, yuqoriroq xaroratda qaynaydigan moddaning nisbiy miqdori suyuqlikda orta boradi va sistemaning umumiy bu bosimi kamaya boshlaydi. /aynash xarorati bu bosimiga teskari proporstional bo'lgani uchun qaynash jarayoni davomida xarorat uzluksiz orta boradi. Bu misoldan ko'rinib turibdiki, aralashma bir yo'la xaydalganda toza komponentga ajralmaydi.

Aralashmalarni toza komponentlarga ajratish uchun frakstion yoki bosqichli xaydash kerak. Bu xil xaydashni quyidagi chizmadan ko'rish mumkin;



Xaydalishi kerak bo'lgan aralashmaning tarkibi N_1 bo'lsin. Bunday aralashma T_1 xaroratigacha qaynatilganda suyuqlikning tarkibi N_2 , bu'ning tarkibi N_2 bo'lsin. T_1 va T_2 xaroratlar chegarasida bu'ning o'rtacha tarkibi N_3 bo'lsin. N_3 tarkibli bu'f sovitilib, suyuqlantirilgandan keyin T_3 va T_4 chegarasida qayta bu'flatiladi, natijada N_4 tarkibli bu'f xosil bo'ladi. Bu bu'f suyuqlikka aylantirilib, yana T_4 va T_5 xaroratlar atrofida qaynatilganda N_5 tarkibli bu'f xosil bo'ladi. Bu bu'fni sovitib suyuqlikka aylantirib bu'flatish qaytariladi va bosqichli xaydash toza komponentlar olinguncha davom ettiriladi. Chizmadan ko'rinib turibdiki, bir bosqichdan ikkinchi bosqichga o'tganda suyuqlikda, A moddaning, bu'fda esa (kondensatda) V moddaning nisbiy miqdori ko'payib borib, bora-bora komponentlar bir-biridan to'la ajraladi. Sanoatda bu jarayon rektifikastion kolonnalarda avtomatik ravishda amalga oshiriladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Binar sistema – ikki komponentli sistema.

Konovalovning birinichi qonuniga binoan biror komponentning suyuq fazada nisbiy miqdori oshirilsa, bu'f fazada xam uning miqdori ortadi va eritmaga qo'shilganda eritmaning umumiy bu'f bosimini oshiruvchi (yoki eritmaning qaynash xaroratini pasaytiruvchi) komponent bu'f fazada nisbatan ko'p bo'ladi.

Vreyvskiyning qonuniga muvofik xaroratga ortganda porstial molyar bu'flanish issiqlik katta bo'lgan komponentning nisbiy miqdori bu'f fazada oshadi.

Azeotrop aralashmalar toza moddalar kabi bir xaroratda qaynashi bilan birga bu'ning xam suyuqlikning xam tarkibi bir xil bo'ladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Ikki komponentli sistemani grafik usulda qanday tasvirlash mumkin.
2. D.F. Konavalovning birinchi qonunini ta'riflang.
3. Komponentlarning molyar buqlanish issiqliklari va buq fazasining tarkibi orasidagi bog'lik haqida Vreyvskiyning qonunini keltiring.
4. Tarkib – buq bosim diagrammalaridagi buqlanishlar real sistemalarda nega to'g'ri chiziq bulmadi?
5. 1va 2 toifa diagrammalarni izoxlang.
6. Yondosh fazalar tarkibini aniqlash uchun ishlatish mumkin bo'lgan richag qoidasini izoxlang.
7. Suyuqliklarni xaydash nimalarga asoslangan?
8. Oddiy va bosqichli (frakstion) xaydashlarning moxiyatini tushuntiring.
9. Vrevskiy qonuni ta'rifini keltiring.
10. Azeotrop aralashmalar nima va ularni tarkibiga xarorat qanday ta'sir qiladi?

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O'zbekiston”, 2000., 232-241 betlar.
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “ Visshaya shkola ”, 1988., 211-214 betlar.
- 3.Fizik kimyo fanidan amaliy mashg'ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 95-100 betlar.

Ma'ruza № 12.

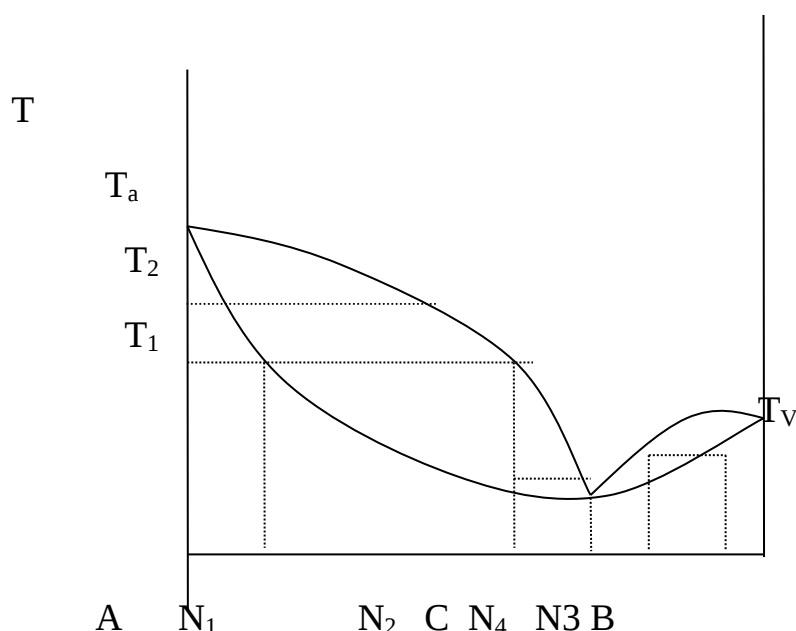
AZEOTROP ARALASHMALAR VA ULARNI AJRATISH. SUYU/LIKNING O'ZARO ERISHI.

REJA:

1. Azeotrop aralashmalarni ajratish.
2. Suyuqliklarni o'zaro erishi.
3. Amalda bir-birida erimaydigan suyuqliklar aralashmalarining bu = bosimi va ularni xaydash.

Azeotrop aralashmalarni ajratish.

Bu toifa aralashmalarni xaydashni (ajratishni) bu f egrisida minimum nuqta xosil qiladigan sistema misolida ko'ramiz:



Agar dastlabki aralashmaning tarkibi (N_1) ekstremum nuqtaning chap tarafiga to'g'ri kelsa, bosqichli xaydash jarayonida aralashma A –komponent va azeotrop aralashma (S) ga ajraladi. Agar aralashma (N_3) ekstremum nuqtaning ung tomonida bo'lsa, V komponent va azeotrop aralashmaga ajraladi.

Bosqichli xaydash jarayoni oxirida kondensat azeotrop tarkibiga tenglashadi. Azeotrop aralashmasi qaynaganda suyuqlik fazasida xam bu f fazasida xam tarkib bir xil bo'ladi, binobarin eritmaning bu f bosimi o'zgarmaydi, shunga ko'ra qaynash tur f un xaroratda boradi. Shuning uchun azeotrop tur f un xaroratda qaynaydigan suyuqlik (aralashma) deb xam ataladi. Shunday qilib, azeotrop aralashma xosil qiluvchi sistemalarning oddiy xaydash bilan toza komponentlarga ajratib bo'lmaydi.

Azeotrop aralashmalarning tarkibiga xarorat, bosim va boshqa faktorlarni ta'sirini o'rganishda bu bosimi yoki xarorat egrilarida ekstremal nuqtalarni xosil bo'lishi komponentlar orasida kimyoviy birikmalar xosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lmasligi aniqlanadi.

Aralashmalarda azeotropni xosil bo'lishi salbiy xoldir. Uni yo'qotish yullaridan biri-tashkari bosimni o'zgartirish-bu bilan aralashmaning qaynash temperaturasi o'zgaradi. Tashqi bosim o'zgarishi bilan azeotrop tarkibi va temperatura egrisidagi ekstremum nuqta o'zni o'zgaradi va ba'zi xollarda u yuqolishi ham mumkin.

Misol: Suv – etil spirti sistemasi ustidagi bosim 1013 dan 133 gPa gacha kamayganda azeotrop aralashma tarkibi 89,5 dan 99,6 % etanolgacha o'zgaradi.

Suyuqliklarni o'zaro erishi.

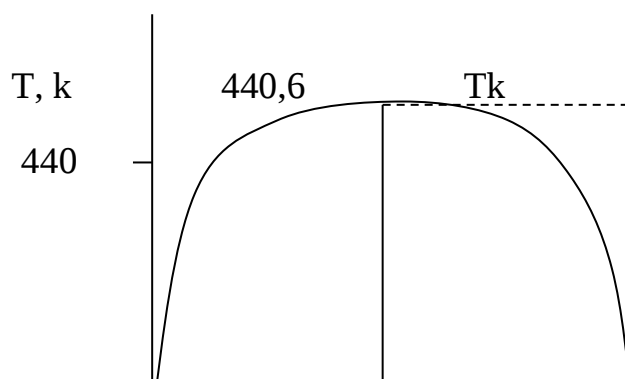
Ikki suyuqlikni bir – birida erishini kuzatadigan bo'lsak 3 xolatni kuzatish mumkin:

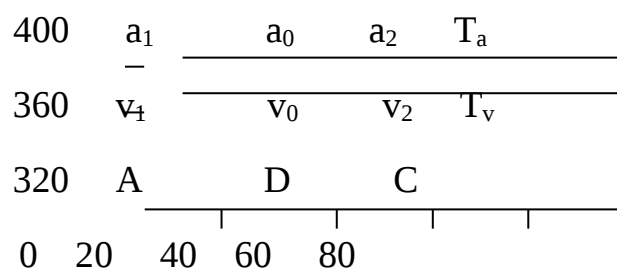
- a) umuman bir-birida erimasligi (aralashmaslik)
- b) qisman bir-birida erishi;
- v) bir-birida xoxlagan nisbatda aralashishi (erishi) mumkin.

Biz bu bobda ikkinchi xolni ya'ni ikki suyuqliklarning bir-birida chekli erishishini ko'ramiz.

Misol tariqasida anilin – suv sistemasini ko'raylik. Bu ikki modda bir-birida ma'lum miqdordagina eriydi. /uyidagi chizmada shu sistema keltirilgan.

AV egrisi suv qavati tarkibining temperaturaga bo'likligini, VS egrisi anilin qavatining tarkibini temperaturaga bo'likligini ifodalaydi. Temperatura ortgan sari o'zaro anilinning suvdagi va suvning anilindagi eruvchanligi ortib boradi. Ikkala qavat tarkibi bir xil bo'lgandan so'ng egrilar V nuqtada qo'shilishadi. V nuqta – yuqori kritik nuqta, 440,6 °S – yuqori kritik temperatura deb ataladi. Bu temperaturadan yuqorida anilin va suv xoxlagan nisbatda, to'la-to'kis bir-birida eriydi.





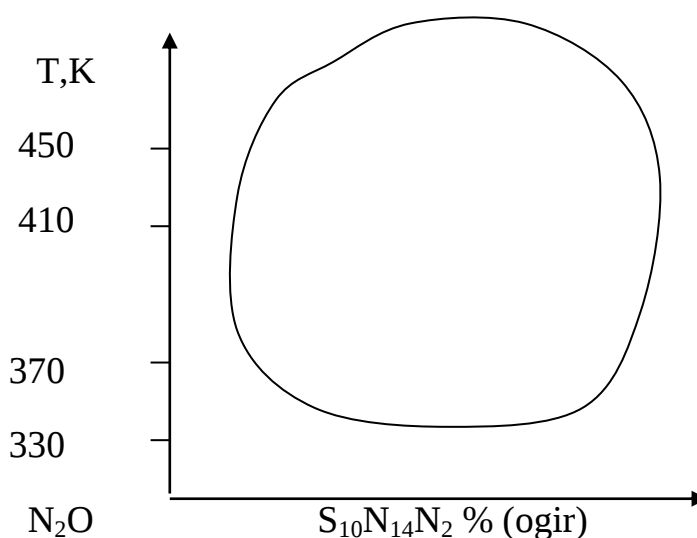
H₂O C₆H₅NH₂, % (o=irl) C₆H₅NH₂

a_1a_2 va v_1v_2 chiziqlar (konnodalar deb ataladi) yondosh muvozanat qavatlarining figurativ nuqtalarini birlashtiradi. AVS egridan tashqari bir fazalik sistemalar soxasi, AVS egrisi ichkarisi qavatlanish soxasidir.

Ba'zi sistemalarda aksincha, minimum nuqta mavjud bo'lishi mumkin. Masalan, suv-trietilamin sistemasida eruvchanlikning quyi kritik temperaturasi mavjud.

Ba'zi bir sistemalarda yuqori va quyi eruvchanlik kritik temperaturasi mavjud bo'lishi mumkin.

Masalan, suv – nikotin sistemasida faqatgina 333 dan 481 K gacha chekli eruvchanlikni kuzatiladi.



Yuqori va quyi kritik temperaturalarni mavjudligini Le Shatele – Braunlarning xarakatchan muvozanat prinstipi yordamida izoxlash mumkin. Ikki suyuqlik aralashtirish issiqlik yutilishi bilan borsa, temperatura ko'tarilgan sari o'zaro eruvchanlik ortadi va yuqori kritik temperatura mavjud bo'lishi kerak. Aksincha xolatda, komponentlarni aralashtirganda issiqlik chiksa, bunday sistemalarda quyi kritik temperatura mavjud bo'ladi. Temperatura o'garishi bilan

eruvchanlik issiqligi ishorasini o'zgartsa, bu xolda xam quyi, xam yuqori kritik temperaturalar mavjud bo'ladi.

Eruvchanlikning kritik nuqtasi topish uchun Alekseev qoidasidan foydalanish mumkin. Bu qoidaga muvofiq konnodalar o'rtasini birlashtiruvchi chiziqni qavatlanish chizi=i bilan uchrashgan nuqta kritik nuqtani ko'rsatadi.

Amalda bir-birida erimaydigan suyuqliklar aralashmalarining bu= bosimi va ularni xaydash.

Bir-birida erimaydigan suyuqliklar aralashmasi ustidagi komponentlar parstial bu= bosimi aralashma tarkibiga bo=lik bo'lmasdan, toza moddalarning bu= bosimiga teng bo'ladi, shunga ko'ra eritmaning umumiy bosimi R:

$$R = R_A^0 + R_V^0$$

Bu erda - R_A^0 , R_V^0 lar toza A va V komponentlarning bug bosimlari.

Demak, eritmaning umumiy bu= bosimi xar qaysi komponentning bu= bosimidan katta bo'ladi: $R_A^0 < R > R_V^0$

Binobarin eritma komponentlarga nisbatan pastrok temperaturada qaynaydi. Masalan suv bilan benzol aralashmasi 62 °S da qaynadi. (ma'lumki suv 100 °S va benzol 82 °S da qaynaydi). Bunday xolatdan foydalanib, ba'zi bir organik birikmalarni (uzining qaynash temperaturasi etmasdan parchalanib ketadigan birikmalarni) suv bu=i bilan birgalikda xaydaladi. Xaydalgan kondensatni tarkibini xisoblab topish mumkin. Dalton qonuniga muvofik:

$$R_A^0 / R_V^0 = n_A / n_V; \quad n_A = g_A / M_A; \quad n_B = g_B / M_B$$

Bu erda – n_A , n_B lar A va V moddalarning mollar soni;

M_A , M_V - modda ularning molekulyar massasi;

G_A G_B –ularning ogirligi;

Agar V – suv bo'lsa,

$$G_{H_2O} / g_A = (18 \cdot P_{H_2O}^0) / (M_A P_A^0)$$

Bu tenglamaning chap tomoni bir o=irlik qism moddani xaydash uchun zarur bo'lgan suv miqdorini ko'rsatadi va u bu=ning sarflanish koeffistienti xam deyiladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Kondensat – bu=ning sovutilishdan xosil bo'lgan suyuqlik.

Ekstremal nuqtalar – diagrammalardagi boshqa nuqtalarga nisbatan yuqorirok (yoki pastrok) joylashgan nuqtalardir.

Konnoda – muvozonatda turgan yondosh ikki qavat tarkiblarini bildiruvchi nuqtalarni birlashtiruvchi tu=ri chiziq.

Yuqori kritik nuqta (xarorat) – bu nuqtadan, xaroratdan yuqori qiymatlarda ikkala komponent istalgan nisbatda o'zaro aralashadi (eriydi).

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Azeotrop aralashmalar boshqa aralashmalardan nimalari bilan farq qiladi?
2. Azeotrop aralashma xosil qilish mumkin bo'lgan aralashmalarni xaydash xakida nimalarni bilasiz.
3. Suyuqliklarni o'zaro erishi qanday bo'lishi mumkin? Misollar keltiring.
4. Suv – anilin sistemasida o'zaro eruvchanlikni izoxlang.
5. Yuqori va quyi kritik nuqtali sistemalarga misollar keltiring.
6. Konnoda nima?
7. Eruvchanlikning kritik nuqtalarini aniqlash uchun Alekseev qoidasini tadbiqini misolda ko'rsating.
8. Amalda bir-birida erimaydigan suyuqliklarning bu= bosimi xakida nima bilasiz.
9. Azeotrop aralashmalarni xaydashda bosim qanday ta'sir qiladi?
10. Amalda bir-birida erimaydigan suyuqliklar aralashmalarini xaydashdagi xususiyatlari qanday?

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 241-243 betlar.
2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 219-222 betlar.
3. Fizik kimyo fanidan amaliy mash=ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 100-103 betlar.

Ma'ruza № 13.

IKKI KOMPONENTLI /ATTI/ SISTEMALAR.

REJA:

1. Fizik kimyoviy analiz. Termik analiz.
2. Evtektikali sistema.
3. Kongruent va inkongruent suyuqlanadigan sistemalar.

Fizik kimyoviy analiz. Termik analiz.,

Bir nechta fazadan iborat bo'lgan ko'p komponentli sistemalarni tadqiq qilishda fizik kimyoviy analiz (taxlil) usulidan keng foydalaniladi. Fizik kimyoviy taxlil asosida kimyoviy muvozanatdagi sistemaning fizik xossalari va shu

muvozanatni belgilovchi faktorlar boʻlanishini oʻrganish yotadi. Bu taxlil davomida aniqlab boriladigan xossalarga: issiqlik, elektrik, optik, mexanik va boshqa xossalari kiradi. Bu boʻlanish tadqiqot asosida tarkib – xossa (xolat) diagrammasi koʻrinishida ifodalanadi. Ikki komponentli sistemalar uchun odatda ordinata oʻqiga sistema xossasini, abscissalar oʻqiga tarkib quyiladi.

Xolat diagrammalarini oʻrganish sistema komponentlarining oʻzaro taʼsirini, kimyoviy tarkibini va fazalar mavjudlik chegaralarini aniqlashga imkon beradi.

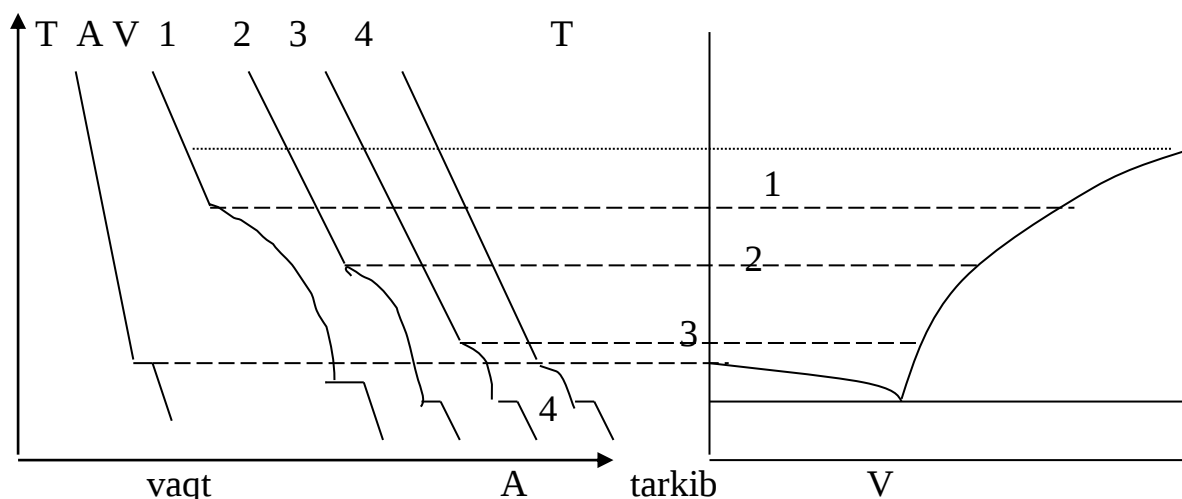
Diagrammalarni oʻrganish N.S. Kurnakovning uzluksizlik va mos kelishlik tamoyillariga (prinstiplariga) asoslangan.

Uzluksizlik tamoyiliga asosan sistema xolatini belgilovchi parametrlar (R, T, S) uzluksiz oʻzgarishida sistemaning alohida fazalar xossalari ham uzluksiz oʻzgarib boradi, bu oʻzgarish yangi faza paydo boʻlishi yoki bor fazalardan biri yoki bir nechtasini yuqolishi sodir boʻlguncha davom etadi. Bu hodisalar boʻlishi bilan sistema xossasi oʻzgarishida sakrash kuzatiladi.

Mos kelishlik tamoyiliga muvofiq, har bir fazaga yoki fazalar majmuiga diagrammada maʼlum geometrik shakl mos keladi.

Hozirgi kunda fizik-kimyoviy analiz kimyo va oziq-ovkat sanoatida keng qoʻllaniladi.

Fizik kimyoviy analizning turlaridan biri – termik taxlildir. Bu (analiz) taxlillar asosida xolat diagrammasi (eruvchanlik diagrammasi) xosil qilinadi. Oddiy koʻrinishda olinadigan boʻlsa, sistema sovushi yoki isishiga qarab sistema xolat diagrammalari chiziladi. /uyida tajribada olingan sovush egrilari asosida xolat diagrammasini xosil boʻlishi koʻrsatilgan:



Chizmadagi A, V, 1, 2, 3, 4 – sovush egrilari. Bu egrilarni olish uchun maʼlum tarkibdagi ikki komponentli aralashma yoki toza modda oldin suyuqlanguncha (toʻla) isitiladi va keyin bir maromda sovutilib, xarorat oʻzgarishi yozib boriladi. Uzluksiz tamoyilga binoan sistemadagi fazalar soni oʻzgarmay tursa xossa ham bir

tekis o'zgarib boradi; yangi faza paydo bo'lishi bilan sovush egrilarida sinish paydo bo'ladi. Shuni ta'qidlash lozimki, toza modda bir (muqim) xaroratda erib, shu xaroratda qotadi; aralashmalar esa ma'lum xaroratlar oraligida (intervalida) eriydi va qotadi. Toza modda sovutilganida qotish xaroratida, sovush egrisida keskin sinish (abstissa o'kiga deyarli parallel chiziq) kuzatiladi. Shularni nazarda tutib, sovush egrilaridan foydalanib xolat diagrammasi chiziladi.

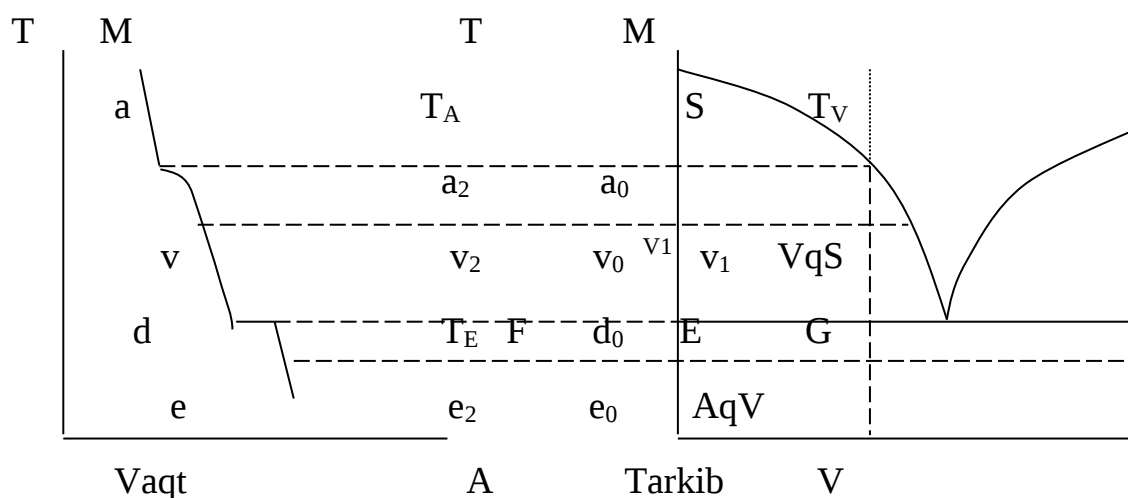
Gibbsning fazalar qoidasidan ma'lum, o'zgarmas bosimda ikki komponentli sistema uchun erkinlik darajasi ($K=2$ da) $S=3-F$ ga teng bo'ladi.

Binobarin, muvozanatdagi sistemada fazalari soni 3 dan ortik bo'lmasligi kerak ($S=0$ bo'ladi) va erkinlik darajasi $S=2$ dan ortik bo'lmaydi. O'zgaruvchilar bo'lib xarorat va fazalar tarkibi bo'ladi.

Evtektikali sistema.

Kondensirlangan ikki komponentli sistemalar diagrammalari ichida evtektikali sistema xolat diagrammasi asosiy toifa xisoblanadi. Bunday diagrammani qattiq xolatda eritma yoki kimyoviy birikmalar xosil qilmaydigan ikki komponentli sistema xosil qiladi.

Bu diagramma suyuqlanma uchun qaralgani bilan eritma uchun xam o'rindir.



Chizmadagi T_A , T_V lar T_0 za A va V komponentlarning suyuqlanish xaroratlaridir. T_AE egrisidagi nuqtalar A modda kristallari bilan muvozanatda turganda suyuqlanmalar tarkibini ko'rsatadi, ya'ni shu xaroratda A moddani suyuqlanmadagi eruvchanligini bildiradi. Shuningdek T_VE egrisidagi nuqtalar ma'lum xaroratda V ning kristallari bilan muvozanatda turgan suyuqlanmalar tarkibini ko'rsatadi. T_AE va T_VE egrilari likvidius chiziqlari xam deyiladi.

E nuqta – evtektik nuqta deyiladi va bu nuqtada A va V moddalar kristallari suyuqlanma bilan muvozanatda bo'ladi. E nuqtaga mos keladigan suyuqlanma evtektik suyuqlanma deyiladi va xarorat T_E xam evtektik xarorat deb ataladi. /attiq xoldagi evtektik aralashma A va V ning kristallaridan iborat bo'ladi. Sovush egrisiga nazar solib, bu aralashma toza modda kabi qotishini (va erishini) qurish mumkin.

FG to'ri chizigidagi nuqtalar suyuqlanma bilan muvozanatda turgan A yoki V (E nuqtada ikkalasi xam) kristallarini ko'rsatadi. Bu chiziq – solidus chizi=i deyiladi. Bu chiziqdan pastda suyuq faza bo'lmaydi. Likvidus va solidus chiziqlari (T_{AE} , . T_{VE} , FG) bilan diagramma 4 qismga bo'linadi. Likvidus chiziqlaridan (T_{AE}, T_V) yuqoridagi yuzada faqat bir, suyuq, faza mavjud. T_{AFE} yuzasida suyuqlanma va A kristallari, T_{VGE} yuzada suyuqlanma va V kristallari va AFGB yuzada A va V moddalarning kristallari mavjud bo'ladi.

Diagrammada biror M figurativ nuqtaga mos keladigan tarkibli sistemani olib sovush jarayonini kuzatayli. (Diagrammadagi sistemani xarorati va tarkibini ko'rsatuvchi xar qanday nuqta figurativ nuqta deyiladi).

M nuqtada sistema ikki variantlidir. Chunki $F=1$ $S=3-1=2$ ya'ni, sistema tarkibini va xaroratini ma'lum chegarada o'zgartirishi mumkin.

Sistemani xaroratini a_0 gacha sovitilsa birinchi A kristallari tusha boshlaydi. Bundan $F=2$ va $S=3-2=1$ bo'lib, sistema bir variantli bo'ladi. Binobarin, bu xolatda faqat xarorat o'zgarishi mumkin, tarkib esa erksiz o'zgaradi (buni T_{AE} egri chizigida aniqlash mumkin).

Sovutish davom ettirilsa xarorat pasaya boradi va suyuqlanmadan A kristallari cho'kmaga tusha boshlaydi. Demak, suyuqlanma nisbatan V modda bilan boyib boradi. b_0 figurativ nuqtada sistema ikki fazali bo'lib qoladi. Shu xaroratda suyuqlanma tarkibini bilish uchun b_0 orqali gorizontal b_1b_2 chiziq o'tkaziladi. Bu chiziqlar konnodalar deb xam ataladi. b_2 va b_1 nuqtalar muvozanatdagi ikki fazalar tarkibini: b_2 – nuqta-qattiq faza tarkibini (A kristall); b_1 – suyuqlanma tarkibini ko'rsatadi.

a va d nuqtalar oraligida sovush egrisi yotikrok bo'lishini sababi: A modda kristallanishida ajralib chikayotgan issiqlik xaroratni pasayishini sekinlashtirishidir.

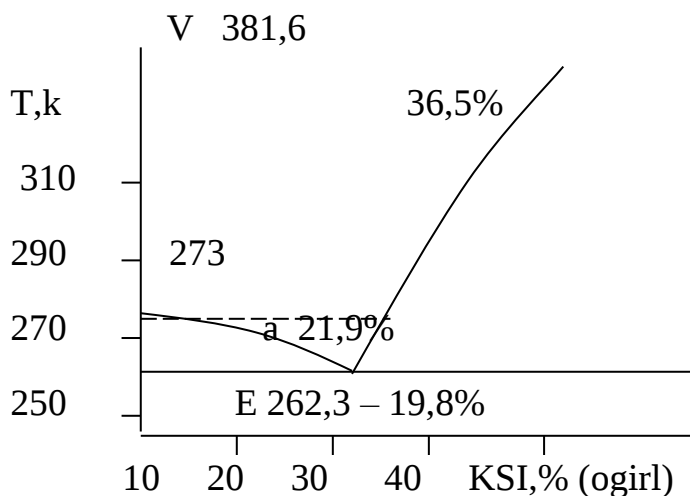
Sovush davom ettirilsa sistema xarorati evtektik xaroratgacha pasayadi (T_E gacha) va qattiq evtektika (ya'ni A va V kristallari) cho'kmaga tusha boshlaydi.

d_0 nuqtada sistema 3 faza: 1 suyuq va 2 qattiq fazalar mavjud bo'ladi. Demak, erkinlik darajasi $S=3-3=0$ ga teng bo'ladi. Binobarin, bunda birorta (xarorat yoki tarkibni) parametrni o'zgartirib bo'lmaydi; o'zgartirilsa fazalar soni o'zgaradi. Evtektik qotishmani boshqa qotishmalardan farki – A va V moddaning mayda kristallaridan iborat bo'lib, bu kristallarning o'sishiga sharoit bo'lmaydi.

Sovish jarayoni d_0 figurativ nuqtada T_E xaroratda suyuqlanma to'la kristallanishi bilan tugaydi. Suyuq faza yuqolgach faqat 2 qattiq faza (A va V kristallari) bo'lgani uchun erkinlik darajasi $S=3-2=1$ ga teng bo'ladi. Demak, xaroratni erkli o'zgartirish mumkin, faza tarkibi esa erkli o'zgaruvchi parametr bo'lmay qoladi va nixoyat $M_{a_0b_1E} - M$ suyuqlanmaning kristallanish yuli deyiladi.

Taxlil qilingan kabi diagrammani suv – kaliy xlorid sistema misolida ko'rishimiz mumkin. $H_2O - KCl$ sistemasining xolat diagrammasi:

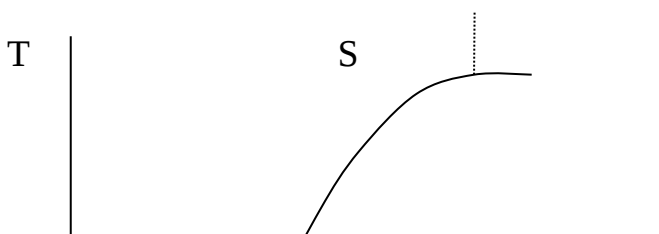
Bu diagramma bo'yicha 273 K da kaliy xlorid tuzining suvdagi eruvchanligi 21,9% ga teng (a nuqta). Tarkibida 36,5% kaliy xlorid bo'lgan to'yingan eritma 381,6 K va 0,1013 Mpa da qaynaydi, shuning uchun chiziq uzilgan. Agar bir muz (yoki kor) olib unga KCl kristallarini aralashtirsak muz eriy boshlaydi va tuz xosil bo'layotgan suvda eriydi, va uch fazali sistema xosil bo'ladi, ya'ni muz, kaliy xlorid tuzi kristallari va KCl eritmasi.

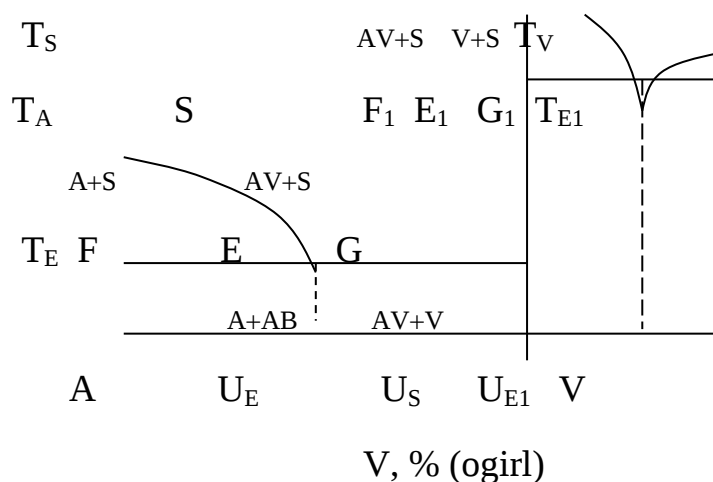


Bunda erkinlik darajasi $S=3-3=0$ bo'ladi. Demak, bu uch faza evtektik xarorat (262,3 K) da turadi. Ya'ni sistemada uch faza bo'lib tursa muvozanat aralashma 262,3 K xaroratda barqaror bo'ladi. Sanoatdagi sovutuvchi aralashmalarni tayyorlash shunga asoslangan.

Kongruent va inkongruent suyuqlanadigan sistemalar.

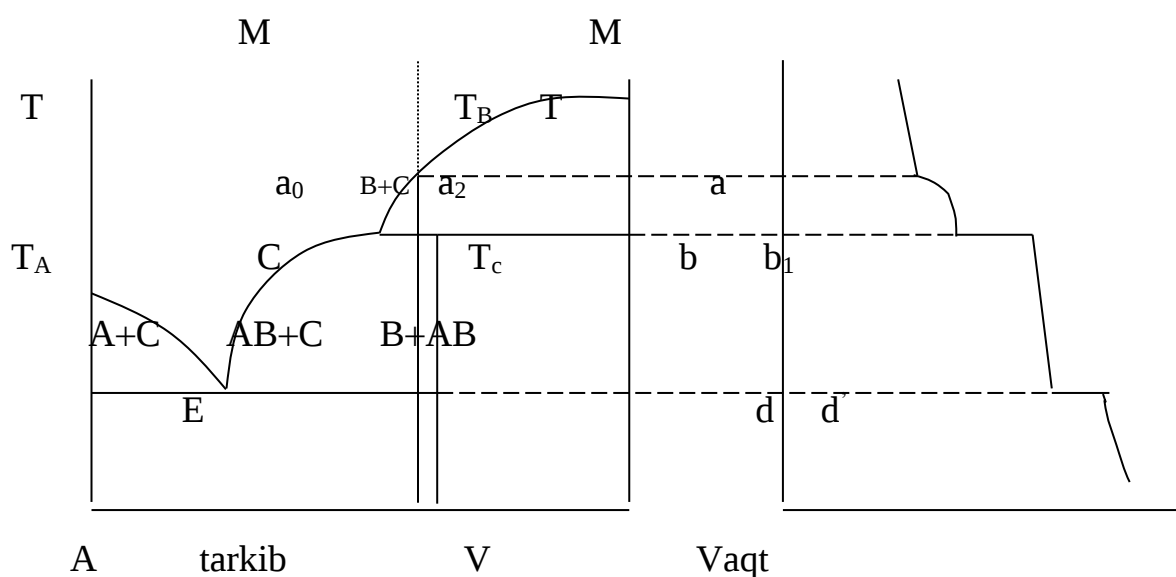
Ikki komponent qattiq xolda kimyoviy birikma xosil qilsa va yangi birikma parchalanmasdan suyuqlanadigan bo'lsa quyidagi diagrammani xosil qilish mumkin:





Diagrammadan ko'rinib turibdiki, likvidus chizigida maksimum (S nuqtada) mavjud ekan. Yangi kimyoviy birikmani shartli ravishda A_nB_m , deb belgilasak (soddalashtirib AV desak).

Agar sistema tarkibi toza A modda va kimyoviy birikma (AV) oraligida bo'lsa, evtektik xarorat T_E da suyuqlanma A va AV kristallari bilan muvozanatda bo'ladi; sistema tarkibi kimyoviy birikma AV va V komponent oraligida bo'lsa E_1 evtektik xaroratida u E_1 tarkibli suyuqlanma AV va V kristallari bilan muvozanatda bo'ladi. Shunday qilib, mazkur diagramma evtektikali sistema diagrammasining ikkitasidan iborat deb qarash mumkin. Va yuqorida aytilgan xamma fikr-muloxazalar bu erda xam urinli bo'ladi.



Inkongruent suyuqlanadigan kimyoviy birikma xosil qiluvchi sistemaning xolat diagrammasi.

Inkongruent suyuqlanadigan kimyoviy birikma AV faqat T_S xaroratdan pastdagina mavjud bo'la oladi. Shuning uchun xarorat biroz ortirilsa qattiq birikma parchalanib 2 faza xosil qiladi bo'lar: V komponent kristallari va u tarkibli suyuqlanma (S nuqta).

M tarkibli suyuqlanma sovutilganda a_0 nuqtada (likvidus chizigida joylashgan) V modda kristallari ajralib chiqa boshlaydi. $S=3-2=1$.

T_S xaroratda, b_0 nuqtada AV birikmaning kristallari paydo bo'la boshlaydi (tarkibi u_2 ga $tu=r_i$ keladi). Bunday xolatda sistemada 3 faza muvozanatda bo'ladi: suyuqlanma, V va AV moddalarning kristallari va sistemaning erkinlik darajasi $S=3-3=0$ ga teng bo'ladi. Bu esa xaroratni (T_S), suyuqlanma va kimyoviy birikma tarkiblarining o'zgarishini bildiradi.

Suyuqlanma tarkibi o'zgarishini uchun AV modda kristallanishi bilan bir vaqtda V kristallari erib eritmaga o'tadi. S nuqta – peritektika deb xam ataladi. (Mos ravishda T_S – peritektik xarorat, suyuqlanma-peritektik suyuqlanma xam deyiladi). Bu xolat evtektikali sistemaga uxshashligi bo'lgani bilan (bu erda xam muvozanatda 3 faza- suyuqlanma va ikki qattiq faza) keskin fark mavjud. Evtektik nuqtada bir vaqtda ikki faza kristallansa (cho'kma xosil qilsa) peritektik nuqtada bir qattiq faza cho'kma xosil qilsa, ikkinchisi erib, eritmaga (suyuqlanmaga) o'tadi. b_0 nuqtada sovush jarayoni avval cho'kmaga tushgan V kristallarining xammasini erishi bilan tugaydi. Bunda erkinlik darajalar soni $S=3-2=1$. Sovush jarayonida 2 fazali sistema xarorati pasayib boradi va suyuqlanmadan AV kristallari cho'kmaga tushadi. Bunda xar bir xaroratga ma'lum bir tarkib mos keladi.

Kongruent suyuqlanadigan kimyoviy birikma xosil qiluvchi ikki komponentli sistemaga mis-magniy sistemasi misol bo'lsa; inkongruent suyuqlanadigan sistemalarga suv natriy sulfati sistemasi misol bo'la oladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Fizik kimyoviy taxlil usullari asosida kimyoviy muvozanatdagi sistemaning fizik xossalari bilan shu muvozanatni belgilovchi faktorlar orasidagi bo'lanishni o'rganish yotadi.

Xolat diagrammasi sistema tarkibi va uning biror xosasi orasidagi bo'likni ifodalaydi va undan komponentlarni o'zaro ta'sirini, kimyoviy tarkibini va fazalar mavjudlik chegaralarini aniqlash mumkin.

Uzluksizlik tamoyilliga (prinsipiga) binoan uzluksiz o'zgarishida sistemaning aloxida fazalar xossalari xam uzluksiz o'zgarib boradi, bu o'zgarish yangi faza paydo bo'lishi yoki bor fazalardan biri yoki bir nechtasini yuqolishi sodir bo'lguncha davom etadi. Bu xodisalar sodir bo'lishi bilan sistema xosasi o'zgarishida sakrash kuzatiladi.

Mos kelishlik tamoyiliga muvofik, xar bir fazaga yoki fazalar majmuiga xolat diagrammasida ma'lum geometrik shakl mos keladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

- 1.Fizik kimyoviy taxlil usullari xakida nimalarni bilasiz.
- 2.N.S. Kurnakovning uzluksizlik va mos kelishlik tamoyillarini izoxlang.
- 3.Sovush egrilari qanday vujudga keladi?
Ular asosida qanday kilib xolat diagrammalarini chizish mumkin.
- 4.Evtektikali sistema xolat diagrammasini izoxlang.
Evtektika nuqtasiga mos keladigan aralashma qanday xususiyatlarga ega.
- 5.Biror bir tarkibli suyuqlanmani kristallanish yulini chizmada izoxlang.
- 6.Likvidus va solidus chiziqlarini chizmada ko'rsatib, izoxlang.
- 7.Kongruent suyuqlanadigan sistema xolat diagrammasini keltiring va izoxlang.
- 8.Inkongruent suyuqlanadigan sistema xolat diagramasini izoxlang.
- 9.Termik analiz usuli asosida nimalar etadi?
- 10.Ikki komponentli qattiq sistemalarga fazalar qoidasini tadbqiqibini izoxlang.

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 243-250 betlar.
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "**Visshaya shkola**", 1988., 164-172 betlar.
- 3.Fizik kimyo fanidan amaliy mash=ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 111-116 betlar.

Ma'ruza №14

IZOMORF /ATTI/ SISTEMALAR.

REJA:

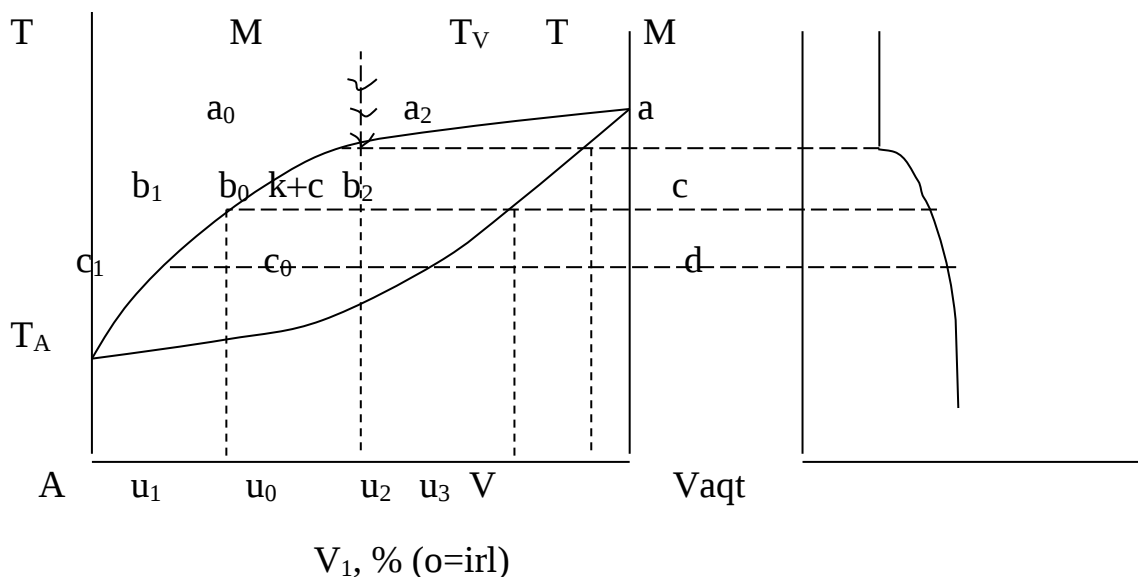
1. Bir-birida cheksiz eruvchan qattiq eritmalar xosil qiluvchi ikki komponentli qattiq sistemalar.
2. Bir-birida chekli eruvchan ikki komponentli qattiq sistemalar.

Bir-birida cheksiz eruvchan qattiq eritmalar xosil qiluvchi ikki komponentli qattiq sistemalar.

Ikki yoki undan ko'prok komponentdan iborat bir jinsli qattiq sistemaga qattiq eritma deyiladi. /attiq eritmalar ikki toifada bo'lib, ularning biri singish bilan xosil bo'lsa, ikkinchisi almashinish orkali paydo bo'ladi. Singish bilan xosil bo'lgan qattiq eritmalarda bir komponentning zarrachalari ikkinchi komponent kristall panjara tugunlari orasiga kirishib ketadi. Masalan, bor, uglerot, azot singari nometallar eriganda ana shu xodisa yuz beradi.

Almashinish bilan xosil bo'ladigan qattiq eritmalarda esa bir komponentning zarrachalari boshqa komponent kristal panjarasi bo'linlaridagi zarrachalar o'rnini egallaydi. Bu xodisa izomorf kristallarda uchraydi. /attiq eritmalar kimyoviy birikmalar, masalan K_2SO_4 , va $KSiO_4$ lardan, xamda oddiy moddalar Si va Al, Ag va Al, Ag va Pt dan xosil bo'lishi mumkin.

/attiq xolda bir-birida cheksiz eriydigan komponentlardan tashqil topgan sistemalar xolat diagramasini kuraylik.



Bu erda T_A so T_V solidus chizigi bo'lib, undan pastda qattiq eritmalar soxasidir. T_A a₀ T_V likvidius chizigi bo'lib, undan yuqorida suyuq eritmalar soxalari joylashgan. Likvidus va solidus chiziqlari orasida muvozanatdagi suyuq va qattiq eritmalarning soxasidir. M. figurativ nuqta bilan belgilangan suyuqlanmaning sovushini ko'raylik. a₀ nuqtada T_A xaroratda qattiq eritma kristallanishi boshlanadi va ikki fazali sistema xosil bo'ladi. Bular- u₀ tarkibli suyuqlanma va u₃ tarkibli qattiq eritmadir. T_A dan T_s xaroratlari oraligida erkinlik darajalar soni 1 ga teng ($S=3-2=1$) va xar bir xaroratga qattiq va suyuq eritmalarning malum tarkiblari mos keladi.

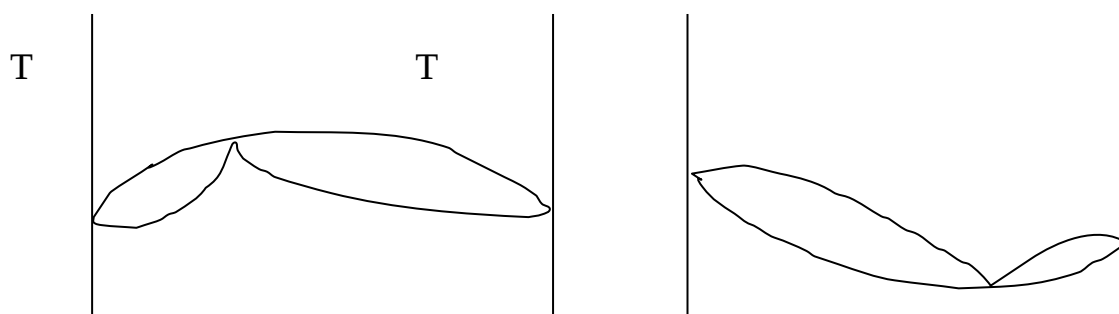
Masalan, u₀ tarkibli sistema b₀ figurativ nuqtada ikki fazadan iborat bo'ladi; u₁ tarkibli suyuq eritma (b₁ nuqtada) va u₂ tarkibli qattiq eritma (b₂ nuqta).

$$\text{Rigach qoidasiga binoan } b_0 \text{ figurativ nuqta uchun } \frac{m_1}{m_2} = \frac{(y_2 - y_0)}{(y_0 - y_1)}$$

$$m_1 + m_2 = m_0$$

Bu erda m₀-sistema massasi; m₁ va m₂- qattiq eritma va suyuqlanma massasi. Suyuqlanmani to'la qotishi T_s xaroratda sodir bo'ladi; bunda qattiq eritma tarkibi boshlan=ich suyuqlanma tarkibi bilan bir xil bo'ladi. Ma₀ b₁c₁-chizigi kristallanish yuli deyiladi.

Bir birida qattiq xolatda cheksiz eriydigan ikki komponentli sistema boshqa toifadagi diagrammalarni xam berishi mumkin. Masalan:



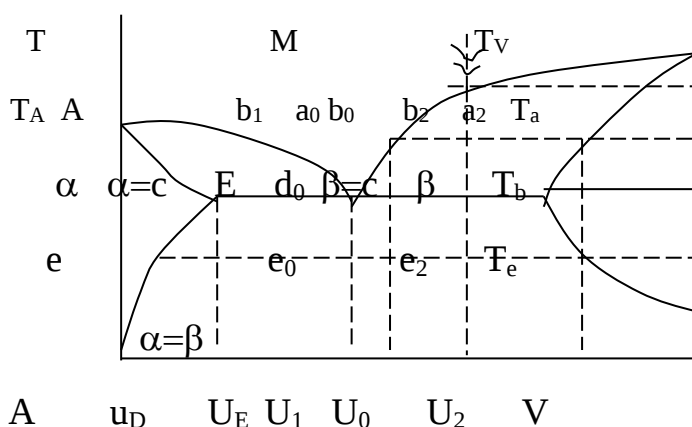
	Tarkib	V	Tarkib	V
A		A		

Bu diagrammalardagi ekstremal nuqtalarda suyuq va qattiq eritmalar tarkibi bir xildir. Shularga o'xshashroq diagrammani mis-oltin sistemasi misolida qo'rish mumkin.

Chekli eruvchan ikki komponentli qattiq sistemalar.

Bir-birida chekli eriydigan ikki komponentli qattiq sistemalar bir necha toifa bo'lishi mumkin.

/uyidagi chizmada 1-toifa shunday sistemaning xolat diagrammasi berilgan;



Bu chizmadagi $T_A E$ va $T_V E$ o'zining qattiq eritmalar bilan muvozanatda turgan suyuqlanmalar tarkibini belgilaydi. $T_A D$ va $T_V S$ -egrilari (solidus chiziqlari) suyuqlanmalar bilan muvozanatda turgan qattiq eritmalar tarkiblarini birlashtiruvchi chiziqlardir. $T_A D F$ yuza α (shartli ravishda) va $T_V S G$ yuza β nomli qattiq eritmalar yuzalaridir. DF va SG egirilari ikki muvozanatdagi ikki qattiq eritmalar tarkibini ko'rsatadi.

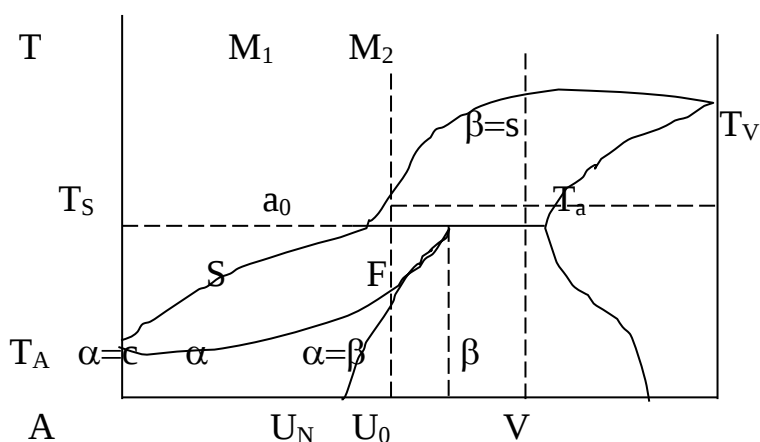
M.figurativ nuqtaga mos keladigan tarkibli suyuqlanmani sovitamiz.

T_A dan T_E gacha ikki fazali bir variantli sistemalar ($S=3-2=1$) mavjudligini ko'ramiz.

Sistema b_0 nuqtagacha sovutilganda u_1 tarkibli (b_1 nuqta) suyuqlanma va u_2 tarkibli (b_2 nuqtaga mos keladigan tarkib) qattiq eritmalaradan iborat bo'ladi. Xarorat T_E gacha (d_0 nuqta) pasaytirilsa, u_s tarkibli β - qattiq eritma va u_E tarkibli suyuqlanma o'zaro muvozanatda bo'lishini ko'ramiz. Bu xarorat va undan pasaygan sari α va β aralashmalaridan iborat evtektiv aralashma cho'kmaga tusha boshlaydi. d_0 nuqtada sistemaning erkinlik darajasi nolga ($S=3-3=0$) teng bo'ladi va binobarin, xamma parametrlar (xarorat va uchchala fazalar tarkibi) o'zgarmas bo'ladi.

Bu muvozanat xolati uch fazadan birortasi yuqolguncha (masalan yana sovutish jarayoni davom ettirilsa, suyuqlanma yuqoladi) davom etib, undan so'ng xarorat pasayib boradi ($S=3-2=1$). Masalan xarorat T_s gacha pasaysa, sistemadagi muvozanatda α (e_1 nuqtasi) va β (e_2 nuqta) qattiq eritmalar aralashmalari bo'ladi. Kristallanish yuli $M a_0 b_1 E$ –egri bilan belgilanadi.

/attiq eritmalaridan biri faqat malum bir xaroratgacha barkaror bo'ladigan ikki komponentli sistemaning –2toifa sistemaning xolat diagrammasini ko'ramiz;



Bu toifa diagramani mohiyatini anglash uchun xar xil tarkibli ikki suyuqlanmaning sovish jarayonini ko'ramiz.

M_1 figurativ nuqtadagi suyuqlanmani T_a temperaturagacha sovitilsa, sistemada β qattiq eritma kristallari paydo bo'la boshlaydi. Sovitish davom etirilganda qattiq eritma tarkibi a_2F egri chizigi bo'yicha suyuqlanma tarkibi a_0S egrisi bo'yicha o'zgarib boradi. T_s va undan past temperaturalarida u_n tarkibli α qattiq eritma barkaror bo'ladi. (n nuqtada)

Uch fazali sistemaning erkinlik darajasi soni 0 ga teng. ($F=3, S=0$) va temperatura T_s va uchta faza tarkiblari o'zgarimas bo'lishi kerak. U_s tarkibli suyuqlanmaning tarkibi o'zgarimasligi uchun, cho'kmaga α kristallari tusha borishi bilan β qattiq eritma kristallari erib, eritmaga o'ta boshlaydi. SF to'g'ri chiziq-peritekika chizigidir. T_s -peritektik xarorat. Bu jarayon β -kristallari yuqolishi bilan tugaydi. ($F=2, S=1$).

Bundan keyingi sovitilganda xarorat pasayadi va α -qattiq eritma kristallari cho'kmaga tushaveradi. Bunda suyuqlanma tarkibi Sq_1 egri bo'yicha va qattiq eritma α -ning tarkibi Nq_0 egrisi bo'yicha o'zgaradi. q_0 nuqtada xamma suyuqlanma qotadi. q_0 nuqtadan Ko nuqtagacha qattiq eritmaning sovishi

kuzatiladi. ($F=1$, $S=2$). Diagrammadagi JHFL soxadagi figurativ nuqtalar ikki qattiq eritmalarni muvozanatini bildiradi. Masalan, m_0 nuqta T_m xaroratidagi α kristallari tusha borishi bilan β qattiq eritma kristallari erib eritmaga o'ta boshlaydi. CF to'ri chiziq-peritektika chizigidir. T_s -peritektik xarorati. Bu jarayon β -kristallari yuqolishi bilan tugaydi. ($F=2$, $S=1$). Bundan keyingi sovitilganda xarorat pasayadi va α -qattiq eritma kristallari cho'kmaga tushaveradi. Bunda suyuqlanma tarkibi Sq_1 egri bo'yicha va qattiq eritma α -ning tarkibi Nq_0 egrisi bo'yicha o'zgaradi. q_0 nuqtada xamma suyuqlanma qotadi. q_0 nuqtadan Ko nuqttagacha qattiq eritmaning sovishi kuzatiladi. ($F=1, S=2$) diagrammadagi JHFL soxadagi figurativ nuqtalar ikki qattiq eritmalarni muvozanatini bildiradi. Masalan, m_0 nuqta T_m xaroratdagi α (m_1 nuqta) tarkibli va β (m_2 nuqta) tarkibli qattiq eritmalardan tashqil bo'lgan sistemaga mos keladi. Xarorat pasaygan sari muvozanatdagi ikki qattiq eritmalar tarkiblari HJ va FL egrilari bo'yicha o'zgaradi.

M_2 figurativ nuqtaga mos keladigan suyuqlanma sovitilib T_s xaroratga (d_0 nuqta) etganda β kristallari α kristallariga aylanadi, ($F=3, S=0$), q_0 nuqtadagi kabi, lekin suyuq faza β kristallari erishidan oldin yuqoladi. d_0 nuqtadan pastda sistema, muvozanatdagi ikki qattiq eritmalardan iborat bo'ladi.

1-toifa sistemalariga misol sifatida qalay-qurgoshin sistemasini keltirish mumkin.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

/attiq eritma deb, ikki yoki undan ko'prok komponentdan iborat bir jinsli qattiq sistemaga aytiladi.

Xolat diagrammalarida olingan nuqta figurativ nuqta deyiladi.

Singish usuli bilan xosil bo'lgan qattiq eritmalarda bir komponentning zarrachalari ikkinchi komponent kristall panjara tugunchalari orasiga kiritib ketadi.

Almashinish usuli bilan xosil bo'lgan qattiq eritmalarda esa bir komponentning zarrachalari boshqa komponent kristall panjarsi tugunlaridagi zarrachalar o'rnini egalaydi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. /attiq eritmalarni qaysi usullar orqali tayyorlash mumkin?
2. Izomorf sistemalar deb qanday sistemalariga aytiladi?
3. /attiq xolda bir birida cheksiz eriydigan komponentlardan tashqil topgan sistema diagrammasini tushintiring.
4. Yuqoridagi diagrammada richag qoidasini tadbiq etishni ko'rsating.

5. Bir birida chekli eriydigan ikki komponentli qattiq sistema xolat diagrammasini keltiring va izoxlang.
6. Peritektika nuqtasini chizmada ko'rsating va izoxlang.
7. Yuqorida diagrammalarda kristalanish yullarini ko'rsating.
8. /attiq eritmalar nima?
9. Bir-birida cheksiz eruvchan va qattiq eritmalar xosil qiluvchi ikki komponentli sistemaning xolat diagramasida sovush yo'lini ko'rsatib izoxlang.
10. /attiq eritma qattiq aralashmadan nimalari bilan farq qiladi?

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000.,250-252 betlar.
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 172-175 betlar.
- 3.Fizik kimyo fanidan amaliy mash=ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 118-119 betlar.

Maruza № 15.

Uch Komponentli Sistemalar.

REJA:

1. Uch komponentli sistemalar grafik tasvir.
2. Uch komponentli suyuq sistemalar.

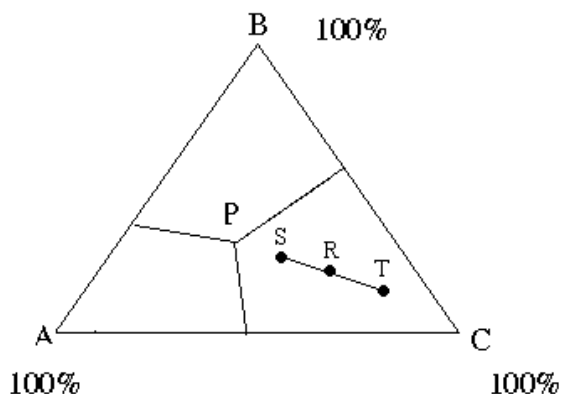
Uch komponentli sistemalar grafik tasviri.

Uch komponentli sistemalarda o'zgaruvchan parametr bo'lib bosim, xarorat va ikki konstantasiya bo'lishi mumkin. Odatda uch komponentli kondensirlangan sistemalarni o'rganish o'zgarmas bosimda olib boriladi. Sistemalar xolatini uch o'zgaruvchan parametrga bo'likligini fazaviy diagramma ko'rinishida tasvirlash mumkin.

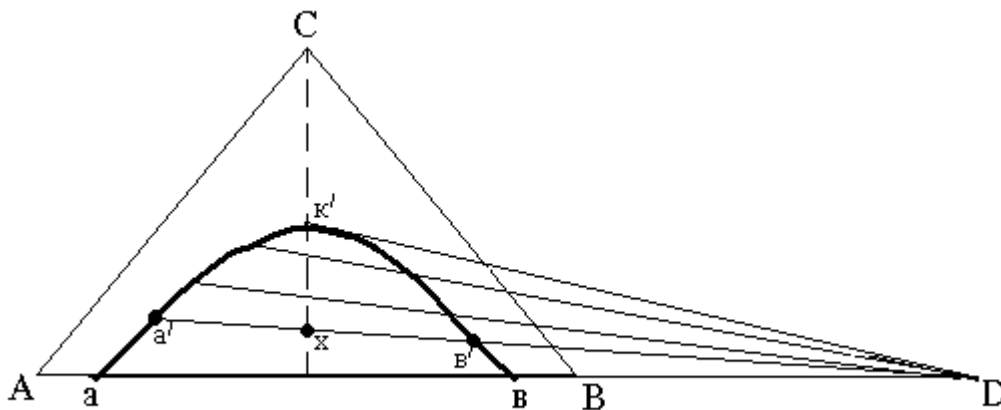
Bu diagramma asosi tengtomonli uchburchak bo'lgan to'g'ri burchakli prizma ko'rinishda bo'ladi. Prizma asosi uchlama sistema tarkibini, balandligi esa xaroratni belgilaydi. Sistema tarkibini teng tomonli uchburchak yuzasida tasvirlash geometriyaning quyidagi qoidasiga asoslangan: teng tomonli uchburchakning istalgan nuqtasidan uch tomonga tushirilgan tik chiziqlar (perpendikulyarlar) yi'indisi uchburchak balandligiga teng. Agar balandligi 100% deb qabul qilinsa, tik chiziqlarning yi'indisi xam 100% ga teng bo'ladi. Uchburchak ichidagi nuqtalar uch komponentli sistema tarkibini bildiradi. Tabiiyki, uchburchak uchlariga yaqin nuqta bilan belgilayotgan sistemaga shu komponent miqdori ko'p bo'ladi.

Yuqoridagi prizmatik diagramma asosida tarkibini tasvirlash uchun ikki-Gibbs va Rozembum usullarini qo'llash mumkin.

Gibbs usuli yuqoridagi geometriya qoidasiga asoslangan. Masalan, R nuqtadagi sistemada A-50%, V-20% va S-30% ni tashqil etadi.

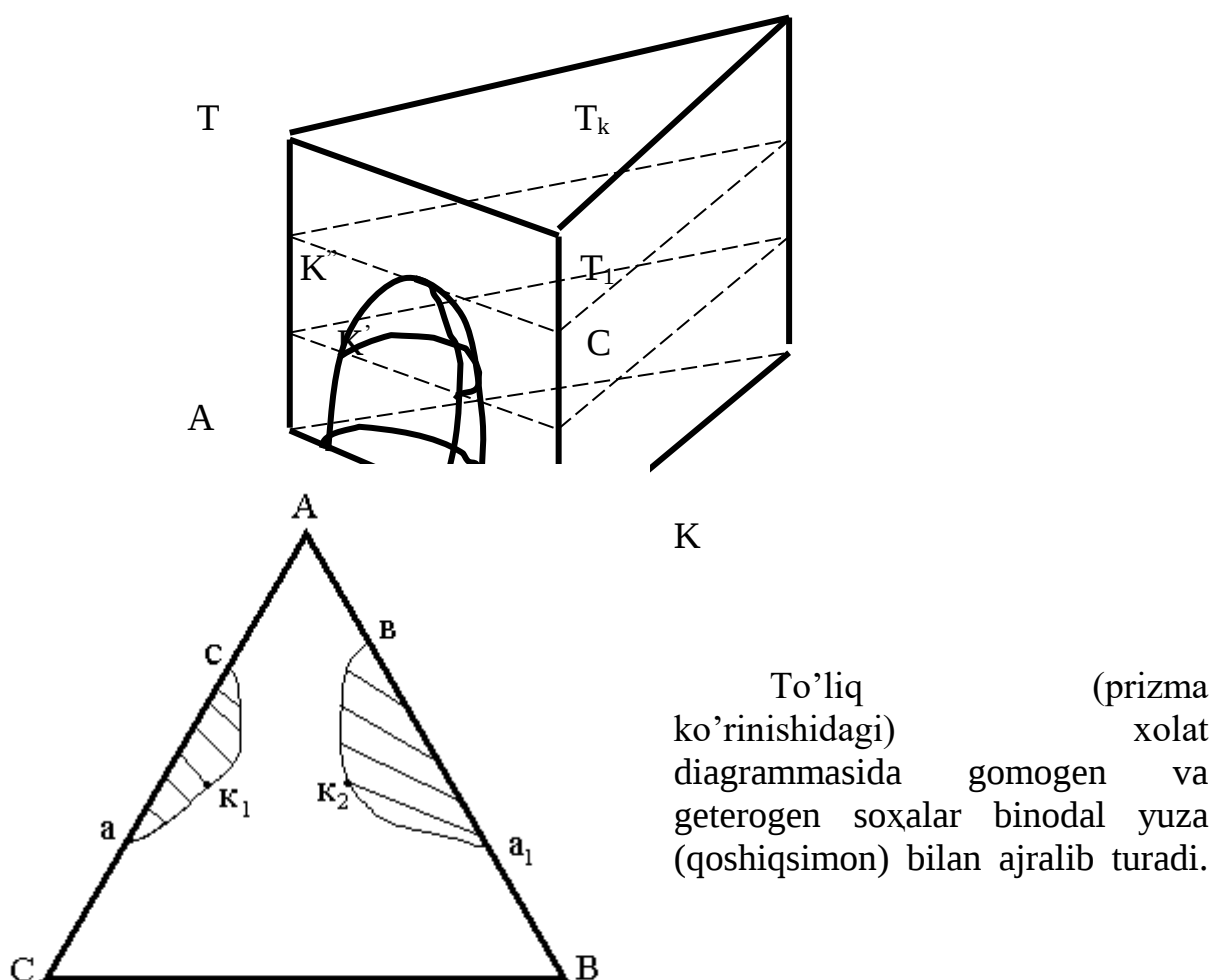


Rozebum usuli bo'yicha, bu uchburchak ichidagi uchlama sistema tarkibini ifodalovchi nuqtani topish teng tomonli uchburchakning



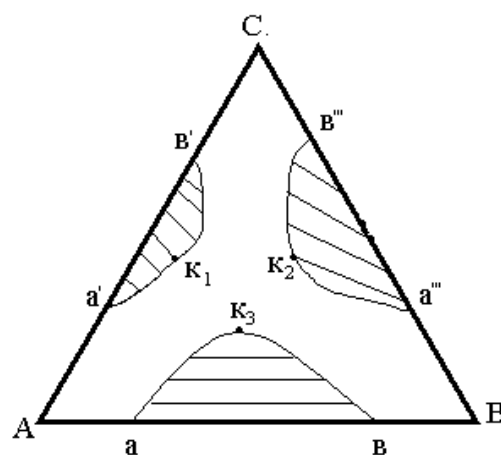
S moddadan xar xil miqdorlarda qo'shib bir necha yondosh uchlama sistemalar xosil qilish mumkin. Bu sistemalarni tarkibini ifodalovchi nuqtalarni egri chiziqlar bilan birlashtirib ak^1b binodal egrisini olish mumkin. Bu egri chiziq uchburchakni geterogen va gomogen soxalarga bo'ladi. Geterogen soxa ichidagi biror X figurativ nuqta bilan belgilangan A,V va S lardan iborat uch komponentli sistema ikki qavatga ajraladi va bu qavatlar tarkiblari a^1 va b^1 lar bilan ifodalanadi. Shuni takidlash kerakki, - S komponent qo'shilgan sari A va V komponentlarning o'zaro eruvchanligi ortib boradi. Buning natijasida yondosh uchlama sistemalarning tarkiblari bir-biridan yanada kamrok fark qila boradi va bora-bora k^1 nuqtaga etib kelinganda ikkala yondosh sistema tarkiblari bir xil bo'lib qoladi. k^1 – nuqta kritik nuqta deyiladi. X nuqta bilan belgilangan sistemalarga yondosh nuqtalarni tarkiblarini aniqlash uchun Tarasenkov qoidasidan foydalanish mumkin. Bu qoidaga binoan xamma konnodalar bir nuqtada kesishadi (D nuqta). Bu qoidadan foydalanib grafik usulda fazalar tarkibini aniqlash mumkin. D, nuqtadan binodal egriga ($aa^1 k^1b^1b$ ga) urunma utkazib kritik nuqtani topish mumkin.

Ikki ma'lum chegaragacha bir-birida eriydigan moddalar aralashmasiga uchinchi moddani qo'shilishi o'zaro eruvchanlikni ortishiga olib keladi. Xarorat oshishi bilan komponentlarning o'zaro eruvchanligi o'zgaradi va temperatura (T_k) kritik xaroratga borgach, sistema qanday tarkibli bo'lishidan kat'iy nazar, gomogen bo'ladi. Buni fazaviy diagrammadan qurish mumkin:

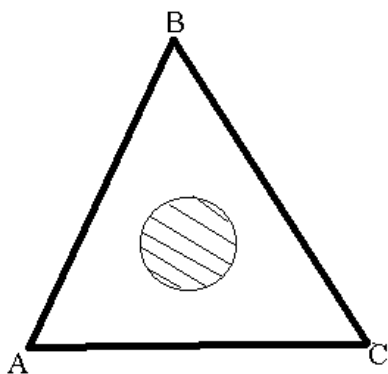


$k_1 k_2$ egri xar xil xaroratlardagi izotermalarning kritik nuqtalarini belgilaydi.

Uch komponentli suyuq sistemalarda chekli erish ikki qo'sh komponentlar orasida xam sodir bo'lishi mumkin. Masalan, o'zaro chekli eriydigan ikki juft komponentlardan (A va S, S va V) tashqil topgan sistema uchun diagrammaning izotermik proekstiyasini ko'raylik. Bunda A va V komponentlar o'zaro cheksiz eriydigan deb olingan. Proekstiyalardan ko'rinib turibdiki, ikki binodal egrilari $a_1 k_1$ va $a_2 k_2$ xosil bo'ladi. Bulardan kritik nuqtalar mos ravishda k_1 va k_2 lardir.



Ma'lumki, binodal egrilar (shtrixlangan) bilan belgilangan soxalar geterogen soxalardir. /uyidagi o'zaro uchchala komponentlar chekli eriydigan sistemaning izotermik proekstiyalari keltirilgan.



Uchchala komponent bir-biridan oldin yaxshi erib, lekin ma'lum tarkibdan boshlab bu sistema qavatlanishi sodir bo'lishi xam mumkin. Bunda izotermik proekstiya quyidagicha bo'lishi mumkin;

Tayanch so'z va iboralar
izoxi.

Fazoviy diagramma asosi teng tomonli uchburchak bo'lgan prizma ko'rinishida bo'ladi.

Prizmatik diagramma asosida tarkibni tasvirlash uchun qo'llanilgan Gibbs usuli geometriyaning ma'lum qoidasiga, ya'ni teng tomonli uchburchakning ichidagi istalgan nuqtadan uch tomoniga tushirilgan tik chiziqlar (perpendikulyar) yi=indisi uchburchak balandligiga tengligiga asoslangan.

Binodal egri - ikki komponentlarning o'zaro eruvchanlik egri chizi=idir.

Taraskov qoidasiga binoan xamma konnodalar bir nuqtada kesishadi.

Mavzu bo'yicha _nazorat savollari.

1. Uch komponentli sistemalarni grafik usulida qanday qilib tasvirlash mumkin?
2. Teng tomonli uchburchakda 3 komponentli sistemani tasvirlashning Gibbs usulini mohiyatini tushuntiring.
3. Tarkibni aniqlash Rozebum usuli nimalarga asoslangan?
4. Chekli eriydigan ikki komponentli sistemaga uchinchi komponent qo'shilganda eruvchanlikni o'zgarishini diagrammada izoxlang.
5. Kritik nuqtani topish uchun Tarasenkov qoidasini qo'llash mumkinligini ko'rsating (diagrammada).
6. Xarorat ortishi bilan komponentlarning o'zaro eruvchanligi o'zgarishini fazaviy diagrammada izoxlang.
7. Uch komponentli suyuq sistemalarda ikki qo'sh komponentlari chekli eriydigan bo'lgan sistema izotermik proekstiyasini izoxlang.
8. Chekli eriydigan uch qo'sh komponentli sistema izotermik proekstiyasini keltiring va izoxlang.
9. Diagrammadagi kritik nuqtalar nimalarni ifodalaydi?
10. Birlashtiruvchi chiziqlar qoidasini keltiring va izoxlang.

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 252-256 betlar.
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 178-180 betlar.
- 3.Fizik kimyo fanidan amaliy mash=ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 125-127 betlar.

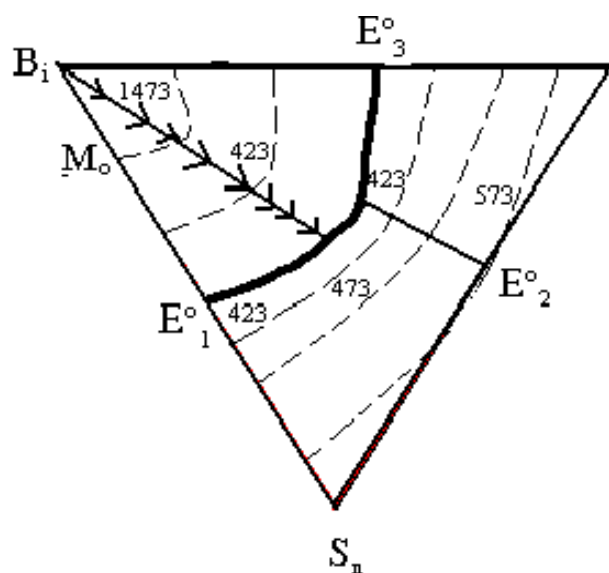
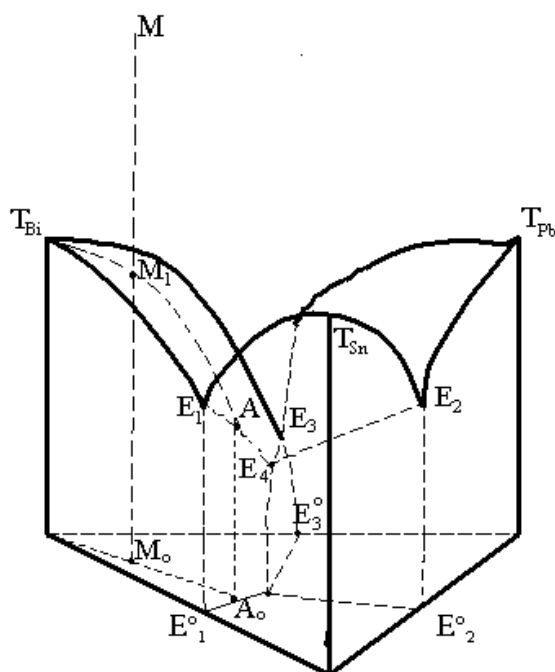
UCH KOMPONENTLI SISTEMALARDA XAJMIY DIAGRAMMA.

Ilgarigi maruzalarda uch komponentli sistemalarni to'liq xolat diagrammasi asosi teng tomonli uchburchak bo'lgan to'ng'ri burchakli prizma ekanligini aytib o'tgan edik. Uch komponentli kondensirlangan sistema ($K=3$) uchun fazalararo muvozonatning asosiy qonunini xar xil xaroratlar uchun $S=3-F+1=4-F$ ko'rinishida yozish mumkin.

Xarorat o'zgarmas bo'lganida $S=3-F$ bo'ladi.

Misol tariqasida bir-biri bilan kimyoviy birikma xosil qilmaydigan, uchlama evtetikasi bo'lgan, Bi-Sn-Pb sistemaning diagrammasini ko'ramiz. Toza metallar suyuqlanish xaroratlari prizma kirralarida qo'yilgan. (T_{Bi} , T_{Pb} , T_{Sn}). O'rganilayotgan uch komponentli sistemada uchlama evtektika (E_4) bo'lib, bu oson suyuqlanadigan qotishma tarkibidir. Prizma ichidagi T_{Vi} E_3 E_4 E_1 , T_{Pb} , E_2 E_4 E_4 va T_{Sn} E_1 E_4 E_2 yuzalari likvidus yuzalardir. Bu yuzalardan yuqorida faqat bitta-faza suyuq faza mavjud. Bu yuzalardan pastda ikki faza-suyuq faza va tegishli metalardan birining kristallari mavjud. Masalan, T_{Vi} E_3 E_4 E_1 , yuzasidan pastda – suyuq faza va Bi kristallari bor. Xajmiy diagrammani gorizontalar (bir xil xaroratlarda) bilan kesib va ularni likvidus yuzalari bilan kesishi chiziqlarini prizma asosida proekstiyalasak, suyuqlanmalardan fazalarini kristallanishi xakida malumot beruvchi izotermik proekstiyalarni olish mumkin. E_1^0 , E_2^0 , E_3^0 nuqtalari ikkilama evtektikalar tarkibini belgilaydi.

Uch komponentli sistema sovitilganda uning qotishini kuzataylik.



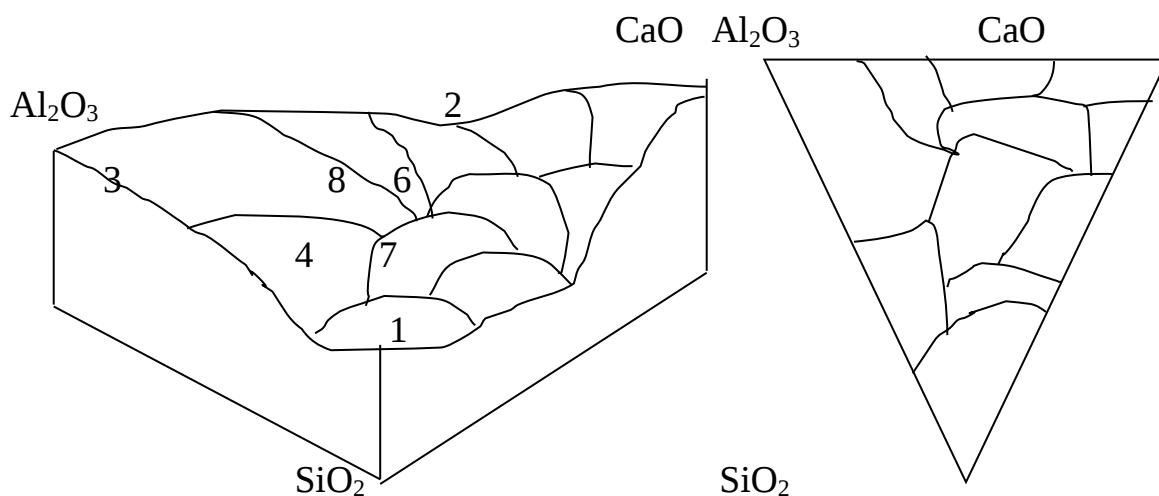
M figurativ nuqtadagi uch komponentli suyuqlamani sovita borilsa, M_1 nuqtadan Bi kristallari tusha boshlaydi. Sovitish davom ettirilsa suyuqlanma tarkibi

M_0A_0 chiziq buylab o'zgaradi; Bunda Sn va Pb konstantriasiyalari nisbati o'zgarmas bo'lib qoladi. A_0 nuqtada Bi kristallari bilan bir paytda Sn kristallari xam cho'ka boshlaydi. ($F=3$). Bu sistemaning erkinlik darajasi 1 ga teng ($S=4-3=1$). Binobarin xar bir xaroratga suyuqlanmaning malum tarkibi mos keladi.

Bundan keyin (sovitish davom ettirilsa) sistemaning kristallanishi $A_0E_4^0$ chizigi bo'ylab ketadi. Uchlama evtektika E_4^0 (E_4) nuqtada Pb kristallari xam ajrala boshlaydi va sistema 4 fazadan iborat bo'ladi. Bular Bi, Sn, Pb kristallari va suyuqlanmadir. Demak, sistemaning erkinlik darajalari soni $S=4-4=0$ ga teng bo'ladi va sistema variantsiz deb ataladi. Sistemaning xolatini belgilovchi xamma faktorlar, (temperatura, fazalar tarkibi) sistemada 4 ta faza bo'lib tursa, o'zgarmaydi. Xamma suyuqlanma qotib, sistemada faqat uch qattiq faza qolgach, sistema temperaturasi pasayib boradi. Yuqorida ko'rgan sistemamizda xech qanday birikmalar xosil bo'lmaydi. Xayotda, sanoatdagi jarayonlarda esa uch komponentli sistemalarda xam ikki komponentli qattiq sistemalar kabi, xolatlar, jumladan xar xil yangi ximyaviy brikmlar xosil bo'lishi mumkin. Jumladan $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ sistemasi tabiiy materiallar va silikatlar sanoatida ko'p uchraydigan maxsulotlarni o'z ichiga oladi.

/uyida bu sistemaning soddalashtirilgan fazaviy diagrammasi va uchburchak diagrammasi (ko'p birikmalar soddalashtirish maksadida tushirilib qoldirilgan) keltirilgan. Bu diagrammadan 1, 2, 3, yuzalari toza komponentlarning kristallanish yuzalarini belgilaydi.

Prizmaning yon tomonlariga chikadigan 4, 5, 6 va boshqa yuzalar (yani mos ravishda uchburchak tomonlariga (uyalariga emas)) komponentlarining qo'sh birikmalarni yana kalstiy silikat, alyuminatlar va alyuminiy silikatlarini kristallanish yuzalarini ifodalaydi. Prizma yon tomonlariga (yoki uchburchak tomonlariga) chikmaydigan 7, 8 yuzalari uchlama birikmalarini (kalstiy alyumasilikatlarni) kristallanish yuzalarini bildiradi.



Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Xajmiy diagramma – asosi teng tomonli uchburchak bo'lgan to'ng'ri burchakli prizmatik diagrammadir. Suyuqlanma –suyuqlanish xaroratidan yuqorirokdagi xaroratlardagi (suyuq) sistema.

Uchlama evtektika –eng oson suyuqlanadigan qotishma bo'lib, u bir xaroratda suyuqlanib, qotadi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

- 1.Uch komponentli kondensirlangan sistemalar uchun fazalar koidasini analitik ko'rinishini keltiring va izoxlang.
- 2.Uchlama evtektikali sistema xajmiy diagrammasini keltiring va yuza, qirralarni izoxlang.
- 3.Xajmiy diagrammada kristallanish yulini (biror figurativ nuqta olib) ko'rsating.
- 4.Uchlama evtektika nima?
- 5.Uch komponentli sistemada suyuqlanma sovub borishi yulidagi asosiy nuqtalarda fazalar qoidasini tadbik qiling.
6. Gibbsning fazalar qoidasini uch komponentli sistemalarga tadbiqu.
7. Uch komponentli sistemalarning xijmiy diagramasi- prizmaning xar bir yoki nimani ifodalaydi?
8. Suyuqlanma deb nimaga aytiladi?
9. Variantsiz sistema –deyilganda nima nazarda tutiladi?
10. $\text{SaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining fazaviy diagrammasini izoxlang.

Adabiyotlar:

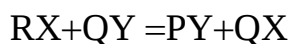
1.X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O'zbekiston”, 2000., 256-280 betlar.

2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 180-182 betlar.

Maruza№17.

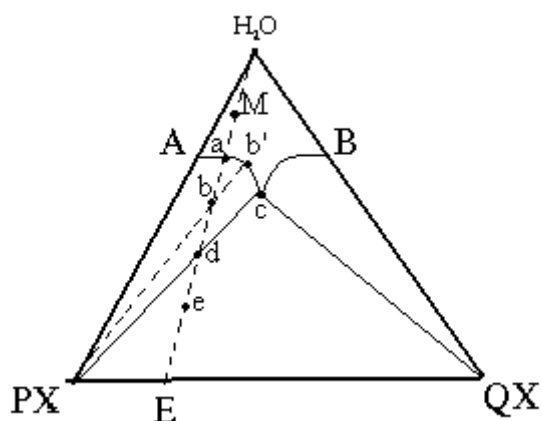
IKKI BIR XIL IONLI TUZLARNING SUYU/LIKDA ERISHI,
diagrammalari.

Amaliyotda, ilmiy-tadqiqot ishlarida ko'pincha suvda (yoki boshqa biror erituvchida) bir nechta tuz erigan sistemalar bilan ishlashga to'g'ri keladi. Shuning uchun shunga o'xshash sistemalarning diagrammalarini bilish, ularni ishlata bilish kerak bo'ladi. Agar ikki tuzning suvdagi eritmasini ko'radigan bo'lsak va ular ionlari bilan quyidagi tenglama bo'yicha almashinadigan bo'lsa sistema 4 komponentli bo'ladi.



Bunda suvni xam xisobga olish zarur, demak komponentlarning umumiy soni 5 ga teng bo'ladi. Lekin 4 tuz orasidagi tenglamaga asosan muvozanat bo'lgani uchun erkli komponentlar soni 4 ga teng bo'ladi.

Agar tuzlar umumiy ionga ega bo'lsa sistema uch komponentli ($K=3$) bo'ladi. Masalan, $KVr-NaBr-H_2O$ sistemasi uchun $K=3$ dir. Biz shunday sistemadagi tuzlarning eruvchaligini ko'rib chikamiz.



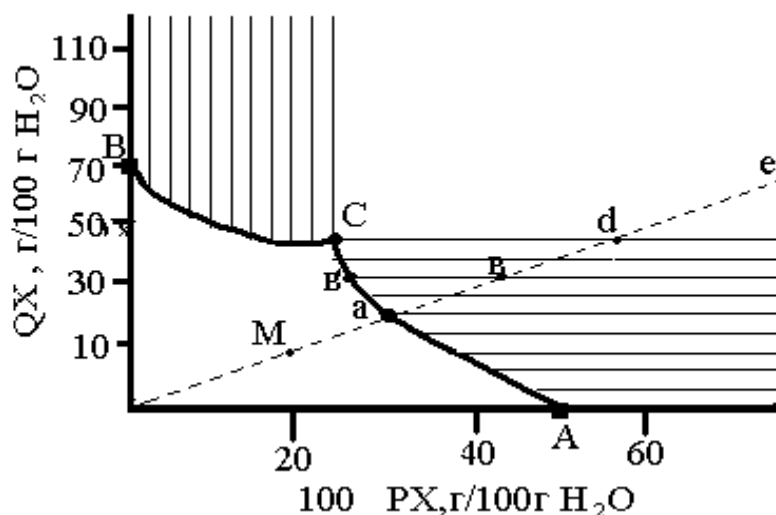
Yuqoridagi suvdagi bir xil ionli ikki tuz sistemasining xolat diagramasining izotermik proekstiyasi keltirilgan. Bu tuzlar bilan suv gidratlar yoki qo'sh tuzlar, kompleks birikmalar yoki qattiq eritmalar hosil qilmaydi, yani soddalashtirilgan sistemani kurib chiqamiz.

Uchburchak uchlari toza komponentlar- H_2O , PX va QX ni bildiradi. A nuqta to'yingan suvli eritmadagi PX tuzining konsentratsiyasini bildiradi; V nuqtasi esa QX tuzining shu tuzga to'yingan suvli eritmasidagi konsentratsiyasidir. AS egrisi QX ning xar xil tarkibli suvli eritmalarida PX ning eruvchanligini ko'rsatadi. VS egrisi esa PX ning suvli eritmalarida QX ning eruvchanligini ko'rsatadi. S nuqtada eritma ikkala tuzga to'yingan bo'ladi va bu nuqta evtonika deb xam ataladi. Uchburchakning H_2O uchi va ASV egrisi bilan chegaralangan yuzadagi xar qanday nuqta tuzlarining to'yinmagan eritmalariga mos keladi. AS (PX) yuzadagi xar qanday nuqta ikki fazali sistemaning ikki tuz eritmasi va PX qattiq tuzdan iborat sistemani ifodalaydi. SV (QX) yuzadagi xar qanday nuqta ikki tuz eritmasi va QX qattiq tuzdan iborat ikki fazali sistemani ifodalaydi. (RX) S (QX) yuza uch fazali sistemaga mos kelib unda ikkala tuzga to'yingan S tarkibli eritma va RX, QX kristallari mavjud bo'ladi.

Agar M figurativ nuqtaga mos keladigan to'yinmagan eritmani asta-sekin suvi buqlantirilsa, sistemadagi ikki tuz orasidagi nisbat o'zgarmas bo'ladi. Binobarin, suvni buqlantirish jarayonidagi sistemalar tarkiblarini ifodalovchi figurativ nuqtalar (N_2O) E to'g'ri chiziqga yotadi. Suvni buqlanayotgan sistema a

nuqtaga etganda RX tuzining kristallari ajralib chika boshlaydi. v figurativ nuqtaga mos keladigan eritma tarkibini aniqlash uchun uchburchakning RX uchidan v nuqta orqali AS egrisidagi v', nuqta bilan kesishguncha orkali konnada utkazamiz (malumki, ikki yondosh fazalarning tarkibini birlashtiruvchi chiziqla aytiladi). Sistemadagi suvni bu=lantirishni davom ettirib d nuqtaga kelganda, tarkibi S nuqta bilan belgilanadigan va ikki tuzga nisabatan to'yingan eritmaga ega bo'lamiz. Suvni bu=lantirishni davom ettirilishi ikkinchi tuz QX ning xam kristallanishiga olib keladi. Eritma tarkibi o'zgarmas bo'lib qoladi. (S nuqtaga mos keladigan tarkib), chunki uch faza mavjudligida erkinlik darajalar soni) 0 ga teng bo'ladi. ($F=3$, $S=K-F=3-3=0$). Sistema s nuqtaga kelganda, unda S tarkibli eritma QX va RX kristallarning aralashmasi mavjud bo'ladi. Suv butunlay bu=latilganda (E nuqta) RX, QX tuzlarining quruq aralashmasi qoladi. Bunda bu tuzlarning miqdoriy nisbati) (QX) va (RX) E kesmalarining nisbatiga teng bo'ladi. Uchburchakli diagrammalardan foydalanib xamma figurativ nuqtalariga mos keladigan sistemalar va yondosh fazalar tarkiblarini aniqlash mumkin. Bundan tashkari xar bir figurativ nuqtada ajralib chiqayotgan tuz kristallari, massasini va bu=lanayotgan suv massasini aniqlash mumkin. Evtonikasi bo'lgan va bir xil ionli ikki tuz eritmasining xolat diagrammasini to'ri burchakli koordinatada xam ifodalash mumkin.

Koordinata uklari bo'ylab komponentlarining nisbiy miqdorilari qo'yiladi. Bu tarzda tasvirlashda toza QX va RX moddalarni tarkibini ifodalovchi nuqtalar cheksizlikda joylashgan bo'ladi. S nuqtadagi eritma ikkala tuzga tuyingan bo'ladi.



Xolat diagrammasidagi M figurativ nuqta bilan ifodalangan to'yinmagan eritmada, o'zgarmas temperaturada, suvni bu=lanishini kuzatamiz. Bunda figurativ nuqta OMs to'ri chiziq buylab siljiydi. Chunki sistemadagi ikkala tuz massalarining nisbati o'zgarmas bo'lib qoladi. A nuqtada RX tuzining kristallanishi boshlanadi; v nuqtadagi sistemada RX kristallari bilan v_1 tarkibli eritma muvozanatda turadi. Ikkinchi tuz (QX) ning kristallanishi d nuqtada

boshlanadi, bunda sistema uch fazali ($F=3$) bo'lib, suyuqlanmaning tarkibi S nuqta bilan belgilanadi. Bundan so'ngi buglantarish eritmadan ikki tuzni cho'kmaga tushirish bilan davom etadi. Eritma tarkibi o'zgarmas bo'ladi, chunki erkinlik darajalar soni fazalararo muvozonatning asosiy qonuniga muvofik 0 ga teng. ($S=K-F=3-3=0$).

Bu=lantirish jarayonini sonlar yordamida tushintiradigan bo'lsak, bu=latish jarayonida sistema a nuqtaga kelganda, sistema (RX) ga nisbatan to'yingan va (QX) ga nisbatan to'yinmagan edi. Bu eritmaning 100gramiga 40g RX va 20g QX to'=ri keladi. Yanada bu=latilganda, ya'ni sistema v nuqtaga kelganda sistemada 100 suviga 60g RX va 30g QX to'=ri keladi. RX ning kristallari v_1 tarkibidagi to'yingan erima bilan muvozanatda turadi va bu to'yingan eritmada 30g va RX va 30g QX moddalari bor. Demak 60 RX dan 30g eritma xolatida 30g kristall xolida bo'ladi. Sistema d nuqtaga kelganda eritma ikkala tuzga to'yingan bo'lib 100g suvga 80g RX va 40g QX bor. 80g RX dan 25g eritmada va 55g kristall xolda, QX ning xammasi (40g) eritmada bo'ladi. Bundan keyingi bu=lantirishda ikkala tuzning kristallari tusha boshlaydi va eritmaning tarkibi o'zgarmaydi. S nuqtada 100g suvga 100 g RX va 50 QX tuz to'=ri keladi, demak 100g suvda 25g RX va 40g QX tuzi bor, 75g RX va 10g QX kristall xolida bo'ladi.

Agar tuzlar gidratlar, qo'sh tuzlar, kompleks birikmalar va qattiq eritmalar xosil qilsa diagramma ancha murakkab ko'rinishga ega bo'ladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Bu=lantirish jarayonida sistemadagi ikki tuz miqdorlari orasidagi nisbat o'zgarmas bo'ladi.

Evtonika nuqtada bir xil ionli ikki tuz kristallariga to'yingan eritma bo'ladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollri.

1. Ikki tuzning suvdagi eritmasi kabi sistema uchun fazalar qoidasini yozing va izoxlang.
2. Umumiy ionga ega bo'lgan ikki tuz uchun tenglama (fazalar qoidasi) qanday ko'rinishda bo'ladi.
3. Bir xil ionli ikki tuz sistemasining xolat diagrammasini izotermik proekstiyasini keltiring va ayrim soxalarni izoxlang.
4. Suvni bu=lantirib sistemada bo'ladigan o'zgarishlarni (chizmada) izoxlang.
5. Evtonikasi bo'lgan va bir xil ionli ikki tuz eritmasining xolat diagrammasini to'=ri burchakli koordinatada ifodalang va izoxlang.
6. /anday tuzli sistemalarni bilasiz?

7. Bu=lantirish yo'li / izotermik proekstiya chizmasida/ geometriyaning qaysi qoidasiga asoslangan?
8. Diagrammadagi biror figurativ nuqtaga mos keladigan sistemadaning tarkibni aniqlab bering.
9. Evtonika nima?
10. Gidratlar, qo'sh tuzlar, kompleks birikmalar va qatiq eritmalar xosil qiladigan sistemalar diagrammalari xaqida nima bilasiz?

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 258-260 betlar.

Ma'ruza №18.

UMUMLASH TIRUVCHI MARUZA.

Bu ma'ruzada, biz fizik-kimyo fanining 1-kismi bo'yicha birmuncha yakun yasaymiz; Darxakikat bu fan birinchidan ikki fan-fizik va kimyo fanlari asosida (to'tashgan joyida) vujudga kelgan ekan; ikkinchidan kimyoviy fanlar (umumiy

noorganik, organik va analitik kimyolar) orasida bu fan uziga xos mavkega ega bo'lib, uning qonun-qoidalari xamma obektlar uchun (xox organik, xox noorganik) birday urinlidir. Kolaversa amaliy maksadlar uchun, jumladan, biror modda (buyum) ishlab chiqarishda xam eng maqbul optimal shart-sharoiitlarini aniqlashda xam fizik-kimyo usullari, qonun-qoidalari ishlatiladi. Xozirgi zamon ilmiy-tadqiqot ishlarida fizik-kimyoning xamma usularidan keng (fizik, kimyoviy, biokimyoviy va boshqalar) foydalanilmokda.

Ishlab chiqarishda, yuksak saviyada avtomatik yo'sinda ishlovchi texnologik tizimlarni tarkibida xam albatta fizik-kimyoviy parametrlarni o'lchovchi asbob-uskunalar bo'ladi.

Fizik-kimyoning eng asosiy bo'limlaridan biri kimyoviy termodinamika bilan atroflicha tanishdingiz. Endi termodinamikaning birinchi boshlanmasi yordamida xar qanday kimyoviy jarayon issiqlik effektini (buning uchun Gess qonunidan foydalanib) va uni xaroratga qanday o'zgarishini (bunda Kirxgoff tenglamasidan foydalanib) xisoblab topishingiz mumkin. Ayniqsa, bu kunikmalar kimyogar texnologlarga juda asqotishi aniq va bundan keyingi mo'taxasislik fanlarda xam bu bilimlar yordamida issiqlik xisoblari qilinadi.

S.Karno, R.Klauzius, L.Bolstman, U.Tompson (Kelvin) va boshqalar termodinamika rivojlanishi uchun ulkan xissalarni qo'shdilar va uni aloxida fan sifatida shakllantirdilar. Bu allomalar orasida Lyudvig Bolstman urni xakida aloxida to'xtalmokchiman. U atom tuzilishi ochilmasidan ancha oldin tabiatdagi moddalar (xodisalar), jarayonlarinig asosida ularni tashqil qiluvchi aloxida zarrachalar (atomlar) xatti-xarakatlari bilan bo=lanish borligini ochadi. U tirikligida karashlarini tankid qiluvchilar ko'p bo'lgan. Ancha keyin tabiatni, undagi borayotgan jarayonlarni o'zgarishida Bolstman yondoshishi to'=riligi to'la-to'kis tasdiqlanadi. Ko'pchilik olimlar fikricha, u kashf qilgan va uning Venadagi qabristonidagi qabr toshiga bitilgan, $S=k\ln W$ tenglama axamiyati bo'yicha Eynshteynning mashxur $E=mc^2$ tenglamasiga yaqin turadi. Bolstman, uning safdoshlarining izlanishlari 2-qonuning, ta'bir joiz bo'lsa, falsafiy ma'nosi ochib berdi.

Termodinamikaning 2 qonuni bilan tanishib, tabiatdagi jarayonlar bir tomonlama (assimetrik) ekanligini va bu jarayonlarda energiya qadrsizlanish, "tartibsizlik" ortishini ko'ramiz. Bu qonunning amaliy axamiyatiga kelsak, bu qonun va uning xulosalaridan kelib chiqqan xolda jarayonlarni, jumladan, kimyoviy reakstiyalarni o'z-o'zidan borish-bormasligini oldindan aytib berish mumkin. Bunda mezonlar (kriteriylar) sifatida xar xil funkstiyalar; chunonchi entropiya, Gibbs va Gelmgolst energiyalarini va kimyoviy potenstialni ishlatish mumkinligini ko'rdik.

Siz endi bu, mezonlardan foydalanib izolirlangan va izolirlanmagan sistemalarda jarayonlarni borish-bormasligini, yunalishini va muvozanat shartlarini aytib berishingiz mumkin.

Malumki, qaytar kimyoviy jarayonlarda muvozanat xolati, uning barqarorligiga ta'sir qiluvchi faktorlarni, reakstiya umumini (chikimini) bilish katta ahamiyatga ega. Bular bilan siz kimyoviy muvozanat bo'limida tanishdingiz va endi siz muvozanat konstantasini (u orkali, amaliy ahamiyatga katta bo'lgan, reakstiya unumini), uning xar xil xaroratlardagi qiymatlarini xisoblashingiz mumkin. Ma'lumki, bu xisoblarda entropiyaning absolyut qiymatlari qo'llaniladi. O'z navbatida bu qiymatlarni esa, termodinamikaning 3 boshlanmasi (qonuni) yordamida xisoblash mumkin bo'ldi.

Siz eritmalar kabi o'ziga xos sistemalar, ularning turlari, xossa-xususiyatlari bilan tanishdingiz. Eritmalar, ayniqsa suyuq eritmalar kundalik xayotda, ishlab chikarishda ko'p uchrashishini xisobga olsak, ularning xossalarini o'rganinshning ahamiyati ayon bo'ladi va siz ularni tadqiq qilish usullari bilan tanishdingiz.

Tabiatda xam, ishlab chiqarish tizimlarida xam moddalar xar xil agregat ko'rinishida (fazada) bo'lishi mumkin.

Moddalarni bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishi, fazalararo muvozanat shartlari bilan tanishdingiz. Bundagi asosiy qonun – Gibbsning fazalar qoidasidan foydalanib, ko'p fazali sistemalarni tadqiq qilishini bilib oldingiz. Bu bo'limda katta etibor ko'p uchraydigan ikki komponentli suyuq va qattiq sistemalariga ajratilgan. Bu sistemalar ishlab chikarishda ko'p uchrab turishidan tashkari, bu sistemalardagi ba'zi qonuniyatlar ikkidan ko'prok komponentli sistemalarda xam o'rinlidir. Bu sistemalarni o'rganishda xolat diagrammalaridan keng foydalanildi. Bu diagrammalar asosida sistema, uning tarkibiy kismlarining (komponentlarning) xususiyatlari ularning aralashmadagi xatti-xarakatlari xakida batafsil fikr bildirish mumkinligini ko'rdik. Amaliy va laboratoriya mash=ulotlarida bu diagrammalarini xosil qilish ko'nikmalarini oldingiz.

Bu fikrlar uch komponentli sistemalariga xam o'rinli bo'lib, biz sizlar bilan oddiy sharoitda suyuq yoki qattiq xolatdagi uch komponentli sistemalar bilan tanishdik. Ikki, bir-birida aralashmaydigan, suyuqliklarda uchinchi moddani taqsimlanishini ko'rdik. Bundan foydalanib sanoatning ko'p soxalarida keng ko'llaniladigan ekstrakstiya jarayonini matematik asoslari bilan tanishdik.

Shu qatorda ikki (bir xil ionli) tuzni suvda eruvchanligini ko'rdik, bu bu toifa sistemalarning eng soddalashgan turi bo'lib, murakkabrok xolatlarini o'rganishdagi birinchi yunaltiruvchi kadamlar bo'lib xizmat qiladi deb uylaymiz.

Fizik-kimyoning birinchi bo'limi bo'yicha olingan bilim va kunikmalarni keyingi fanlarni o'zlashtirishda va keyinchalik ishlab chikarishda samara bilan ko'llaymiz deb umid bildirmokchiman.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Optimal shart-sharoit shu jarayonda (ishlab chikarishda) yuqori ko'rsatgichlar olish uchun zarur shart-sharoitlardir.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Fizik kimyo fanining kimyoviy fanlar urtasidagi o'rni va kimyogar texnologlar uchun ahamiyati.
2. Kimyoviy termodinamika bobidan olingan asosiy bilim va ko'nikmalar.
3. Kimyoviy muvozanat, uning qonuniyatlarini bilish va ishlab chiqarish jarayonlarini optimallashtirish orasidagi bo'lanish.
4. Fazalararo muvozanat bulimlaridagi bilimlarni kimyo va ozik-ovqat sanoatidagi ishlab chikarishlarda ko'llanilashi xakida nimalarni bilasiz?
5. Fizik kimyo o'rganadigan ob'ektini ta'riflang.
6. Gibssning fazalar qoidasini ahamiyatini taxlil qiling.
7. Kimyoviy termodinamika qonunlari posto'lat yoki boshlanma deb atalish sabablarini izoxlang.
8. Amaliyotda , ishlab chiqarishda uchraydigan binar suyuq yoki qattiq sistemalardan misollar keltiring, ularni xususiyatlarini izoxlang.
9. Eritma deb qanday sistemaga aytiladi? /anday turlarni bilasiz?
10. Sistemalarni o'rganishda xolat diagrammalarini ahamiyati qanday? Misollar bilan izoxlang.

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 4-7 betlar.
2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 5-8 betlar.
3. Fizik kimyo fanidan amaliy mash'ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 5-15 betlar.

19 – Ma’ruza.

ELEKTROKIMYO. ELEKTROLIT ERITMALAR. ELEKTROLITIK DISSOQILANISH. IONLARARO MUVOZANAT.

REJA:

1. Elektrolit eritmalar.
2. Elektrolitlarning elektrostatik nazariyasi.
3. Ionlararo muvozanat.

Elektrolit eritmalar.

Eritmalarni tadqiq qilish shuni ko’rsatdiki eritmalar umuman olganda ikki guruxga bo’linar ekan. Bu guruxlarga bo’linishda bu eritmalarining Raul, Vang-

Goff qonunlariga buysinishi, krioskopik, ebulioskopik qonuniyatlar joizligi mezon bo'lib xizmat qiladi. Ikkinchi gurux (bu qonun va qonuniyatlarga buysinmaydigan) eritmalarining yana bir xususiyati-ular o'zidan elektr tokini o'tkazishidir. Shuning uchun ham bu eritmalar elektrolit eritmalar yoki qisqa qilib elektrolitlar deb ataladi. Ma'lum bo'lishicha, bu toifa eritmalarda moddalar dissosilangan ya'ni ionlarga ajralgan bo'lar ekan. Buning natijasida zarrachalar soni (noelektrolitlarga nisbatan) ko'payib ketadi. Bu esa qonuniyatlardan chetlanishlarga olib keladi. Bu chetlanishlarni hisobga oluvchi koeffitsient kiritilsa, yuqoridagi qonuniyatlarni elektrolit eritmalariga ham qo'llasa bo'ladi. Bu koeffitsient i- Vant-Goffning izotonik koeffitsienti deb ataladi va u doimo birdan katta bo'ladi. Masalan: elektrolit eritma osmotik bosimi uchun Vant-Goff tenglamasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$R_n = i c R T \quad \text{bunda} \quad i = R_T / R_n$$

bu erda r_T – tajribada topilgan osmotik bosim, r_N – nazariy, Vant-Goff tenglamasi asosida hisoblab topilgan osmotik bosim.

Tajribada topilgan osmotik bosimning nazariy hisoblanganidan ko'prok bo'lishini sababi dissosilani sh natijasida zarrachalar sonini ortishidir. Dissosilani sh jarayoniga muhitning (erituvchining) ta'sirini quyidagi tenglamadan ko'rish mumkin.

$$f = e_1 e_2 / \varepsilon r^2$$

f – ikki zaryadlangan zarrachalar orasidagi

tortishish kuchi

bu erda ε - erituvchining dielektrik konstantasi bo'lib u qanchalik katta bo'lsa, unda erigan modda molekulasining ionlari orasidagi tortishish kuchi shunchalik kamayadi, ya'ni erituvchining dielektrik konstantasi qanchalik katta bo'lsa uning ionlash qobiliyati shunchalik katta bo'ladi. Masalan: $\varepsilon^{25} \text{N}_2\text{O} = 81$ ga teng, shuning uchun u yaxshi dissosialovchi erituvchilar jumlasiga kiradi.

Erituvchining qutbli molekullari (masalan suv molekullari) bilan ionlar orasida tortishish kuchi (F) vujudga keladi. Buni quyidagi tenglamadan ko'rish mumkin

$$F = \frac{\mu \cdot e}{r^3}$$

bu erda e – ion zaryadi, r – ion bilan dipol' orasidagi masofa, μ - erituvchi dipol momenti.

Bu tortishish natijasida ion atrofi erituvchi molekullari bilan kurshalib qoladi. Bu kurshamni sol'vat (erituvchi suv bo'lganida gidrat) xodisa esa sol'vatlanish (mos xolda gidratlanish) deyiladi. Ion sol'vat qavat bilan birgalikda xarakat qiladi. Shuni ta'kidlash lozimki, ionlar xarakati tezligi ion radiusiga qarab

o'zgaradi. Bu tezliklarni o'rganish kichik radiusli ionlar katta radiusli ionlarga qaraganda kuchlirok sol'vatlanishini (gidratlanishini) ko'rsatadi.

Elektrolitlar suvda eriganda ikki jarayon boradi: eriyotgan moddaning kristall panjarasi buziladi va shu vaqtning o'zida eritmaga o'tayotgan ionlar gidratlanadi. Agar birinchi jarayonga energiya sarf qilinishi kerak bo'lsa ikkinchi jarayon (sol'vatlanish) energiya ajralishi bilan boradi. ionlarning gidratlanishini o'rganish natijasida olingan ma'lumotlar ion radiusi bilan gidratlanish energiyasi orasida teskari proporsionallik borligini ko'rsatdi.

Xamma elektrolitlar dissostilanish xususiyatiga qarab kuchli va kuchsiz elektrolitlarga bo'linadi. Elektrolitlarning kuchi ularning dissostilanish darajasi (yoki dissostiyanish muvozanat konstantasi) qiymati bilan belgilanadi. Dissostiyanish darajasini α bilan belgilasak, u quyidagichadir:

$$\alpha = \frac{\text{Dissostiyanlangan molekular soni (mol')}}{\text{Erigan modda molekularining umumiy soni (mol')}} = \frac{\dots}{\dots}$$

Dissostilanish darajasi va izotonik koeffisienti orasida quyidagicha bo'lanish mavjud (1-1 valentli binar birikmalar uchun):

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1}$$

Bu erda γ - erigan moddaning bir molekulasini dissostilanganda hosil bo'lgan ionlar soni.

Bu tenglamadan izotonik koeffisient orqali dissostilanish darajasini aniqlash mumkin: Izotonik koeffisientning quyidagicha bo'lanishlarni birortasidan foydalanib hisoblash mumkin:

$$i = \frac{(P_{\text{э}})}{(P_{\text{H}})_{\text{осмотическом}}} = \frac{(P_{\text{э}})}{(P_{\text{H}})_{\text{бузбосим}}} = \frac{(\Delta T_{\text{KЭ}})}{(\Delta T_{\text{KH}})}$$

Ma'lumki real eritmalarda konstantasiya o'rnida aktivlik (a) ni qo'llash kerak. Ayniqsa elektrolit eritmalarida, atrofida elektromagnit maydoni bo'lgan ionlar orasida, tortishuv kuchi katta bo'ladi. Bu kuch hisobga olinmasa sezilarli xato qilingan bo'ladi. Odatda molyal' aktivlik a bo'lsa, elektrolitning o'rtacha aktivligi $a \pm$ deb belgilanadi.

Agar elektrolit quyidagicha dissostilansa



bu Z^+ , Z^- - kation va anionning zaryadi:

ionlarning o'rtacha aktivligi $a_{\pm} = (a_+^n a_-^m)^{1/N}$, $N = n+m$

Aktivlik bilan o'rtacha aktivlik orasidagi quyidagicha bo'lanish mavjud $a_{\pm} = a_+^n a_-^m$.

Demak $a_{\pm}$ ni o'lchash yo'li bilan $a_{\pm}$ ni aniqlash mumkin va aksincha.

Shunga o'xshash aktivlik koeffisienti uchun ham ikkita o'rtacha miqdor bor: molyal' γ va ionlarning o'rtacha aktivligi koeffisienti $\gamma_{\pm}$.

$$\gamma = \gamma_{\pm}^n \cdot \gamma_{\pm}^m, \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^n \cdot \gamma_-^m)^{1/N}$$

Agar S eritmaning molyal' konstantirastiyasi bo'lsa, eritmadagi kation va anionning molyal konstantirastiyasi

$$c_+ = nC; \quad c_- = mC$$

Ionlarning o'rtacha molyal konstantirastiyasi $S_{\pm}$

$$C_{\pm} = (n^n \cdot C^n \cdot m^m \cdot C^m)^{1/N} = C(n^n \cdot m^m)^{1/N}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{\pm} = C(n^n \cdot m^m)^{1/N} \gamma_{\pm} = L \gamma_{\pm} C$$

bu erda $L = (n^n m^m)^{1/N}$ va L ning qiymati ma'lum valent tipidagi to'zlar uchun o'zgarmas sonidir. Shunday qilib, $\gamma_{\pm}$ orqali $a_{\pm}$ va $a_{\pm}$ ni aniqlash mumkin.

Eritmadagi ionlar aktivligiga eritmaning ion kuchi (I) ta'sir qiladi.

$$I = 1/2 \sum C_i \cdot Z_i^2$$

Ion kuchi qoidasi: ma'lum elektrolitning aktivlik koeffisienti (γ) faqat eritmaning ion kuchiga bo'lik bo'lib, ionlarning xiliga bo'lik emas. Bu qoida eritmaning ion kuchi 0,2 gacha bo'lgandagina o'rinlidir (konstantirlangan eritmalarga to'g'ri kelmaydi).

Elektrolitlarning elektrostatik nazariyasi xaqida tushuncha

(Debay – Hukkel' nazariyasi).

Elektrolitlarning eritmadagi aktivlik koeffisienti aniqlashda, kuchli elektrolit eritmalarini o'rganishda Debay va Hukkel' (1923) tomonidan rivojlantirilgan elektrostatik nazariya alohida ahamiyat kasb etadi.

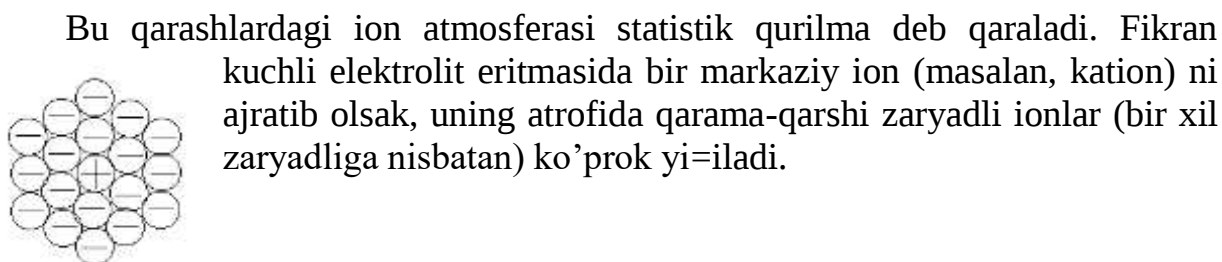
Bu nazariyani asoslashda ular quyidagi taxmin – muloxazalardan kelib chiqishgan. Shuni aytish kerak-ki, bu taxminlar faqatgina suyultirilgan eritmalariga o'rinli bo'ladi; Bular quyidagilardir:

1. Ionlar matematik nuqtalar sifatida (ionlarning o'zini hajmini hisobga olinmaydi) qaraladi; bu faqatgina o'ta suyultirilgan eritmalarda to'g'ri bo'lish mumkin.

2. Faqat ionlar orasidagi kulon kuchlarigina hisobga olinadi.

3. Erituvchining dielektrik kirituvchanligiga nisbatan eritmaning dielektrik kirituvchanligi o'zgarishi hisobga olinmaydi.

4. Elektrostatik ta'sir faqatgina markaziy ion va ion atmosferasi orasidagi o'zaro ta'sir deb qaraladi.



Natijada markaziy ion atrofida ion "ion atmosferasi" - deb atalagan statik ionlar majmui hosil bo'ladi.

Debay va Hyukkel' elektrostatiikaning qonunlarini eritmalariga tadbiq etib, alohida ionning aktivlik koeffitsientini va kuchli elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsientini aniqlash yo'llarini berishdi.

Bu nazariyaga binoan, binar elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsienti

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{Z_+ Z_-}{A} \sqrt{I}$$

Bu erda Z_+, Z_- - kation va anionning valentligi, I - ion kuchi ϵ - erituvchining dielektrik kirituvchanligi

$$A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

ϵ - erituvchining dielektrik kirituvchanligi.

Suyultirilgan suvli eritmalarida (298° K da) $\epsilon=78,3$ va $A=0,509$.

Markaziy ion o'lchamlarini ham hisobga olinsa, aniqligi kattaroq bo'lgan tenglamani hosil qilamiz (bu ham Debay-Hyukkel' tenglamasi)

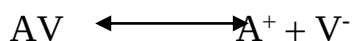
$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{Z_+ Z_- - A \sqrt{J}}{1 + ab \sqrt{J}} + c' J$$

Bu erda S^1 - ionlarning gidratlanishini hisobga oladigan va tajribada topiladigan koeffitsient.

Umuman olganda, konstantirlangan eritmalar uchun to'liq bir nazariya va xamma faktorlarni hisobga oladigan universal tenglama hozirgi kungacha yaratilgan emas.

Ionlararo muvozanat.

Elektrolitlarning dissosiyalanishi qaytar jarayondir. Demak, binar AV elektrolitning dissosiyalanish muvozanatining konstantasi quyidagicha bo'ladi.



$$K_D = \frac{a_{A^+} a_{V^-}}{a_{AV}}$$

yoki suyultirilgan eritmalar uchun $K_D = [A^+][V^-]/[AV]$

bularda — $a_{A^+}, a_{V^-}, [A^+], [V^-]$ muvozanatdagi ionlarning aktivliklari va konstantasiyalaridir.

Muvozanat konstantani dissosiyalanish darajasi α bilan ifodalash mumkin. Agar binar elektrolit AV ning dastlabki konstantasiyasi S, dissosiyalanish darajasi α bo'lsa, kation va anionning konstantasiyalari $[A^+] = [V^-] = \alpha \cdot C$ bo'ladi, dissosiyallanmagan molekular konstantasiyasi $[AB] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$ bo'ladi. Bu qiymatlarni muvozanat konstanta ifodasiga quyilsa

$$K_D = \frac{[A^+][V^-]}{[AB]} = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Oxirgi ifodani Ostvaldning suyultirish qonuni deb xam ataladi.

Yuqorida fikrlarni elektrolit eritmalarining ba'zi termodinamik va kimyoviy xossalarga tadbiq etamiz.

Bufer eritmalar.

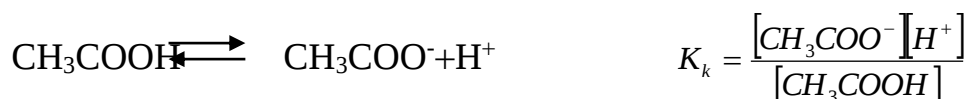
Tadqiqotlarda, ishlab chiqarishda ko'pincha, vodorot ionlari konstantasiyasi barqaror xar xil eritmalar tayyorlash xamda ulardan foydalanishga to'g'ri keladi. Vodorot inolarining konstantasiyasi (rN qiymati) barqaror bo'lgan eritmalar bufer eritmalar deb ataladi.

Bufer eritmaga kislota yoki asos ko'shilganda uning o'z rN qiymatini saqlab qolish uchun ko'rsatgan qarshiligi shu eritmaning bufer ta'siri deb ataladi va u bufer si'imi bilan o'lchanadi. 1 gramm—ekvivalent bufer eritmaning rN qiymatini

bir birlikka o'zgartirish uchun kerakli kuchli asos yoki kislotaning gramm – ekvivalent miqdori shu eritmaning bufer si=imi deb ataladi.

Ko'pincha bufer eritmalar kuchsiz kislota va shu kislotaning kuchli asos bilan xosil qilgan tuzi (masalan, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) yoki kuchsiz asos va shu asosning kuchli kislota bilan xosil qilgan tuzi (masalan NH_4OH va NH_4Cl) aralashmasidan iborat bo'ladi.

Sirka kislotasi va uning natriyli tuzidan iborat bufer eritma misolida bufer ta'siri ko'raylik. Sirka kislota molekulasi dissostilanish konstantasi quyidagicha;



Bundan $[\text{H}^+] = \frac{K_k [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ kelib chiqadi.

Astetat ion sirka kislota va natriy astetat tuzidan chiqishi mumkin. Agar kuchsiz kislota eritmasiga shu kislotaning yaxshi dissostilanadigan tuzi quyilsa, kislotaning dissostilanishi kamayadi. Sirka kislota kuchsiz kislota bo'lgani uchun eritmadagi astetat ionlarning konstantasiyasi tuzning konstantasiyasiga barabar, ya'ni $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}]$ bo'ladi. Bulardan foydalanib quyidagini chiqarish mumkin.

$$\text{pH} = -\lg K_k + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Umuman shu toifa bufer eritmalar uchun pH quyidagicha bo'ladi;

$$\text{pH} = -\lg K_k + \lg \frac{[\text{myz}]}{[\text{кислота}]}$$

Demak, oxiri nisbatni mavjudligi bufer ta'sirini kuchaytiradi.

Agar eritmaga kuchli kislota, masalan HCl, ko'shilsa quyidagicha reaktsiya boradi;



Demak, HCl ning o'rniga kuchsiz sirka kislota xosil bo'ladi. Buning natijasida kuchli kislotaning kuchi kesiladi. Agar bufer erimaga kuchli asos, masalan: NaOH quyilsa, u sirka kislota bilan birikib CH_3COONa tuzini xosil qiladi. Bu xolda xam rN juda kam o'zgaradi.

Tuzlar gidrolizi.

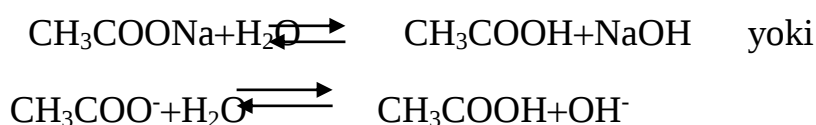
Suv juda kam dissostilanishiga qaramasdan elektrolit eritmalarining xossalari katta ta'sir ko'rsatadi. Buni gidroliz jarayonida ko'rish mumkin. Tuz

ionlarining suv ionlari bilan reakstiyaga kirishuvi yoki moddalarni suv bilan reakstiyaga kirishib, boshqa moddalar xosil bo'lish jarayoni gidroliz deb ataladi.

Gidrolizning asosiy sababi kam dissostilanadigan birikmalar xosil bo'lishidadur.

Gidrolizning qanday borishi tuzning tabiatiga bo'likdir.

Misol tariqasida; kuchsiz kislota va kuchli asoslardan xosil bo'lgan to'zning (CH₃COONa) gidrolizini ko'raylik.



Gidroliz natijasida ON –ionlari yi=ila boshlaydi. Demak, kuchsiz kislota va kuchli asosdan xosil bo'lgan tuzlarning suvdagi eritmasi ishkoriy muxit xosil qiladi.

Agarda, gidroliz jarayoni muvozanat konstantasi yozadigan bo'lsak, u

quyidagicha bo'ladi; $K_z = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$ **Kasrning surati va suvning ion**

ko'paytmasini K_w desak, u xolda K_w=a_{H⁺} · A_{OH⁻}

Sirka kislotasining dissostilanish (K_k deb belgilab) e'tiborga olsak

$$K_z = \frac{K_w}{K_k}$$

Shunday qilib, gidrolizlanish muvozanat konstantasini ikki dissostilanishning –kislota va suvning dissostilanish konstantalari bilan ifodalash mumkin. Demak, tuzlarning gidroliz konstantasi kislotaning dissostilanish konstantasiga teskari proporstionaldir, ya'ni kislota qancha kuchsiz bo'lsa, uning tuzi shunchalik ko'p gidrolizlanadi.

Gidroliz darajasi (β) –tuzning gidrolizlangan qismini bildiradi.

Gidroliz darajasiga temperatura ta'sir qiladi. Temperatura ko'tarilishi bilan gidroliz darajasi va shu bilan birga rN qiymati xam o'zgaradi.

Eruvchanlik ko'paytmasi.

/iyin eruvchan moddalarning eruvchanligi ularning eruvchanlik ko'paytmasi bilan xarakterlanadi.

Misol uchun qiyin eruvchan kumush xloridning to'yingan eritmasi berilgan deb faraz qilaylik. Bu birikmaning dissostilanish konstantasi; $K = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$

AgCl ni kam eriydigan modda bo'lgani uchun uning aktivligini o'zgarmas deb olsak $K \cdot a_{\text{AgCl}} = \text{const} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$ bo'ladi; yoki $L_a = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$

Bu erda L_a –erituvchanlik ko'paytmasi. Kumush xlorid tuzi juda xam kam eriganligidan aktivlikni konstantasi bilan almashtirish mumkin; $L_c = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-}$

Erituvchanlik ko'paytmasi ma'lum elektrolit uchun ma'lum temperaturada o'zgarmas kattalikdir. Odatda temperatura ko'tarilishi bilan eruvchanlik ko'paytmasi ortadi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

1. Elektrolit eritmalar – o'zidan elektr o'tkazuvchi eritmalar.
2. Izotonik koeffitsienti -- dissostilanish natijasida eritmalarining fizik-kimyoviy xossalari qanchalik o'zgarishini ko'rsatuvchi kattalik.
3. Dissostilanish darajasi–erigan modda molekulalarining qanchalik qismi dissostilanganini ko'rsatadigan ko'rsatgich.
4. Ion atmosfera—biron bir ion markaziy ion bo'lib uning qarama-qarshi ionlaridan tuzilgan xayoliy statik qurilmaga aytiladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Elektrolit eritmalarini noelektrolit eritmalaridan farqlari qanday?
2. Izotonik koeffitsient nima? Uni aniqlash usullari qanday?
3. Gidratlanish (sol'vatlanish) xodisasini izoxlang.
4. Dissostilanish darajasi va izotonik koeffitsient orasidagi bog'liklik analitik ifodasini keltiring.
5. Aktivlik, o'rtacha aktivlik, aktivlik koeffitsienti va o'rtacha aktivlik koeffitsientlari orasidagi bog'liklik qanday?
6. Eritmaning ion kuchini qanday aniqlash mumkin?
7. Debay-Hyukkel' nazariyasining asosiy tushunchalari xaqida nima bilasiz?
8. Muvozanat konstantasi nima?
9. Ostvaldning suyultirish qonunining matematik ifodasini izoxlang.

10. Bufer eritmalarining bufer ta'sirini misolda tushuntiring.
11. Tuzlar gidrolizi borishining asosiy sababini misollar bilan tushuntiring.
12. Eruvchanlik ko'paytmasi nima? Uning qiymati nimalarga bo'lik bo'ladi?

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 270-275 betlar.
2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 226-233 betlar.

20 – Ma'ruza.

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK. TURLARI, IONLARNING XARAKATCHANLIGI.

REJA:

1. Elektr o'tkazuvchanlik turlari.
2. Tashish soni.
3. Ionlarning xarakatchanligi.

Elektr o'tkazuvchanlik turlari.

Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi elektrolit va erituvchining tabiatiga, konsentratsiyaga, temperatura va boshqa omillariga bo'lik. Asosan solishtirma va molyar (ekvivalent) elektr o'tkazuvchanliklari e'tirof etilgan.

Moddalarning elektr o'tkazuvchanligini metal o'tkazgichlar kabi, elektr o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi bilan ifodalash mumkin. qarshilik $R = \rho l / S$ ga teng bunda l -o'tkazgich o'zunligi, (m); S -o'tkazgich kundalang kesimi (m^2); R -umumiy qarshilik (Om).

Solishtirma qarshilikning teskari qiymati ya'ni $1/\rho = \lambda_s$ solishtirma elektr o'tkazgichlik deyiladi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik bir-biridan 1m (1sm) oraliqda joylashgan yuzalari 1m^2 (1sm^2) dan bo'lgan ikki elektrod orasidagi elektrolit eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ulchov birligi $\text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1} \text{sm} \cdot \text{m}^{-1}$

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik eritmaning konstantrasiyasiga bo'lik. Bu bo'liklik bo'yicha konstantrasiya ortishi bilan o'tkazuvchanlik oldiniga ortib, keyin kamayib boradi, (bunda xar bir elektrolit uchun ma'lum bir ekstremal nuqtadan o'tiladi). Buning sababi: oldiniga konstantrasiya ortishi bilan elektr zaryadini tashuvchilar –ionlar ko'payib boradi. Shuning bilan birga ionlarning bir-biriga xarakatiga xalaqit berishi, eritmaning qovushoqligi ortib borishi kabi salbiy faktorlar ta'siri kuchayib, ma'lum konstantrasiyadan boshdab ularning (salbiy faktorlarning) ta'siri ijobiy faktorlar ta'siridan ortib ketadi. Bu solishtirma elektr o'tkazuvchanlik-konstantrasiya egrilarida maksimumlarni xosil bo'lishiga sabab bo'ladi.

Suyultirilgan eritmalarining solishtirma elektr o'tkazuvchanliklarini xaroratga bo'likligini tenglamasi quyidagicha:

$$\lambda_T = \lambda_{298} [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2]$$

$$\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174)$$

bu erda λ_{298} – 298K dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik.

α va β -xarorat koefitsientlaridir, xarorat koefitsientlari (α va β) elektrolit tabiatiga bo'lik; kuchli kislotalar uchun $\alpha = 0,0164$, kuchli asoslar uchun $\alpha = 0,0190$; to'zlar uchun $\alpha = 0,0220$ ga teng.

Bosim o'zgarishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik juda kam o'zgaradi. Masalan: bosim 2000 atm. gacha o'zgarganda sirka kislotaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0,6% ga kamaydi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka xaroratni ortishi katta ta'sir ko'rsatadi. Xaroratni 1K ortishi solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni 2—2,5% ga ortishiga sabab bo'ladi. Bu muxitning qovushoqonligini kamayishi, kuchsiz elektrolitlarda esa dissostiyalanish darajasi ortishi sababli ruy beradi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik o'rniga amalda ko'pincha ekvivalent (molyar) elektr o'tkazuvchanlikdan foydalaniladi. Bu tushunchani birinchi marotaba R.E.Lenst kiritgan.

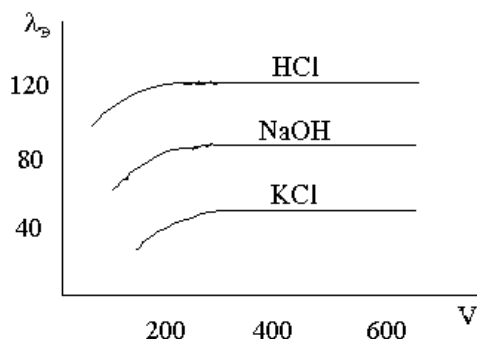
Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik quyidagi tenglama bilan ifodalanadi,
 $\lambda_{\text{э}} = \frac{\lambda_{\text{с}}}{C} 1000$ yoki $\lambda_{\text{E}} = \lambda_{\text{S}} \cdot V \cdot 1000$

Bu erda S —eritmaning gramm-ekvivalent bilan ifodalangan (normal) konstantraستیya; molyar konstantraستیya ishlatilsa, o'tkazuvchanlik—molyar elektr o'tkazuvchanlik deb ataladi va λ_M bilan belgilanadi.

Suyultirish: $V=1/c$ tushuncha 1gr-ekv (yoki 1gr-mol) modda tutgan eritma hajmini ifodalaydi.

Ekvivalet elektr o'tkazuvchanlikning ulchov birligi $\text{om}^{-1} \cdot \text{m}^2 = \text{sm} \cdot \text{m}^2$ (gr – ekv $^{-1}$ yoki gr-mol $^{-1}$ tushuntirib qoldirilgan). Demak, ekvalent (yoki molyar) elektr o'tkazuvchanlik bir-biridan 1m (1sm) o'zoklikda elektrodlar o'rtasida joylashib, tarkibida 1kg-ekv (1gr-ekv) (yoki 1gr –mol') erigan modda bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

Eritmaning konstantraستیyasi ortishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kamayadi. Bu yuqorida keltirilgan sabablar ta'siridir. Lekin suyultirish bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ortishi chegarasiz bo'lmaydi. Xar qaysi elektrolit uchun ma'lum suyultirishdan (konstantraستیyadan) boshlab ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik o'zgarmay qoladi. bunday elektr o'tkazuvchanlik cheksiz suyultirgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deyiladi va odatda λ_∞ bilan ishoralanadi. Buni quyidagi chizmadan ko'rish mumkin.



Cheksiz suyultirganda elektr o'tkazuvchanlik deyarli o'zgarmay qolishini, bunda ionlar orasida o'zaro ta'sir deyarli yo'qolib ketishi bilan izoxlanadi.

Tashish soni.

Biz yuqorida, elektr zaryadini ionlar tashib o'tishi xaqida so'z yuritgan edik. Bu jarayonda kation va anionlarni o'rni, qo'shgan xissasini ko'rsak. Buning uchun ko'ndalang kesim 1m (1sm 2) bo'lgan stilindr ichidagi elektrolit eritmani olsak, bunda eritma konstantraستیyasi S , dissostiyalanish darajasi α deb olsak, ionlar konstantraستیyasi $S \alpha$ bo'ladi. Bu elektrolitlar orqali elektr tokini ($E=1V$) o'tkazganimizda kationlarning xarakat tezligini U anionlar xarakat tezligini V bo'lsin. Ionlarning 1 sekundda olib o'tilgan elektr miqdori (elektr toki zichligi) kation va anionlar olib o'tgan elektr miqdorining yi=indisiga teng.

$$i = (C\alpha F U + C\alpha F V) / 1000$$

Bu erda F - bir gramm –ekvivalent ionning olib o'tgan elektr miqdori bo'lib, Faradey qonuniga ko'ra taxminan 96500 kulonga teng; $S\alpha F U$ –kationlarning, $S\alpha F V$ –anionlarning olib o'tgan elektr miqdori.

Tanishib o'tilgan umumiy elektr miqdoridan

$$n_+ = \frac{C\alpha FU}{C\alpha FU + C\alpha FV} = \frac{U}{U + V} \quad \text{qismini kationlar,}$$

$$n_- = \frac{C\alpha Fv}{C\alpha FU + C\alpha FV} = \frac{v}{U + V}$$

qismini esa anionlar tashib o'tgan bo'ladi n_+ va n_- kation va anionlarning tashish soni deb ataladi. Demak ionning tashish soni deb ataladi. Demak ionning tashish soni umumiy elektr miqdoridan shu ion tashib o'tgan qismini ko'rsatadi.

Yuqoridagi tenglamalardan, $n_+ + n_- = 1$; yoki

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{U}{V} \quad \text{ekanligi ko'rinib turibdi.}$$

Tashish sonlari elektrodlar qismida eritma konstantrasiyasining o'zgarishini o'lchash yo'li bilan aniqlanishi mumkin.

Elektrodlar qismida eritma konstantrasiyasining o'zgarishi faqat ionlar xarakatidan tashqari, ionlar gidratlanganidan ion bilan birgalikda gidrat tarkibidagi suv xam xarakat qilishidan xam, elektrolit konstantrasiyasi o'zgaradi.

Shularga muvofik, tashish soni ikki xil bo'ladi; kuzatilgan tashish soni va chin tashish soni. Elektrodlar qismida eritma konstantrasiyasi o'zgarishini ulchash bilan topilgan tashish soni kuzatilgan soni deb ataladi.

Gidratlanish kabi omilar xisobga olinib, ionlar xarakati tezligi turlicha bo'lganligidan, o'lchash yo'li bilangina topilgan tashish soni chin tashish soni deyiladi.

Agar eritmada, A_e mol' elektrolit modda va A_s mol suv bo'lsa, 1 faradey elektr miqdori o'tganda anod qismidan ketgan suv miqdori X mol bo'lganda, kationning chin tashish soni n_+ bilan kuzatilgan tashish soni t_+ orasida quyidagi

bo'lanish bor:
$$n_+ = t_+ + \left(\frac{A_s}{A_c} \right) X$$

Xuddi shuningdek, anion uchun quyidagini xosil qilamiz

$$n_- = t_- - \left(\frac{A_s}{A_c} \right) X$$

Eritma suyultirilgan sari n bilan t orasidagi farq kamaya boradi.

Xarorat o'zgarishi bilan tashish soni juda kam o'zgaradi.

Ionlarning xarakatchanligi.

Yuqorida ionlar olib o'tgan umumiy elektr miqdori;

$$i = (C\alpha F U + C\alpha F V) / 1000$$

ekanligi ko'rgan edik. Om qonuniga ko'ra; $I = \frac{E}{r} = E\lambda_c$ bo'ladi. Tajriba shartiga binoan $E=1V$ edi. Demak $1000\lambda_s = C\alpha F U + C\alpha F V$ va tenglamaning ikki tomonini S ga bo'lsak va $\lambda_{\vartheta} = \frac{1000 \cdot \lambda_c}{C}$ ekanligini xisobga olsak $\lambda_E = \alpha(FU + FV)$ ni xosil qilamiz

Kuchli elektrolitlarda va suyultirilgan kuchsiz elektrolitlarda $\alpha=1$ ligini inobatga olamiz.

Ion tezligi eritmadan o'tayotgan elektr tokining kuchlanishi (E) ga va eritma temperaturasiga to'g'ri proporsionaldir. $E=1V$ va $t=18^0$ S bo'lganda, cheksiz suyultirilgan eritmadagi ionlar tezligi ionlarning absolyut tezligi deb ataladi va U_0 xamda V_0 bilan belgilanadi. Binobarin $\alpha=1$ bo'lganda λ_e esa λ_{∞} bo'ladi.

Demak, $\lambda_{\infty} = FU_0 + FV_0$ ilgarigi tenglamalardan

$$\lambda_{\vartheta} = \alpha \lambda_{\infty} \frac{U + V}{U_0 + V_0} = \alpha \lambda_{\infty} f \lambda \quad f \lambda = \frac{U + V}{U_0 + V_0} \quad - \quad \text{elektr}$$

o'tkazuvchanlik koeffitsienti deyiladi. Suyultirilgan kuchsiz elektrolit eritmalarida va bu xil eritmalar uchun $\alpha = \frac{\lambda_{\vartheta}}{\lambda_{\infty}}$ bo'ladi.

Yuqoridagi tenglamaga ionlarning absolyut tezligini qo'ysak va deb olsak $\lambda_+ = FU_0$, $\lambda_- = FV_0$, $\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_-$ bo'ladi va bu erda λ_+ , λ_- lar kation va anion xarakatchanligi Kol'raushning ionlarning mustaqil xarakatlanish qonuniga binoan, kuchli elektrolitlar va cheksiz suyultirilgan kuchsiz elektrolit eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi kation va anion xarakatchanligi yi=indisiga teng.

Ba'zan λ_+ , λ_- larni ionlarning elektr o'tkazuvchanligi deb xam ataladi.

Ma'lumotnomalardagi ionlarning xarakatchanligidan foydalanib cheksiz ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini xisoblash mumkin.

Ionlarning tashish soni va xarakatchanligi o'rtasida quyidagi bo'lanishlar mavjud:

$$n_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad n_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}; \quad \lambda_+ = n_+ \cdot \lambda_\infty; \quad \lambda_- = n_- \cdot \lambda_\infty;$$

Yuqoridagilardan foydalanib dissostilanish darajasi va konstantasi orasidagi bo'lanishni eslasak

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{C \lambda_\infty^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_\infty)} \quad \text{yoki} \quad K = \frac{\lambda_\infty^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_\infty) V}$$

Bu tenglama Ostvaldning suyultirish qonuni deb ataladi va u ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konstantasiyaga bo'linishini ifodalaydi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

1. Elektrolitlar elektr o'tkazuvchanligi – bu eritmalarining elektr o'tkazuvchanlik qobiliyati.
2. Suyultirish - 1 gramm – ekvivalent (yoki 1 gramm mol) modda tutgan eritma xajmiga aytiladi.
3. Ionlarning tashish soni – umumiy tashib o'tilgan elektr miqdorining shu ionlar (kationlar yoki anionlar) tashib o'tgan qismini ko'rsatadi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Elektrolit eritmalarining qanday elektr o'tkazuvchanliklarini bilasiz?
2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konstantasiyaga qanday bo'linadi?
3. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ta'rifini keltiring?
4. Xaroratni ortishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qanday o'zgaradi?
5. Bosim o'zgarishi solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir qiladimi?
6. Ekvivalent (molyar) elektr o'tkazuvchanlik tushunchasini izoxlang?
7. Suyultirish nima?
8. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklar o'lchov birliklari qanday?
9. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka konstantasiya o'zgarishini ta'sirini izoxlang.
10. Tashish soni nima?
11. Tashish sonining qanday turlarini bilasiz?

12. Ionlarning xarakatchanligi nima?

13. Kolraushning ionlarning mustaqil xarakatlanish qonuni ta'rifini va analitik ifodasini keltiring.

14. Ostvaldning suyultirish qonunining matematik ifodasini keltiring va izoxlang.

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T., "O'zbekiston", 2000., 277-289 betlar.

2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 235-239 betlar.

3. Fizik kimyo fanidan amaliy mashg'ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S. Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 194-201 betlar.

Ma'ruza №21.

KUCHLI ELEKTROLITLARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI. KONDUKTOMETRIK TITRLASH.

REJA:

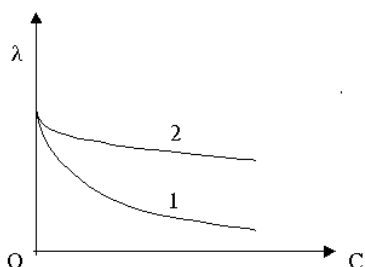
1. Kuchli elektrolitlar.
2. Debay-Xyukkel' nazariyasi asoslari.
3. Konduktometrik titrlash.
4. Kislota-asoslar nazariyasi.

Kuchli elektrolitlar.

Elektrolit eritmalar ekvivalent (molyar) elektr o'tkazuvchanligi ikki omilga: elektrolitning dissosilanish darajasi va ionlarning o'zaro ta'sirlanishiga bog'liq.

Ko'pgina tajribalar kuchli elektrolitlar (masalan HCl, NaOH, KCl kabilar) eritmada to'la dissosiyalangan bo'lishini, ya'ni $\alpha=1$ ga tengligini isbotladi. Bundan yuqorida keltirilgan tenglamadan,

$$(\lambda = \alpha f_{\lambda} \lambda_{\infty}) \quad \lambda_E = f_{\lambda} \lambda_{\infty} \text{ kelib chiqadi.}$$



Bundan, kuchli elektrolit eritmasining ekvivalent (molyar) elektr o'tkazuvchanligini konsentratsiyaga qarab o'zgarishi ionlar xarakatiga ularning o'zaro

ta'sirlanishi katta ta'sir ko'rsatadi—degan fikr keladi (f_λ moxiyatidan). Konstentrastiya ortishi bilan kuchsiz elektrolitlardan farqli o'larok, kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi sekinroq o'zgaradi--buni chizmadan ko'rish mumkin. 1—kuchsiz, 2—kuchli elektrolitlarining elektr o'tkazuvchanligini konstentrastiyaga bo'likligi.

Kuchli elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini konstentrastiyaga qarab, o'zgarishini ko'radigan bo'lsak, yuqoridagilarni inobatga olib quyidagi tenglamani xosil qilamiz.

$$\lambda_c = \frac{\lambda_\infty}{1000} (cf_\lambda)$$

Bu tenglama murakkab xarakterga ega. Suyultirilgan eritmalarda $f_\lambda = 1$ ga teng va solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konstentrastiya deyarli proporsional ravishda o'zgaradi. Konstentrastiya oshgan sari f_λ birdan kamayib beradi. Agarda f_λ konstentrastiyaga nisbatan tezrok kamaysa, chizmada λ_s qiymati maksimumdan o'tadi.

Kol'raush tajribadan kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi konstentrastiyaga bo'liklik empirik tenglamasini topdi;

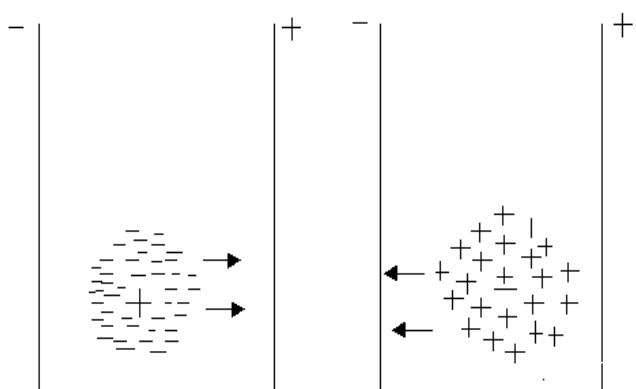
$$\lambda_g = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$$

Bu erda a — xar qaysi elektrolitga xos o'zgarmas kattalik.

Debay – Xyukkel nazariyasi asoslari.

1. Kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmaları elektr o'tkazuvchanligi, ionlar xarakatchanligini konstentrastiyaga qarab o'zgarishini Debay va Xyukkel (1923y) elektrostatik nazariya orqali tushuntirishdi. Bu nazariyalarni yaratishdagi taxminlar va ion atmosferasi to'risidagi ilk tushunchasi ilgari berilgan edi (? - **betlarda**)

Ion atmosferasi deb biror – bir ion atrofida qarama – qarshi iondan tuzilgan qursham nazarda tutildi. Masalan, buni chizmada ko'rsak.



Ion atmosferasi markaziy ionlarning xarakatini susaytiradi. Markaziy ion xarakat qilganda quyidagi qarshiliklarga uchraydi.

Elektr maydoni ta'sirida markaziy ion va ion atmosferasi qarama- qarshi

zarayadli bo'lgani uchun qarama- qarshi tomonga xarakat qilishga intiladi. Buning natijasida markaziy ionning xarakati sekinlashadi. Bunday sekinlashish (qarshilik ta'sirida) elektroforotik (katoforetik) effekt deyiladi. Bu qarshilik natijasida ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi konstantasiyaning kvadrat ildiziga proporsional bo'ladi.

/arama-qarshi tomonga xarakat qilish natijasida ionlar atmosferasidagi ionlarning bir qismi markaziy ionnig elektro maydon ta'siridan chiqadi va natijada ionlar atmosferasi bo'lmay qoladi. Markaziy ion esa o'z xarakatida eritmaning yangi zonasiga kirib, atrofida yangi ionlar atmosferasini xosil qiladi.

Ionlar atmosferasining buzilishi va uning o'rniga boshqa ionlar atmosferasining vujudga kelishi uchun ma'lum vaqt kerak bo'ladi. Bu fakt relaksation vaqt deyiladi. Shu vaqt ichida markaziy ion ol=a surilar ekan, uning orkasidan buzilayotgan atmosferasining bir qismi ergashib boradi, ion atmosferasining simmetrikligi buzilib, assimetrik xolatga o'tadi.

Ion atmosferasining bu qoldigi markaziy ionni o'ziga tortib, uning xarakatini sekinlashtiradi. Bunday sekinlashish relaksation qarshilik yoki assimetrik effekt deyiladi.

Yuqoridagi qarshiliklar sababli ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik cheksiz ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan kichik bo'ladi.

$$\lambda_E = \lambda_\infty - \lambda_E - \lambda_R$$

Bu erda λ_E , λ_r -- ekvivalent o'tkazuvchanlikning elektroforetik va relaksation qarshiliklar xisobga kamaygan qismi.

Bu ikki qarshiliklar konstantasiyaning kvadrat ildiziga proporsionaldir.

$$\lambda_E = \lambda_\infty - a\sqrt{s}$$

Bu esa Kol'raushning tajribada topgan tenglamasi bilan bir xildir.

Yuqoridagi qarshiliklarni tajribada mavjudligini Vinn (1924) va Debay–Falkenxagenlar(1928) tajriba va tadqiqotlar tasdiqlanadi. Debay va Xyukkel va Falkenxagenlar xisoblash tenglamalarini berishgan bo'lsa, Onzager ularga yanada anqlik kirgizdi. Bir- bir valentli elektrolit uchun quyidagi tenglama tavsiya etiladi.

$$\lambda = \lambda_\infty (b_e - b_p \lambda_\infty) \sqrt{c}$$

$$b_e = \frac{8,25 \cdot 10^{-4}}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \quad b_p = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}}$$

Bu erda b_e va b_r – erituvchi tabiati va xaroratga bo'lik koeffistientlar.

T = 298⁰ K da suvli eritmalar uchun Debay – Xyukkel – Onzager tenglamasi quyidagicha bo'ladi;

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,2 \lambda_{\infty}) \sqrt{s}$$

Bo'lardan tashqari konstantirlangan eritmalar uchun xar xil yarim empirik tenglamalar tavsiya etilgan.

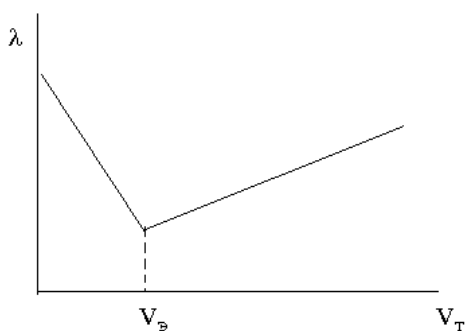
Konduktometrik titrlash.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini (qarshiligini) o'lchash orqali aralashmalar tarkibini aniqlash usullarin—konduktometrik usullar deyiladi. Bu fizik –kimyo usuli ilmiy –tadqiqot va ishlab chiqarish ehtiyojlarini uchun keng qo'llaniladi. Konduktometrik usullar yordamida dissostialanish darajasi va konstantalarni aniqlash mumkin.

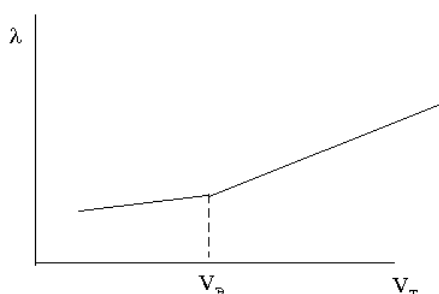
Konduktometrik titrlash xajmiy analiz usullaridan biri bo'lib, bu usulda neytrallash nuqtasi indiqatorlar vositasi bilan emas elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash orqali aniqlanadi. Bu usulning afzal tomonlari rangli, loyqa va agressiv muxitlarda xam qo'llash mumkinligidir. Bundan tashqari, konduktometrik usul bilan bir qancha eritmani, masalan, bir necha kislota aralashmasini bir yo'la titrlab, xar bir kislota miqdorini aniqlash mumkin.

Bu usul moxiyatini bir necha misolda ko'ramiz.

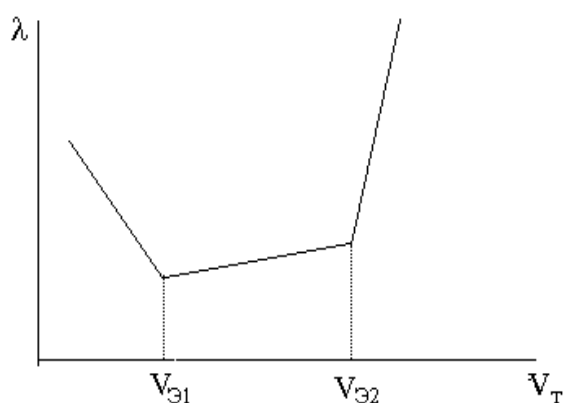
A) Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash.



B) Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash;



V) Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini titrlash;



Konduktometrik usul bilan faqat kislota va asoslarnigina emas, to'zlarni xam, oksidlovchi va qaytaruvchilarni xam titrlash mumkin.

Kislota-asoslar nazariyasi.

Elektrolit dissostiyalanish nazariyasiga asoslanib, kislota va asoslarga beriladigan tarifni o'rta

maktabdan xam bilamiz.

Keyingi vaqtlarda suvdan boshqa erituvchilardagi eritmalar, masalan, spirt, efir, ammiak, va boshqalardagi eritmalar keng ravishda tekshirila boshlanadi. Bu tekshirishlar ilgari tushunchalarni faqat suvdagi eritmalaridagina to'ri kelishini, lekin suvda boshqa erituvchilardagi eritmalariga to'ri kelmasiligi mumkinligini ko'rsatadi. Natijada xamma xollarga to'ri keladigan kislota asos tushunchasi topishga kirishildi.

Kengroq tarkalgan nazariyalardan: Brenstedning kislota asoslarining protolitik nazariyasi va Lyuyisning umumlashgan kislota asos nazariyalaridir.

Brenstedning protolitik kislota-asos nazariyasiga binoan kislota o'zidan proton ajratib chiqarish xususiyatiga ega modda (u protonlar donori) asos – proton biriktirib olish xususiyatiga ega bo'lgan moddadir (u protonlar akseptori).

Bu nazariyaga binoan:

A) Kislota asos xususiyat ionlar (shu jumladan kompleks ionlar) va ionlamagan molekulalarda xam bo'lishi mumkin;

B) Kislota – asoslarning ionlanishi kislota (asos) xususiyati bo'lgan erituvchi moddalarning reakstiyaga kirishuvi natijasida yuz beradi;

V) Erituvchi kislota yoki asosligiga qarab, biror modda yo kislota yoki asos bo'lishi mumkin. Bunday amfoterlik xossa ko'pgina moddalarda uchraydi.

Kislota-asos reakstiyalarida protoning bevosita roli ta'qidlaniib, kislota va asos protolit deb, kislota – asos reakstiyasi esa protolitik reakstiya deb ataladi.

Erituvchilar kislota va asoslarga nisbatan olganda bir necha guruxlarga bo'linadi. O'z protonini oson beruvchi erituvchilar (suvsiz sirka kislota, chumoli kislota, sulfat kislota,) protogen erituvchilar deb, o'z molekulasiga protonini onson biriktirib oladigan erituvchilar (suyuq ammiakli, aminlar) protofil erituvchilar deb ataladi; proton berish va biriktirib olish xususiyati bo'lmagan erituvchilar (benzol, xlorbenzol va x.k.) aproton erituvchilar deb ataladi.

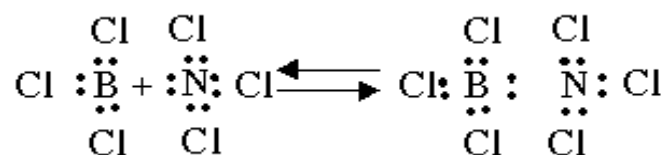
Erituvchining xossasiga qarab, kislota va asoslarning ionlanishi turli erituvchida turlicha boradi. Biror modda bir erituvchida kislota, boshqa erituvchida esa asos bo'lishi mumkin.

Lyuyisning umumlashgan kislota nazariyasi bo'yicha:

Asos erkin elektronlar jufti bir modda bo'lib, juft elektronlar boshqa atomning barqaror elektronlar gruppasini tashkil qilishda ishtirok etish mumkin. Masalan, ammiak shunday tuzilishga ega.

Kislota atomida barqaror elektronlar guruxini xosil qilish uchun boshqa atomning erkin juft elektronlaridan foydala oladigan moddalardir. Masalan, alyuminiy xlorid, bor (III) xloridlar shunday moddalarga kiradi.

Demak kislota juft elektronlar akseptori, asoslar esa juft elektronlar donorlaridir. Neytrallanish reakstiyasida bu juft elektronlar xisobiga kovalent bo=lanish xosil bo'ladi:



Bu nazariyaga ko'ra, faqat protonli moddalargina emas, balki protonsiz – aproton moddalar xam kislota bo'la oladi. Ko'pchilik oraliq metallar galogenidlari kislotalardir, masalan: rux xlorid, alyuminiy xlorid, talliy xlorid, qalay xlorid va x.k.; bular Lyuis kislotalari xam deb yuritiladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi

1.Kuchli elektrolitlar – erigan moddalari to'liq dissostilangan elektrolit eritmalar;

2. Debay – Xyukkel nazariyasi -- kuchli elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini tushintirib beruvchi nazariya.

3. Elektroforetik va relaksatsion qarshiliklar - ionlar xarakatida xosil bo'luvchi qarshiliklar.

4. Konduktometriya – eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini (qarshiligini) o'lchash orqali tartibni aniqlash usullari majmui aytiladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Kuchli elektrolitlarni kuchsiz elektrolitlardan farqi qanday?
2. Elektr o'tkazuvchanlik koeffitsienti nima va u elektr o'tkazuvchanliklar bilan qanday bog'langan?
3. Kolraushning empirik tenglamasini keltiring va izoxlang.
4. Debay–Xyukkel nazariyasi yaratishdagi taxminlarni keltiring.
5. Debay–Xyukkel nazariyasi asoslari nimalardan iborat?
6. Onzager tenglamasini keltiring va izoxlang.
7. Konduktometrik titrlash moxiyatini biron-bir asosni (kuchli yoki kuchsiz) kislota bilan titrlash misolida tushintiring.
8. Vin tajribasini moxiyatini keltiring.
9. Debay va Falkenxagen tadqiqotlari nimalarni tasdiqlaydi?
10. Konduktometrik usullar nimaga asoslangan va qanday o'tkaziladi?

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 305-309 betlar.
2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 233-235 betlar.
3. Fizik kimyo fanidan amaliy mashg'ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 203-207 betlar.

Ma'ruza №22.

ELEKTROD JARAYONLARI. ELEKTROD POTEŢIALLARINI ʻOSIL BO'LISHI. ELEKTROD TURLARI.

REJA:

1. Elektrokimyoviy jarayonlar.
2. Elektrod potentsiallarini ʻosil bo'lishi.
3. Elektrod turlari.
4. Elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori.

Bu ma'ruza kimyoviy energiyani elektr energiyasiga va aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish qonuniyatlarga baʼishlangan. Bilasizki, birinchi xodisa galvanik elementlarda, ikkichisiga esa elektroliz jarayonida sodir bo'ladi.

Kimyoviy energiya bilan elektr energiyasi orasidagi boʻlanish Gibbs—Gelmgolst tenglamasi bilan ifodalanadi.

$$A = Q + T dA/dT$$

Elektrolit eritmasidan elektr toki o'tayotganida bajarilgan ish tashib o'tilgan zaryad miqdori bilan elektrdlar orasidagi potentsiallar ayirmasining ko'paytmasiga teng. Ma'lumki 1 mol ion tashib o'tgan elektr zaryadi zF ga teng (F -Faradey soni, z - ion valentligi). Elektrodlar orasidagi potentsiallar ayirmasi, ya'ni elektr yurituvchi kuch, E xarfi bilan belgilansa - elektr tokining ishi;

$$A = zFE$$

Bu tenglamani quyidagicha o'zgartirsak –

$$dA/dT = zFdE/dT$$

va yuqoridagi tenglamaga solishtirib, quyidagi ifodani olishimiz mumkin. (Bu erda $Q=\Delta H$ deb qaraladi).

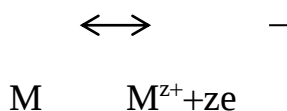
$$E = \Delta N / ZF + TdE / dT$$

Bu tenglama reakstiya issiqlik effekti bilan elektr yurituvchi kuch orasidagi boʻlanishni ifodalaydi.

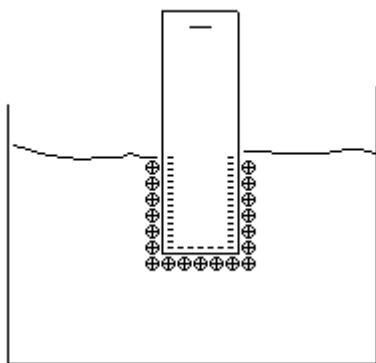
Elektrod potentsiallarini xosil bo'lishi.

Agar biror metal, shisha singari moddalar suvga yoki tarkibida shu metal ioni bo'lgan eritmaga, yoxud boshqa biror elektrolit eritmasiga tushurilsa, bu moddalar bilan suyuqlik chegarasida potentsiallari ayirmasi elektrod potentsiali xosil bo'ladi.

Elektrod potentsiali xosil bo'lishini L.V. Pisarjevskiy quyidagicha tushuntiradi. Biror metal suyuqlikka tushirilganda bu metal metal ioni (M^{z+}) va elektronlarga (ze) dissostilanadi.



Bu jarayon endotermik bo'lib, ionlarning gidratlanish vaqtida chiqadigan issiqlik xisobiga boradi.



Agarda metal ionning metall plastinkadagi kimyoviy potentsiali uning eritmadagi potentsialidan katta bo'lsa, metal plastinkadan metal ionlarining bir qismi eritmaga o'tadi. Natijada metall plastinka manfiy zaryadlanadi (chizmadan ko'rish mumkin) va manfiy zaryadlangan metall eritmadagi musbat zaryadlangan ionlarni – kationlarni o'ziga tortadi. Natijada metall bilan eritma chegarasida qo'sh elektr qavat xosil bo'ladi.

Agar ionning metallidagi potentsiali eritmadagi potentsialidan kichik bo'lsa, metal ion metal plastinkaga o'tadi va metal musbat zaryadlanadi.

Yuqoridagi xodisalar natijasida metal va eritma chegarasida potentsiallar ayirmasi xosil bo'ladi.

Demak potentsiallar ayirmasi xosil bo'lishining asosiy sharti-qo'sh elektr qavat xosil bo'lishidir.

Shundan qilib, elektrod potentsial elektrod-eritma chegarasida ionlar almashinish natijasida xosil bo'ladi. Bu potentsial metalning muvozanat potentsiali deb xam ataladi.

Shuni xam bu erda taqidlash kerak-ki, ionlarning eritma va metaldagi kimyoviy potentsiallari baravarlashganda muvozanat qaror topadi.

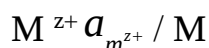
Xosil bo'lgan potentsial eritmaning konstantriyasiga bo'liqdir. Buni bo'liqlikni Nernst ochgani uchun uning nomi bilan ataladi.

$$\pi = \frac{RT}{zF} \ln Ka + \frac{RT}{zF} \ln a_{m^{z+}}$$

Bu erda agar $a_{m^{z+}} = 1$ bo'lsa, $\ln a_{m^{z+}} = 0$ bo'ladi va $\pi = \pi_0$. Demak, π_0 – eritmada ionning aktivligi 1ga teng bo'lganda vujudga keladigan potentsiallar ayrimasidir. Bu normal (yoki standart) potentsial deb ataladi. Aniqrok aytadigan bo'lsak π^0 – vodorod shkalasi bo'yicha olingan shartli standart elektrod potentsialidir. Amaliy xisoblar uchun shu shartli muvozanat standart elektrod potentsiallari qo'llaniladi.

Xozirgi paytda shartli elektrod potentsiallarini xisoblash uchun vodorod shkalasidan foydalaniladi. Bunda nol sifatida standart vodorod elektrodi potentsiali (bunda vodorodning eritmada aktivligi 1 ga, va bosim $R=0$, 1013mPa teng bo'lishi kerak) olingan.

Elektrodlarni quyidagicha yozish qabul qilingan

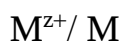


Ya'ni chizikning chap tomoniga elementning oksidlangan formasi, ya'ni eritmada ion va uning tagiga bu ionning eritmada termodinamik aktivligi (yoki konstantriyasi) ko'rsatiladi. Chizikning o'ng tomoniga eritmaga tushirilgan metall yoki elementning qaytarilgan formasi yoziladi.

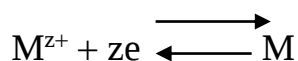
Elektrod turlari.

Elektrodlarda borayotgan reakstiyalarning mox'iyatiga qarab elektrodlar turlarga bo'linadi.

I-tur elektrodlar. O'zining ionlari mavjud bo'lgan eritmaga tushirilgan metall yoki nometall shu tur elektrodga misol bo'la oladi. Bu elektrodni quyidagicha sxematik ko'rinishda tasavvur qilish mumkin;



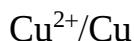
Bunga quyidagicha elektrod reakstiyasi mos keladi



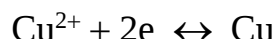
Birinchi tur elektrod potentsialini yuqoridigilardan foydalanib quyidagicha yozish mumkin

$$\pi_{m^{z+}/m} = \pi_{m^{z+}/m}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{m^{z+}}$$

Bu erda $a_{m^{z+}}$ -- eritmadagi metall ionlarining aktivligi; misol tariqasida mis elektrodini (mis to'zi eritmasiga tushirilgan) keltirish mumkin;



Elektroddagi reakstiya



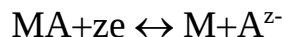
Elektrod potentsialining tenglamasi

$$\pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 + 0.0129 \ln a_{\text{Cu}^{2+}} (T = 298\text{K})$$

II – tur elektrodlar. O'zining qiyin eruvchan tuzi bilan qoplangan metall, shu tuzning anionini tutgan eruvchan tuzning eritmasiga tushirilishidan xosil bo'lgan elektrod misol bo'la oladi. Sxematik ko'rinishda.



Elektrodda bo'ladigan reakstiya:



Boradigan reakstiyani nazarda tutib elektrod potentsialini yozsak

$$\pi_{\text{A}^{z-}/\text{MA}, \text{M}} = \pi_{\text{A}^{z-}/\text{MA}, \text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{MA}}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{A}^{z-}}}; a_{\text{MA}} = a_{\text{M}} = 1 \text{ deb qabul qilsak}$$

$$\pi_{\text{A}^{z-}/\text{MA}, \text{M}} = \pi_{\text{A}^{z-}/\text{MA}, \text{M}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}$$

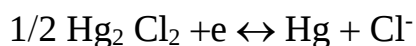
bu erda $a_{m^{z+}}$ anionning eritmadagi aktivligi.

II- tur elektrodleri taqqoslash elektrodleri sifatida ko'p qo'llaniladi. Kalomel va kumush – xlor elektrodleri bu tur elektrodleri toifasidandir.

Kalomel elektrodi sxematik ravishda quyidagi sistema ko'rinishda bo'ladi.



Bunda quyidagi elektrod reakstiya boradi:



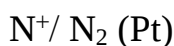
Elektrod potentsialini quyidagicha tenglama orqali hisoblash mumkin;

$\pi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,0257 \ln a_{\text{Cl}^-}$ (298 K uchun) Ko'pincha kaliy xlorning 0,1 M, 1,0 M va to'yingan eritmaları qo'llaniladi. $T=298^0 \text{ K}$ da bu elektrodلarning potentsiallari mos ravishda 0,337; 0,2801 va 0,2512 v ga teng bo'ladi.

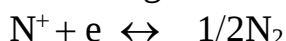
Gaz elektrodلari.

Gaz elektrod odatda inert metallardan (odatda, Pt) tashqil topgan bo'lib, u bir vaqtning o'zida gaz bilan va shu gazning ionlari bo'lgan eritma bilan xam kontaktda (muvozanat) bo'ladi. Bu toifa elektrodلarga vodorod va xlor elektrodلari misol bo'la oladi. Goxida gaz elektrodلarini 1-tur elektrodلar sinfiga mansub xam deyishadi.

Vodorod elektrodini quyidagi sxematik ko'rinishda ifodalash mumkin:



Va unda beradigan reakstiyani quyidagicha yozish mumkin



Vodorod elektrod potentsiali quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi.

$$\pi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \pi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Shartli ravishda $\pi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ deb qabul qilingan. Unda $\ln a_{\text{N}^+} = 2,303 \text{ Lg } a_{\text{H}^+} = -2,303 \text{ pH}$ ligini hisobga olsak, yuqoridagi tenglamani quyidagi yozish mumkin.

$$\pi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,0592 \text{ rN} - 0,0129 \text{ Lg } P_{\text{H}_2} (T = 298 \text{ Kda})$$

Oksidlanish – qaytarilish elektrodلari.

Bir moddaning oksidlangan va qaytarilgan shaqlari bo'lgan eritmaga tushirilgan inert metaldan tashqil bo'lgan sistemaga oksidlanish – qaytarilish elektrodلari deb ataladi. Umumiy ko'rinishda: O, R/ Pt

Bu erda O- moddaning oksidlangan shakli: R-qaytarilgan shakli. Potensial hosil qiluvchi reakstiya $\text{O} + \text{Z}e = \text{R}$

Elektrod potentsial tenglamasi

$$\pi_{\text{O,R}} = \pi_{\text{O,R}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}}$$

bu erda a_0 va a_R -mos ravishda moddaning oksidlangan va qaytarilgan shakllarining aktivliklari.

Elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori.

Barcha elektrodnlarni taqqoslashda normal potentsial qiymatlari bilan solishtiriladi. Ko'pchilik metallarning normal (standart) potentsiallari tajriba yo'li topilgan. Ba'zi metall (ishkoriy va er-ishqoriy metallar) potentsiallari bilvosita xisoblab chiqarilgan. Metallar normal potentsiallari algebraik qiymatlarining oshib borish tartibida qo'yib chiqilsa, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori yoki kuchlanishlar qatori xosil bo'ladi. Buni chizmadan quyidagicha tasvirlash mumkin;

	C^{2+}	H^+	Zn^{++}	Al^{3+}	$HA, +KV$	
+	2,0	1,0 ^{Su+}	0,0	1,0	3,0	3,0

Vodoroddan (chapda) musbat potentsialli metallar turadi. Metallar potentsialining musbatligi chapga (pastga) tomon ortib boradi.

Kuchlanishlar qatori metallarning elektrokimyoviy va kimyoviy xossalarini bir – biriga bo'laydi. Bu qatorda vodoroddan chaproqda joylashgan metallar kimyoviy jixatdan passiv, asl metallardir. Vodoroddan o'ngda joylashgan metallar esa aktiv va oson oksidlanadigan metallardir. Ularning xar qaysisi o'zidan chaproqdagi metallni shu metal tuzidan siqib chiqaradi. Vodoroddan chapdagi metallar vodorodni kislotadan siqib chiqara oladi. Bu qobiliyat kuchlanish qatorida o'ngga tomon kuchayib boradi. Masalan: ishqoriy metallar suvni odatdagi xaroratda shiddatli ravishda parchalaydi, temir esa faqat yuqori xaroratdagina parchalaydi.

Metallar kabi metallmaslar va oksidlanish—qaytarilish potentsiallarining xam qatori mavjud.

Bu potentsiallar oksidlovchi va qaytaruvchi moddalarning faqat elektrokimyoviy (galvanik eritmalaridagi) xossasiningina emas, xar qaysi oksidlovchi va qaytaruvchining kimyoviy reaksiyalaridagi oksidlash va qaytarish xossalarini xam belgilaydi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Elektrokimyoviy jarayonlar –kimyoviy energiya elektr energiyaga va aksincha elektr energiya kimyoviy energiyaga aylanishi bilan boradigan jarayonlardir.

Elektrod potentsiali– metal bilan suyuqlik, metal bilan metal chegarasidagi potentsiallar ayirmasidir.

Gidratlangan ionlar – suv molekulalari bilan o'ralgan ionlardir.

Muvozanat potentsiali-elektrod –eritma chegarasidagi ionlar almashnish natijasida xosil bo'ladigan potentsialiga aytiladi.

Oksidlanish qaytarilish elektrodi. Bir moddaning oksidlangan va qaytarilgan shakllari bo'lgan eritmaga tushirilgan inert metallardan tashqil topgan qurilmaga aytiladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. /anday jarayonlar elektrokimyoviy jarayonlar deb aytiladi.?
2. Elektrokimyoviy reaksiya issiqligi va elektr yurituvchi kuch orasidagi bog'lanishni ifodalovchi Gibbs-Gelmholtz tenglamasini keltiring va izohlang.
3. Elektrod potentsialini vujudga kelishini tushuntirib bering.
4. Elektrod potentsialini konsentratsiyaga bog'liklik (Nernst) tenglamasini keltiring va izohlang.
5. I – tur elektrodlar qanday elektrodlar? Misollar keltiring
Bu elektrodلarni sxematik ifodalanishini, potentsial xosil qiluvchi reaksiyani va potentsialini hisoblash mumkin bo'lgan tenglamani keltiring.
6. II-tur elektrodلarida potentsial paydo bo'lishini tushuntiring.
7. Gaz elektrodلarida potentsiali paydo bo'lishini tushuntiring.
8. /anday elektrodلar oksidlanish–qaytarilish elektrodلari deb ataladi?
9. Metallarning kuchlanishi qatori haqida nimalar bilasiz?
10. Muvozanat potentsiali deb nimaga aytiladi?

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O'zbekiston”, 2000., 316-324 betlar.
2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 248-254 betlar.
3. Fizik kimyo fanidan amaliy mashg'ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S. Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 138-144 betlar.

Ma'ruza №23.

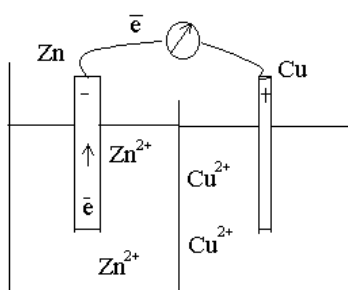
KIMYOVIY VA KONCENTRATSIYON GALVANIK ELEMENTLAR. POTENSIOMETRIYA.

REJA:

1. Kimyoviy galvanik elementlar.
2. Konstantratсион elementlar.
3. Potenssiometrik o'lchashlar.

Kimyoviy galvanik elementlar.

Bu tur elementlarda elektr yurituvchi kuch kimyoviy reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi. Bu xil elementlarga Yakobi—Daniel elementi misol bo'la oladi. Bu element mis va rux elektrodlaridan tuzilgan bo'lib, mis elektrodi Cu^{2+}

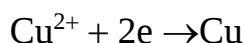


ioni bor eritmaga (masalan, CuSO_4 erimasiga), rux elektrodi esa Zn^{2+} ioni bor eritmaga (ZnSO_4 eritmasiga) tushiriladi (chizmaga qarang).

Agar elektrodlar bir-biri bilan to'lashtirilmasa, elektrodlarda muvozanat holatidagi potentsiallari hosil bo'lishi bilan jarayon nihoyasiga etadi.

Elektrodlar elektr toki o'tkazuvchi material (masalan mis sim) bilan to'lashtirilsa va bu simga elektr toki mavjudligini bildiruvchi biror asbob (masalan galvanometr) ulansa, bu asbob sim orqali elektr toki o'tayotganligini ko'rsatadi. Elektrodlar sim orqali to'lashtirilganda, ulardagi potentsiallar xar xil bo'lganligidan, ular baravarlashishga intiladi, natijada elektronlar rux elektrodga mis elektrodga sim orqali o'ta boshlaydi.

Demak, elektrodlar to'lashtirilgan simda elektronlar oqimi, ya'ni elektr toki vujudga keladi. Elektronlarning rux elektrodga mis elektrodga o'tishidan elektrodlardagi elektr qo'sh qavatining muvozanati buziladi va natijada mis elektrod manfiylashadi, rux elektrod esa musbatlashadi. O'z navbatida elektrodlarda buzilgan muvozanat tiklanishga intiladi. Mis elektrodga buzilgan muvozanatni tiklash uchun yangidan yangi Cu^{2+} ionlarni eritmadan mis elektrodga o'tirib, kelayotgan elektronlarni neytrallaydi.;



Rux elektrodga esa aksincha xol yuz beradi. Elektrodga ketayotgan elektronlarning o'rnini qoplash uchun yangidan yangi Zn^{2+} ionlar eritmaga o'tib, elektrodga yangi elektronlar qoldiradi:

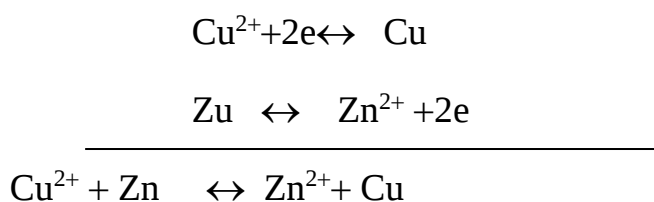


Demak, element ishlaganda mis elektrodga qaytarilish, rux elektrodga esa oksidlanish jarayoni boradi.

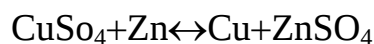
Xar qanday galvanik elementda bir elektrodga oksidlanish, ikkinchi elektrodga qaytarilish jarayoni boradi. /aytarilish jarayoni borgan elektrod musbat qutb, oksidlanish jarayoni ruy berayotgan elektrod manfiy qutb deb belgilanadi.

Agar galvanik element faqat musbat (yoki elektr manfiy) elektrodlardan tuzilgan bo'lsa, elektr musbatligi kuchlirok elektrod musbat, elektr musbatligi kuchsizrok elektrod esa manfiy qutb bo'ladi.

Musbat va manfiy elektrodlarda boradigan kimyoviy jarayonlarni tenglamalarni bir biriga ko'shilsa, galvanik elementda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiya tenglamasi xosil bo'ladi:



Demak, yuqoridagi elementda shu reaksiya xisobiga elektr energiya xosil bo'ladi. Bu ionli reaksiya quyidagi molekulyar reaksiyaga muvofik ketadi:

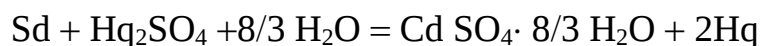


Umuman olganda, bu reaksiyani probirkada xam o'tkazish mumkin, lekin bunda elektr toki xosil bo'lmaydi. Chunki probirkada reaksiya o'tkazilganda oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari bir joyda boradi va elektronlar qaytaruvchidan oksidlanuvchiga bevosita o'tadi. Galvanik elementda esa oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari aloxida-aloxida joyda boradi va elektronlar qaytaruvchidan oksidlovchiga o'tadi.

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini ikki usul bilan; 1)elementda boradigan kimyoviy reaksiyaga Nernst tenglamasini tadbiiq etib va 2)elektrod potentsiallari tenglamalaridan foydalanib xisoblash mumkin.

Biror galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini tajriba orqali topishda odatda taqqoslash elementi sifatida Vestonning normal elementi ishlatiladi. Bu elementda musbat qutb simob va H_2SO_4 pastasidan iborat bo'lib, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ning to'yingan eritmasiga tushiriladi.

Manfiy elektrod kadmiy amalgamasi bo'lib, u qadmiy sulfat ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$) ning to'yingan eritmasiga tushirilgan bo'ladi. /uyidagi kimyoviy reaksiya xisobiga elektr yurituvchi kuch xosil bo'ladi:



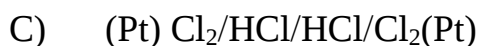
Bu qurilmada musbat qutb ikkinchi tur elektrod bo'lib, SO_4^{2-} anioniga nisbatan qaytar ishlaydi. Elementning 25⁰S dagi elektr yurituvchi kuchi $E=1,0187\text{V}$ dir. Bu element elektr yurituvchi kuchining temperaturga qarab o'zgarishi aniq tekshirilgan bo'lib, u quyidagi tenglama bilan ifodalanadi; $E=1,01830 (1-4,06 \cdot 10^{-5}(t-20))$. Bu tenglama yordamida Veston elementning xoxlagan temperaturadagi elektr yurituvchi kuchini xisoblab topish mumkin.

Konstentrastion elementlar.

Bu toifa elementlarda ikkala (qutb) elektrod tabiatan bir xil bo'lib, faqatgina elektrod reaksiyasining bir yoki bir nechta ishtirokchisining aktivliklari bilan farq qiladi. Konstentrastion elementlar ion (elektrolit) tashib va tashimasdan ishlaydiganlarga bo'linadi.

Elektrolit (ion) tashib ishlovchi kostentrastion elementlar

Bir xil moddaning turli konstentrastiyalaridagi eritmalariga tushirilgan bir xil metall (modda) elektrodlardan iborat bo'ladi. Masalan:



Bu toifa konstentrastion elementlarga amalgamali elementlar xam misol bo'la oladi



Yuqoridagi misollardagi eletrodlarning ikkalasi xam elektr musbat bo'lganligidan ular musbat zaryadlanadi. Lekin Nernstning elektrod potensiali tenglamasiga binoan (chunki aktivliklar xar xil-ku!). konstentrastiyasi (aktivligi) kattarok bo'lgan elektrodning potensiali kattarok (ya'ni musbatrok) qiymatga ega bo'ladi. Bu elektrodlar sim orqali to'tasttirilsa, potensiallar baravarlashishga intilib, natijada elektronlar musbatligi kamrok elektrodan musbatligi ko'prok elektrodga o'ta boshlaydi, natijada elektr toki xosil bo'ladi. Elektrodlardagi bu jarayonlar eritmalarining konstentrastiyasi baravarlashguncha davom etadi. Eritmalarining konstentrastiyasi baravarlashgandan so'ng jarayon to'xtaydi, ya'ni elementda elektr yurituvchi kuch xosil bo'lmaydi.

Bu toifa konstantrasion elementlarning EYuKsi faqat aktivliklarning nisbatiga bo'lik bo'ladi. (diffuzion potentsial xisobga olinmasa)

$$E = \frac{0,0519}{z} \lg \frac{a_2}{a_1}$$

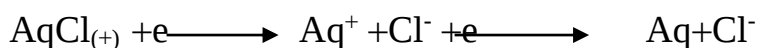
Elektrolit tashimasdan ishlovchi konstantrasion eritmalarini quyidagi galvanik element misolida tushintirib o'tamiz.



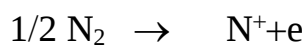
Bu erda q-qattiq xolat (cho'kma)

Bu elementda bir qutb vodorod elektroddan, ikkinchi qutb esa kumush xloridning to'yingan eritmasiga tushirilgan kumush elektroddan iborat. Agar bu elektrodlar sim orqali to'tashtirilsa, ularda quyidagi jarayonlar boradi:

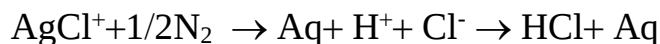
Musbat qutbda (kumush elektrodda)



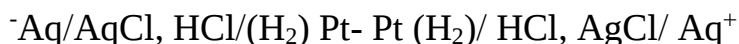
Manfiy qutb (vodorod elektrodda)



Element ishlayotganda boradigan umumiy reaktsiya:

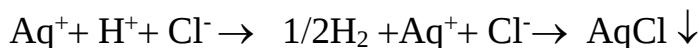


Agar ikkita bunday element bir –biri bilan qarma-qarshi to'tashtirilsa, quyidagi galvanik element xosil bo'ladi;

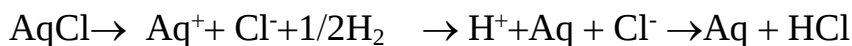


Bu ikki elementda qarama-qarshi reaktsiyalar boradi;

Chap tomondagi elementda



O'ng tomondagi elementda



De'mak, sistemadan 1 faradey elektr toki o'tganda o'ng tomonda 1g. – ekv AqCl cho'kmasi Cl^- va Aq^+ xolida eritmaga o'tadi, AqCl ning Cl^- ioni va NSl ni N^+ xisobiga 1g.-ekv NSl eritmasi suyuladi, o'ng tomondagi NSL eritmasi

konstentrlanadi. Shunday qilib, NSI eritmalarining konstentristiyalari baravarlasha boradi. Bu qurilma elektr yurituvchi kuchi ifodasi quyidagicha bo'ladi;

$$E = \frac{2RT}{ZF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Potenstiometrik o'lchashlar.

Potenstiometriya (Potenstiometrik o'lchashlar) xar xil elektr kimyoviy zanjirlardagi elektr yurituvchi kuchni o'lchash orqali elektrod potentsiallarini aniqlashga asoslangan usullar majmuidir. Potenstiometrik usullar orqali vodorod ko'rsatkichini (pH ni), suvning ion ko'paytmasini, qiyin eruvchan birikmalarning eruvchanlik ko'paytmasini, tuzlarning gidrolizlanishi, va dissostialanish konstantalarini, ba'zi bir birikmalarning suvdagi eritmalarining aktivlik koefitsientlarini va ko'pgina yana boshqa ko'rsatich va qiymatlarni aniqlash mumkin. Moddalar konstentristiyasini aniqlashda potenstiometrik titrlash, ayniqsa suvdan boshqa erituvchilar muxitlarida bu usul keng qo'llanilmoqda.

Bu usullarni aksariyati bilan sizlar analitik va noorganik kimyo fanlarni o'rganganingizda va fizik-kimyو fanidan laboratoriya-amaliy mash=ulotlari davrida tanishgansiz va tanishasiz. Potestiometrik usular orqali standart termodinamik funkstiyalarini xam aniqlash mumkin.

Ma'lumki jarayon davridagi ish izobarik potentsialni kamayishiga teng $A = -\Delta G$ va boshqa tomondan elektrokimyoviy jarayonlarda bajarilayotgan ish $A = ZFE$ ga teng. Bulardan quyidagilarni keltirib chiqamiz.

$$\Delta G^\circ = - ZFE^\circ \quad \frac{(\Delta G)}{(\Delta T)} = -\Delta S \quad \text{dan}$$

$$\Delta S^\circ = ZF \frac{(dE^\circ)}{(T)} \quad \Delta N^\circ = ZF(E^\circ - T dE^\circ / T)$$

$$E^\circ = \frac{RT}{ZF} \ln K_a \quad \ln K_a = E^\circ \frac{ZF}{RT}$$

Demak standart termodinamik potentsiallarini aniqlash uchun E° –standart E.Yu.K. va uni temperaturaga qarab o'zgarishini bilish kerak.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Kimyoviy galvanik element. – kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantiruvchi qurilmaga aytiladi.

Potenstiometriya -- elektrokimyoviy zanjirlarda E.Yu.K. ni (elektrod potentsialini) o'lchashga asoslangan usullar majmuasiga aytiladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollar.

1. Kimyoviy galvanik element deb qanday qurilmaga aytiladi?
2. Konstentrastion element deb qanday elementga aytiladi? Bu elementlarda E.Yu.K. qanday vujudga keladi.?
3. Elektrolit tashimasidan ishlovchi konstentrastion elementga misol keltiring.
4. Potenziometrik o'lchashlar nimaga asoslangan?
5. /anday kattaliklar (ko'rsatkichlar)ni potenziometrik usulda aniqlash mumkin?
6. Yakobi-Daniel galvanik elementni tuzilishi va ishlash tamoyilini tushuntiring.
7. /aysi elektrod musbat, qaysi biri manfiy bo'lishini oldindan qanday aytib berish mumkin?
8. Yakobi-Daniel elementida membrana o'rniga metal o'tkazgich qo'yilsa element ishlaydimi yoki yo'qmi?
9. Veston elementi tuzilishi, unda boradigan kimyoviy reaksiyani keltiring. Bu qurilma nima uchun ishlatilishini izoxlang.
10. Elektrolit tashib ishlovchi konstentrastion elementni tushuntiring.

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 332-342 betlar.
2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 259-266 betlar.
3. Fizik kimyo fanidan amaliy mash=ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 156-157 betlar.

24 - Ma'ruza.

ELEKTROLIZ.

REJA:

1. Qutblanish va uning turlari.
2. Ajralish potentsiali, kuchlanishi.
3. Elektrolizning amaliy ahamiyati.

Qutblanish va uning turlari.

Biz ilgari darslarda tanishib chiqqan jarayonlarda (ionlar ishtirokida, elektrolit eritma ichida boradigan) muvozanat xolatlarni qurib chiqdik. Bu

xodisalarga termodinamika qonunlarini qo'llash mumkin va elektrokimyoning bu soxasiga elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi deyiladi.

Elektrolitdan tok o'tish sharoitida muvozanat bo'lmaydi va jarayonni xarakterlovchi miqdorlar (ko'rsatgichlar) o'tayotgan tok kuchiga bo'lik bo'ladi. Elektrokimyoning bu soxasi elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi deyiladi va unda zaryadlangan zarachalar orasidagi fazalararo reakstiyalarning tezliklari o'rganiladi. Ma'lumki sistemaga tashqi manbadan tok berilganda elektroliz xodisasi sodir bo'ladi-moddalar elektrolit eritmasidan elektrodga o'tib ajraladi, elektrod erib eritmaga o'tadi va natijada elektrod yaqinida eritma konsentrastiyasi o'zgaradi. Nazariy jixatdan eritmada 1 faradey elektr toki o'tganda elektrodlarda 1gramm –ekvivalent modda ajralib chiqishi kerak. Amalda esa ko'prok elektr miqdori zarur bo'ladi. Buning sababi-elektrolitlarda yana boshqa yonaki jarayonlar boradi. Elektrodlarda asosiy jarayonlar zaryadlanish va zaryadsizlanish jarayonlaridir. Bulardan tashqari quyidagi yonaki jarayonlar xam boradi:

- 1.Elektroda ajralib chiqqan gaz atomlarining birikib, molekulalar xosil qilish jarayoni;
- 2.Metal kristallari va metal cho'kmasi xosil bo'lish jarayoni;
- 3.Elektroliz natijasida xosil bo'lgan maxsulotlarning eritma bilan o'zaro ta'sir etish jarayoni;
4. Qutblanish xodisasi.

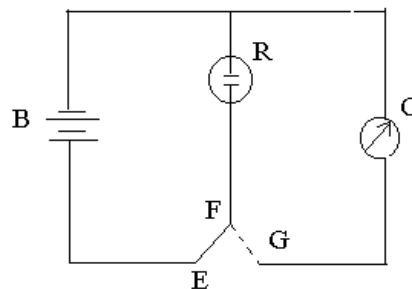
Yuqoridagi jarayonlar ichida qutblanish xodisasi aloxida o'rin tutadi. Bu xodisani quyidagi chizmadan yaxshirok tushinish mumkin.

Bu erda: V-tashqi elektr manbai

R-elektrolitli vanna

S-galvanometr

E,F,G,-kalitlar.



Elektrolit vannaga sulfat kislota eritmasi quyilib, elektrodlar platinadan bo'lsin. Eritmaga tashqi manbadan elektr toki yuborilsa va bu vaqtda potentsiallar ayirmasi 1 voltga teng bo'lsa, zanjirdagi galvanometr ko'rsatkichi siljib, elektr toki borligini ko'rsatadi, so'ngra asta-sekin o'z joyiga, ya'ni nolga qaytadi. Demak, bora-bora janirda elektr toki qolmaydi. Bu xodisani sababini bilish uchun quyidagi tajribani o'tkazamiz. E kalitga F kalitni to'tashtirilsa, BRFE konturi orqali elektr toki o'ta boshlaydi va R vannada elektroliz boradi. Biz oz vaqtdan so'ng F kalit E dan uzilib, G ga tutashtirilsa va tashqi elektr manbai RCGF konturidan uzilgan bo'ladi. Demak, RCGF konturida elektr toki bo'lmasligi kerak. Vaxolanki, galvanometr bu konturda elektr toki borligini ko'rsatadi. Bu konturda kanday qilib

elektr toki paydo bo'ladi? Sxemaga diqqat bilan nazar solsak, elektr manbai faqat elektrolitli vanna (R) bo'lishi mumkinligini ko'ramiz. Darhaqiqat, elektroliz vaqtida elektrolitli vanna galvanik elementga aylanadi va uning elektrodлари orasida **Tashqi manbacha** qarshi yunalgan potentsiallari ayirmasi vujudga keladi. Bu xodisa elektrolitik qutblanish yoki qisqacha qutblanish deyiladi.

Elektroliz mobaynida elektrolit vannaning elektrodлари orasida xosil bo'lgan elektr yurituvchi kuch qutblanish elektr yurituvchi kuchi deb ataladi.

Elektrolitik qutblanish ikki xil bo'ladi: kimyoviy va konstantration qutblanishlar.

Elektrodlarda ajralib chiqayotgan gazlar (kislород, vodorod va b.k.) platina elektrodga adsorbilanib gaz elektrodlar xosil qiladi. Natijada kislota (masalan sulfat kislota eritmasiga tushirilgan platina plastinkalarida kislород xamda vodorod elektodlardan iborat galvanik element vujudga keladi;) $\text{Pt(H}_2\text{)/H}_2\text{SO}_4\text{/(O}_2\text{)Pt}^+$

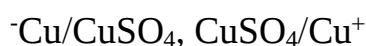
Bu galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi elektroliz davomida asta-sekin osha boradi va nixoyat, o'zining eng yuqori qiymatiga erishadi.

Demak yuqoridagi misolda qutblanishning sababi kimyoviy galvanik element vujudga kelishidir. Shuning uchun bu xil qutblanish kimyoviy qutblanish deyiladi.

Elektrolitli vannada konstantration galvanik element vujudga kelishidan xam qutblanish sodir bo'lishi mumkin. Misol tariqasida metall, tarkibida shu metall ioni bo'lgan eritmaga tushirilganda ya'ni elektrod qaytar ishlayotganda, masalan



zanjirdan elektr toki o'tkazilsa, katodda mis ionlari elektrodga o'tib qaytarilishi va mis ajralib chiqishi sababli katod qismida CuSO_4 ning konstantrasiyasi kamaish ko'rsatadi, anod qismida aksincha CuSO_4 ning konstantrasiyasi ko'payadi, chunki mis anod eriydi. Natijada, elektrolitik vannada quyidagi konstantration element vujudga keladi.



$$a_2 \quad a_1$$

$$a_2 < a_1$$

Elektrokimyo sanoatida elektrodlarga juda katta elektr toki beriladi va natijada qutblanish EYuK si xam uning zarari xam, katta bo'ladi.

Elektroliz jarayonidagi qutblanishning yo'qolishi qutbsizlantirish (depolyarizatsiya) deyiladi. /utblanishni yo'qotish uchun sabablarini yo'qotish

kerak. Konstentrastion qutblanish eritmani shiddatli aralashtirish yo'li bilan qariyib yo'qotilishi mumkin, lekin uni butunlay yo'q qilib bo'lmaydi, chunki elektrodlarda xosil bo'lgan diffuzion qatlam (elektrolidga qattiq yopishib, undan ajralmaydigan suyuqlik qatlami) bunga yo'l qo'ymaydi. Tagida cho'kmasi bor to'yingan eritma qo'llash yo'li bilan xam konstentrastion qutblanishni yo'qotish mumkin.

Kimyoviy qutblanishni esa elektrodlarda ajralib chikayotgan moddalar bilan oson reakstiyaga kirishadigan modda qo'shib yo'qotish mumkin. Masalan: elektrodlarda kislorod xam vodorod ajralib chiqayotgan bo'lsa, qaytaruvchi va oksidlovchi moddalar qo'shib ularni yo'qotish mumkin. Kislorod ajralib chikayotgan elektrod qismiga qaytaruvchi, vodorod ajralib elektrod atrofiga esa oksidlovchi modda ko'shiladi.

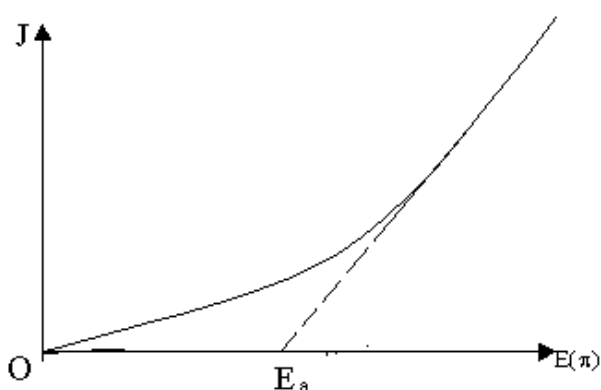
Katod va anod qismlarida, qutbsizlantiruvchi sifatida, turli moddalar ishlatilganda ular sharoitga qarab turli darajagacha oksidlanishi yoki qaytarilishi mumkin. /o'shilgan moddaning qay darajada qaytarilishi (yoki oksidlanishi) shu moddaning konstentarastiyasiga, elektrodning tabiatiga, uning potensial miqdoriga, temperatura va katalizatorlarga bo'lik. /utbsizlantirish xodisasidan foydalanib turli birikmalar olish usulidan sanoatda (elektrokimyo sanoatida) keng ko'lamda foydalaniladi.

Ajralish potensiali, kuchlanishi.

Umuman olganda, biror kation eritmada katodda metall xolida ajralib chiqishi uchun u o'z zaryadini berishi kerak. Lekin elektrod potensiallar xosil bo'lishida ko'rganimizdek, metallar eritmaga ion xolda o'tishga intiladi. Metallarning bu tabiati kationning zaryadsizlanishiga qarshilik qiladi. Bu qarshilikni engish ya'ni elektroliz jarayoni borishi uchun elektrodga beriladigan potensial ajralib chiqishi kerak bo'lgan shu metallning ma'lum sharoitda xosil qiladigan muvozanat potensialidan bir oz bo'lsa xam ko'prok bo'lishi kerak. Kationning zaryadsizlanishi uchun kerak bo'lgan minimum potensial ajralish potensiali deyiladi.

Metallarning xosil qiladigan potensiali (normal eritmada) ularning normal potensiali bilan ifodalanadi. Shuning uchun ajralish potensialining minimum miqdorini kuchlanishlar qatori ifodalaydi.

Eritmadan elektr toki o'tishi va elektroliz borishi uchun elektr yurituvchi



kuch ma'lum minimum qiymatdan kam bo'lmasligi kerak. Bunday elektr yurituvchi kuch ajralish kuchlanishi deb ataladi.

Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, biror moddaning (metallning) ajralib

chiqishi uchun kerak ba'zi sabablarga ko'ra shu moddaning muvozanat potentsialidan anchagina ko'p bo'ladi. Bu xodisa o'takuchlanish yoki o'ta kuchlanish potentsiali deyiladi. Moddalarning elektroliz vaqtida ajralib chiqishi uchun kerak bo'lgan minimum elektr yurituvchi kuch qutblanish elektr yurituvchi kuchidan anchagina ko'p bo'lishi kerak. Bu xol elektrolizdagi o'takuchlanish deyiladi.

O'takuchlanish potentsiali va elektroliz o'takuchlanishi qutblanish egri chizi=i usuli bilan aniqlanadi. /uyida qutblanish egri chizi=i chizmasi keltirilgan.

Chizmada abtissalar o'qiga elektroddagi potentsial (π) ,(yoki E.Yu.K) ordinatalar o'qiga esa elektr tokining kuchi (I) qo'yiladi.

Chizmadan ko'rinib turibdiki tashqi kuchlanish (potentsiali) oshishi bilan tok kuchi dastlab sekin oshadi, tashqi kuchlanish ma'lum miqdorga etgandan so'ng tez oshib ketadi. Bu xol tashqi kuchlanish qutblanish elektr yurituvchi kuchidan ortik bo'lgandagina yuz beradi.

O'takuchlanish (η) ni quyidagi tenglamadan topish mumkin.

$$\eta = E_a - E_q$$

Shunday qilib o'takuchlanish ajralish kuchlanishi bilan (teskari reakstiya asosida vujudga kelgan) galvanik element elektr yurituvchi kuchining ayirmasiga teng.

O'takuchlanish miqdori bir qancha omilga, masalan, elektrolitning tabiati va konstentrastiyasiga, elektrod sifatida ishlatilgan metallning tabiatiga va uning sirtiga qanday ishlov berilganligiga, asosan elektr tokining zichligi va temperaturaga bo'lik.

Elektrodlarda gazlar ajralib chiqishi bilan boradigan eletrolizlar boshqa elektrolizlardan o'ziga xos bir qancha xususiyatlari bilan farq qiladi. Bo'lar ichida eng ahamiyatlisi- juda ko'p elektr energiyasi sarf bo'lishi, ya'ni o'ta kuchlanishning kattaligidir. Buning sabablaridan biri deb, bu jarayonlarning ko'p bosqichli ekanligidir. Bu borada xar xil (bir-biriga zid) taxminlar bor va o'ta kuchlanishning sabablari to'risida ma'lum bir fikrga kelingan emas.

Elektrolizning amaliy ahamiyati.

Elektroliz jarayonidan sanoatda turli maqsadlarda keng foydalaniladi. Elektrokimyoviy yo'l bilan turli reakstiyalarni o'tkazish mumkin, xatto erkin energiyaning ortishi bilan boradigan va, demak, oddiy sharoitda qiyin yoki butunlay bormaydigan reakstiyalarni xam amalga oshirish mumkin. Masalan: suvni vodorod va qislorodga ajratish mumkin. Elektroliz usuli bilan alyuminiy, magniy singari metallarni ularning tuzlari eritmasidan, gaz xolidagi xlor, ishqorlar, turli organik moddalar olinadi.

Sof xoldagi metallar faqat elektroliz yo'li bilan olinadi. Bu usul metallarni tozalash (rafinasiya) deyiladi.

Metall buyumlarning sirtlarini boshqa metall bilan qoplash (galvanoplastika) da xam elektrolizdan keng foydalaniladi.

Metall buyumlarni xromlash, nikellash, qalaylash, kumushlash singar ishlar xammaga ma'lum va keng tarqalgan jarayonlardir.

Elektrometallurgiyada elektroliz xodisasiga asoslanib ko'pgina metallarni suyuqlantirilgan ruda yoki suvsiz eritmalaridan elektroliz qilib olinadi. Masalan: magniy metali suyuqlantirilgan magniy xloridni, natriy metali suyuqlatirilgan **natriy nitrat alyuminiy metalli esa suyuqlantirilgan** alyuminiy oksid bilan kriolit (3NF , FLF_3) aralashmasini elektroliz qilib olinadi.

Elektrolizdan analitik maqsadlarda xam foydalaniladi. (masalan elektroanalitik massa usuli qo'llanilishi misol bo'la oladi.)

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi – zaryadlangan zarrachalar orasidagi fazalararo reakstiyalarning tezliklari o'rganiladi.

Elektroliz – elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish jarayonidir.

/utblanish – elektroliz vaqtida elektrolitli vannadagi elektrodlar orasida tashqi elektr manbaiga qarshi yo'nalgan potentsiallar ayirmasi – elektr yurituvchi kuchni vujudga kelish jarayonidir.

Kimyoviy qutblanish – kimyoviy galvanik elementlar vujudga kelishidan kelib chiqqan qutblanishdir.

Eritmadan elektr toki o'tishi va elektroliz borishi uchun elektr yurituvchi kuch ma'lum minimum qiymatidan kam bo'lmasligi kerak va bu elektr yurituvchi kuch ajralish kuchlanishi deb ataladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

- 1.Elektroliz –qanday jarayon?
- 2.Faradey qonunlarini bilasizmi?
- 3.Kutblanishlarning paydo bo'lishini tushuntiring
- 4.Kimyoviy qutblanishni qanday yo'qotsa bo'ladi?
- 5.Konstentrastion qutblanishni-chi?

6. Ajralish potentsiali nima?

7. Ajralish kuchlanishi deb nimaga aytiladi?

8. O'takuchlanish nima?

9. Elektroliz jarayoni qaysi joylarda qo'llaniladi?

10. Nomuvozanat elektrokimyoviy jarayonlar deb nimaga aytiladi va bu jarayonlarni izoxlang.

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 355-370 betlar.

2. Fizik kimyo fanidan amaliy mashg'ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S. Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 317-323 betlar.

Ma'ruza №25.

KIMYOVIY KINETIKA. REAKTIYA TEZLIGI REAKTIYALARNI KINETIK SINFLANISHI.

REJA:

1. Kimyoviy reaksiyalar tezligi. Formal kinetika.

2. Kimyoviy reaksiyalar kinetik klassifikatsiyasi.

3. Oddiy reaksiyalar.

4. Murakkab reaksiyalar.

Kimyoviy reaksiyalar tezligi. Formal kinetika. Kimyoviy kinetika – kimyoviy jarayonlarni vaqtda borish qonuniyatlari, ularning mexanizmlari (bosqichlari) haqidagi ta'limotdir. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, ularning konsentratsiyasiga, xaroratga, katalizatorning ishtirok etish-etmasligiga va boshqa bir qancha omillarga bog'likdir.

Kimyoviy kinetikani o'zgarmas temperaturada reaksiya tezligi bilan reaksiyalarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan soxasi rasmiy (formal) kinetika deyiladi.

Umuman olganda, reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi reaksiya tezligi deb aytiladi.

Reakstiyaga kiritayogan moddalar konstantasi vaqt o'tishi bilan kamayib boradi. Buning natijasida reaksiyaning tezligi ham xar xil vaqtda turlicha bo'ladi. Shuning uchun xakikiy tezlik reaksiyaga kirishuvchi modda miqdorining cheksiz kichik vaqt ichida reakstion fazo birligida o'zgarish cheksiz kichik miqdoriga teng bo'ladi.

$$v = \frac{1}{R} \cdot \frac{dm}{dt}$$

Bu ta'rif ancha umumiy bo'lib, xar qanday murakkab reaksiyaga (xar qanday sharoitdagi) qo'llash mumkin.

Agar reaksiya berk, gomogen muxitda borsa reakstion fazo o'rniga xajm qo'yish mumkin. ($R=V$)

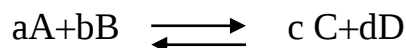
$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{dt}$$

Sistema xajmi reaksiya mobaynida o'zgarishni uni differensial ostiga kirgazish mumkin va $S=m/v$ ekanligini xisobga olsak, quyidagi tenglamani xosil qilamiz.

$$V=dc/dt$$

Boshqa tomondan reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konstantasi vaqt o'tishi bilan kamayib boradi, reaksiya natijasida xosil bo'layotgan moddalarning konstantasi esa, aksincha ko'payib boradi. Reaksiya uchun dastlabki moddalar konstantasining o'zgarishi o'lchanganda dc/dt oldiga manfiy, reaksiya mahsulotlari konstantasining o'zgarishi o'lchanganda esa musbat ishora qo'yiladi. Ya'ni $V = \pm dc/dt$ bo'ladi. Yuqoridagi tenglamaga qaytsak reaksiya geterogen bo'lsa va fazalar chegarasida borsa reakstion fazo o'rniga yuza qo'yiladi ($R=S$).

Massalar ta'siri qonuni reaksiya tezligiga reaksiyaga kirishuvchi moddalar konstantasi ta'sirining matematik ifodasidir



Reaksiyaning tezligi masalalar ta'siri qonuniga muvofiq quyidagicha yoziladi $V=k [A]^a[B]^b$

Bu erda k- proporsionallik koeffisienti bo'lib, reaksiyaning tezlik konstantasi deb ataladi. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konstantalari birga teng bo'lsa: $V=k$ bo'ladi.

Demak, tezlik konstantasi (k) reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konstantalari birga teng bo'lgandagi reaksiya tezligidir. Shuning uchun

ba'zan k ni solishtirma tezlik deb xam ataladi. Reakstiyalar tezligi kuzatilgan tezlik bilan emas, tezlik konstantasi bilan solishtiriladi. Tezlik konstantasining qiymati reakstiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga va katalizatorga bo'liq bo'lib, reakstiyaga kirishuvchi moddalarning konstantasiyasiga (yoki parstial bosimga) bo'liq emas

Kimyoviy reakstiyalar kinetik klassifikastiyasi.

Kinetik nuqtai nazardan kimyoviy reakstiyalarning bir qancha gruppalariga bo'lish mumkin, ya'ni ma'lum reastiyalar orasida umumiylik borligini ko'ramiz. Kimyoviy reakstiyalarning kinetik jixatdan sinflashni birinchi bo'lib Vant-Goff taklif etdi. Bu sinflanishga (klassifikastiyaga) binoan kimyoviy reakstiyalar ikki xil alomatiga ko'ra: molekulyarligiga va tartibiga ko'ra sinflanadi.

Reakstiyalarning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib kimyoviy reakstiyaga kirishgan molekulalar turining soni bilan belgilanadi. Bu jixatdan bir reakstiyalar bir molekulyar (monomolekulyar), ikki molekulyar (bimolekulyar), uch molekulyar va shu kabi siflarga bo'linadi. Amaliyotda uch va undan ko'p molekulyar reakstiyalar juda kam uchraydi.

Oddiy reakstiyalar.

Bir vaqtda bitta reakstiya borsa, oddiy reakstiyalar deyiladi. Oddiy reastiyalar mono-, bi-, ko'p molekulyaar bo'lishi mumkin.

Monomolekulyar reakstiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ko'rsatish mumkin $A \rightarrow V+S...$

Bu toifa ajralish reakstiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta gruppalanishi, izomerlanish reakstiyalari, radioaktiv parchalanish misol bo'la oladi.

Umuman olganda monomolekular reakstiyalarning tezligi $V=kC$ ga teng bo'ladi, bu erda Sreakstiyaga kirishuvchi moddaning konstantasiyasi bo'lib uni vaqt mobaynida kamayishini xisobga olsak $V = -\frac{dc}{dt}$; va ikki

Tenglamadan o'ng tomonlarini tenglashtirsak $-\frac{dc}{dt} = kc$;

Bundan $-\frac{dc}{C} = kdt$ xosil qilinadi. Integrallasak

$-\ln C = kt + A$ xosil bo'ladi; bu erda A- integrallash doymisi, $t=0$ bo'lganda $A=-\ln C_0$; bu erda S_0 - olingan moddaning dastlabki konstantasiyasi bo'lib, S esa t vaqtagi konstantasiyadir. A ning qiymatini o'rniga qo'ysak:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C};$$

yoki $C = C_0 e^{-kt}$; kelib chiqadi.

Reakstiyaga kirishuvchi moddaning miqdorini ularning konsentrastiyasi bilan emas, balki olingan mollar soni bilan ifodalasak, bir qancha o'zgartirishlardan so'ng quyidagi tenglamani xosil qilish mumkin:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x};$$

bu erda a- dastlabki moddaning mollar soni; x-t vaqt ichida reakstiyaga kirishgan qismi yuqoridagidan $x=a(1-e^{-kt})$

Bimolekular reakstiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:

A+B= reakstiya ma'xsuloti

Reakstiya uchun A va V moddalardan a va v mol miqdorlarda olingan deb faraz qilaylik. Agar $[A]=[B]=C$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2; \quad -\frac{dc}{C^2} = kdt;$$

Biz ifodani integralasak:

$$-\int \frac{dc}{C^2} = k \int dt;$$

$$\frac{1}{c} = kt + A' \quad \text{A- noaniq integral doimiysi. Uning fizik ma'nosi aniqlaymiz}$$

$$t=0 \text{ u } x\text{olda} \quad A = \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0};$$

$$\text{O'rniga qo'ysak,} \quad \frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}, \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt;$$

$$kt = \frac{C_0 - C}{C_0 C}, \quad k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C};$$

$$\text{Agar: } \left. \begin{array}{l} C_0 = a \\ C = a - x \end{array} \right\} \text{ bo'lsa, } k = -\frac{a - a + x}{t a(a - x)};$$

$$k = -\frac{x}{t a(a - x)};$$

Agarda A va V moddalarning dastlabki konsentrastiyalari x_0 va x_1 bo'lsa yuqoridagi tenglama quyidagicha bo'ladi.

$$k = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)};$$

Uch molekula reaksiyalarning (amalda kam uchraydigan) tezlik konstantasi, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentrastiyasi o'zaro teng bo'lsa tezlik konstantasini quyidagi tenglamadan aniqlash mumkin

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right];$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar miqdorlari teng bo'lmasa tenglama ancha murakkab ko'rinishda bo'lib, uni echish uchun odatda EXM lardan foydalaniladi.

Murakkab reaksiyalar.

Amaliyotda, yuqorida keltirilgan va bir bosqichda boradigan reaksiyalarkam uchraydi. Ko'pincha reaksiyalar oldinma-ketin yoki yonma-yon boradi. Bunday reaksiyalarga *murakkab reaksiyalar* deyiladi.

Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, bu murakkab reaksiyalarning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarining algebraik yigindisiga, agar ketma-ket borayotgan bo'lsa, eng sekin borayotgan reaksiya tezligiga teng. Ba'zi murakkab reaksiyalarni ko'ramiz.

Qaytar reaksiyalar. Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Bunday reaksiyalarning umumiy tezligi

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

bu erda k_1 – to‘ri reaksiyaning tezlik konstantasi, k_2 – teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

Reaksiya uchun dastlab V xajmda A modddadan a mol va V modddadan v mol’ olingan deb faraz qilaylik: t vaqt o‘tgandan keyin A modddaning x moli reaksiyaga kirishsin. Bu vaqtda A modddadan $(a-x)$ mol qoladi va V modddaning miqdori $(v+x)$ molga teng bo‘ladi. Demak A modddaning reaksiyaga kirishgan tezligi (V xajmda)

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a-x)}{v} - k_2 \frac{(b+x)}{v};$$

yoki

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) - k_2(b+x) = \\ k_1a - k_1x - k_2b + k_2x &= k_1a - k_2b - \\ (k_1 + k_2)x &= (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} - x \right] \end{aligned}$$

Agar $k_1a - k_2b / k_1 + k_2 = y = K a - b / K + 1$ deb belgilasak

(bu erda $K = k_1/k_2$) bo‘ladi. Integrallansa

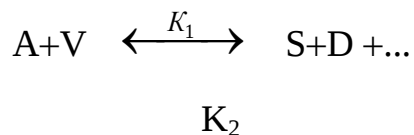
$$dx/dt = (k_1 + k_2)(y-x) \quad K_1 + K_2 = 1/t \ln y/y-x$$

Reaksiya muvozanat xolatga kelganida

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a + x_\infty}$$

Bu erda K -muvozanat konstantasi; x_∞ - reaksiyaga kirishgan modddaning muvozanat xolatdagi miqdori; $(a-x_\infty)$ va $(v+x_\infty)$ moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentratsiyalari. Yuqoridagi ikki tenglamadan foydalanib k_1 va k_2 larni qiymatini topish mumkin.

Bimolekulyar qaytar reaksiyalar. Bimolekulyar qaytar reaksiyalarga murakkab efirlarning ishqorlanishi, vodorod yodidning ajralishi misol. Umumiy tarzda quyidagicha



Bunday reakstiyalarning tezligi:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x) \quad \text{bo'ladi.}$$

Bu erda a, v, s, d,-reakstiya uchun olingan va reakstiya natijasida xosil bo'lgan moddalarning dastlabki miqdorlaridir.

Moddalar dastlab ekvivalent ($a=v$) miqdorlarda olingan va reakstiyaning boshlanishida reakstiya maxsuloti bo'lmagan, ya'ni $s=0, d=0$ bo'lgan deb faraz qilaylik. Bu xol tajribada ko'proq uchraydi.

Bunda yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2$$

Bu tenglamani soddalashtirsak

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2) \left[x^2 - \frac{2k_1ax}{k_1 - k_2} + \frac{k_1a^2}{k_1 - k_2} \right];$$

$$\text{yoki} \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2) \left[x^2 - \frac{2Kax}{K-1} + \frac{Ka^2}{K-1} \right];$$

Bu tenglamaning ildizlari $m_1, m_2 = a(K \pm \sqrt{K}) / (K-1)$

$$\text{Demak} \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)(m_1 - x)(m_2 - x);$$

Bu tenglamani integrallansa

$$K_1 - K_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{m_2 - m_1} \ln \frac{m_1(m_2 - x)}{m_2(m_1 - x)}$$

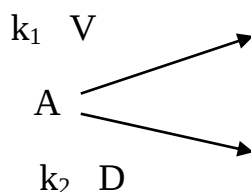
Muvozanat xolatda

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{x_\infty}{(a - x_\infty)^2}$$

Bu tenglamalardan k_1 va k_2 ni qiymatlarini topish mumkin.

Paralel (yonma –yon) boradigan reakstiyalar.

Ko'pincha moddalar bir vaqtning o'zida ikki va undan ortiq yo'nalishda reakstiyaga kirishadi. Masalan benzol nitrat kislotasi bilan reakstiyaga kirishganda bir vaqtning o'zida o-, m-, p- dinitrobenzollar xosil bo'ladi. Sxematik ravishda bu toifa reakstiyalarni quyidagicha ifodalash mumkin;



A moddaning reakstiyaga kirishish umumiy tezligi ikki yo'nalish bo'yicha tezliklar yigindisiga teng

$$\frac{dc_1}{dt} = -\kappa_1 C_1 - \kappa_2 C_1 = -(\kappa_1 + \kappa_2) C_1$$

Bu erda S_1 -A modda konstantrastiyasi. Bu tenglamani integrallasak (S_{10} dan S_1 va 0 dan t gacha) quyidagini xosil qilamiz.

$$C_1 = C_{10} e^{-(\kappa_1 + \kappa_2)t}$$

S_{10} -A moddaning dastlabki konstantrastiyasi

S_1 - Amoddaning t vaqtidagi konstantrastiyasi

V va D moddalarning xosil bo'lish tezliklari mos ravishda

$$\frac{dC_2}{dt} = \kappa_1 C_1$$

$$\frac{dC_3}{dt} = \kappa_2 C_1$$

bu erda S va S lar V va D moddalarning konstantrastiyalari

Yuqoridagi tenglamadagi S ni qiymatini qo'ysak

$$dC_2 = \kappa_1 C_{10} e^{-(\kappa_1 + \kappa_2)t} dt$$

$$dc_2 = k_2 C_{10} e^{-(K_1 - K_2)t} dt$$

ni xosil qilamiz

Bu tenglamalarni 0 dan S (yoki mos ravishda 0 dan S gacha)va 0 dan tgacha integrallasak (reaktsiya boshida $S_{20}=S_{30}=0$ deb faraz qilamiz) quyidagini xosil qilamiz

$$C_2 = \frac{\kappa_1 C_{10}}{\kappa_1 - \kappa_2} \left(1 - e^{-(\kappa_1 - \kappa_2)t} \right) = \frac{\kappa_1}{K_1 - K_2} (C_{10} - C_1)$$

$$C_2 = \frac{K_1 C_{10}}{K_1 - K_2} \left(1 - e^{-(\kappa_1 - \kappa_2)t} \right) = \frac{\kappa_1}{\kappa_1 - \kappa_2} (C_{10} - C_1)$$

Material balans tenglamasidan S_3 uchun quyidagini xosil qilishimiz mumkin

$$S_{10} - S_1 = S_2 + S_3 \quad \text{bundan} \quad S_3 = S_{10} - S_1 - S_2$$

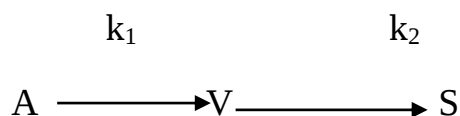
Yuqoridagi ikki tenglamani bir-biriga bo'lib reaktsiya saylovchanligini (selektivligini) topamiz

$$\frac{C_2}{C_3} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \quad \text{va} \quad \sigma = \frac{C_2}{C_2 + C_3} = \frac{\kappa_1}{\kappa_1 - \kappa_2}$$

Bu erda σ -reaktsiyaning integral selektivlikligi. Jarayon yoki reaktsiyaning integral selektivligi deb (bir nechta paralel reaktsiyalar mavjud bo'lganda) asosiy (kerakli) moddaning konstantrasiyasini xamma maxsulotlar konstantrasiyalari yi=indisiga nisbatiga aytiladi.

Konsuketiv (ketma-ket boradigan) reaktsiyalar.

Bunday reaktsiyalarda oraliq moddalar xosil bo'ladi, eng oddiy ketma-ket reaktsiya mono –monomolekulyar, bu reaktsiyani sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin;



	A	V	S
t=0	a mol	S	O
t	a-x	x-u	u

A moddaning reakstiyaga kirishish, ya'ni V moddaning xosil bo'lish tezligi

$$\frac{dx}{dt} = \kappa_1(a - x)$$

V moddaning reakstiyaga kirishish, ya'ni S moddaning xosil bo'lish tezligi

$$\frac{dy}{dt} = \kappa_2(x - y) \quad \text{ga teng}$$

Bu tenglamalarning integrallab, x va u ning qiymatini topamiz

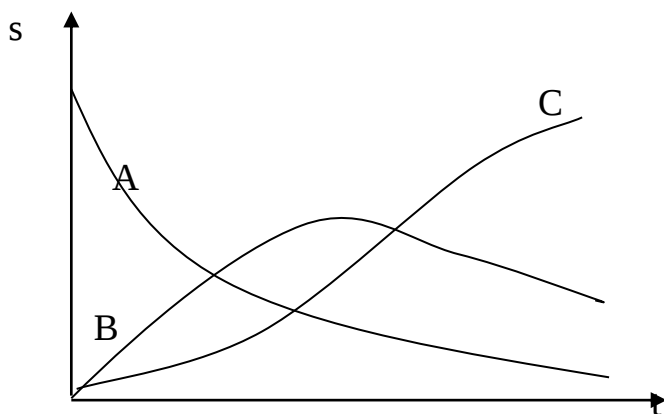
$$X = a(1 - e^{-\kappa_1 t})$$

$$y = \left(1 - \frac{\kappa_2}{\kappa_2 - \kappa_1} e^{-\kappa_2 t} - \frac{\kappa_1}{\kappa_2 - \kappa_1} e^{-\kappa_1 t} \right)$$

Dem'ak, t vaqtda V moddaning miqdori

$$x - y = \frac{\kappa_1 a}{\kappa_2 - \kappa_1} (e^{-\kappa_1 t} - e^{-\kappa_2 t})$$

A, V, S, moddalarning konstantrasiyasini vaqt mobaynida o'zgarishni chizmadan ko'rish mumkin



V moddaning maksimal miqdori qaysi vaqtga to'ri kelishini bilish mumkin. Buning uchun yuqoridagi tenglamadan vaqt bo'yicha xosila olib nolga tenglashtirish kerak

$$\frac{d(x-y)}{dt} = 0$$

Shundan quyidagi ifoda xosil bo'ladi

$$t_m = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

t_m -oraliq moddani eng ko'p xosil bo'lgan vaqti

Matematik o'zgarishlar orqali oraliq V moddaning eng ko'p to'plangan vaqt tezlik konstantalarining absolyut qiymatlariga emas, balki ularning nisbatiga bo'liqligini ko'rsatish mumkin.

Ya'ni k_1 / k_2 nisbat qanchalik katta bo'lsa V chiziqning maksimumi shuncha yuqori bo'ladi. Paralel va ketma-ket boradigan reakstiyalarda uchchala modda mavjudligi aniqlanadi. Bu reakstiyalarni qaysi toifaga kirishini bilish uchun bir necha marotaba analiz qilish kerak. Agar reakstiya maxsulotlari nisbati tur'un bo'lsa reakstiya paralel, agar bu nisbat o'zgarib tursa ketma- ket reakstiya borayotgan bo'ladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Formal (rasmiy) kinetika deb, reakstiya tezligi bilan reagentlarning konstantastiyalari orasidagi bo'lanishni tekshiradigan kimyoviy kinetika soxasiga aytiladi.

Reakstiya tezligi deb, reakstiyaga kirishuvchi moddalar miqdorining cheksiz kichik vaqt ichida reakstion fazo birligida o'zgargan cheksiz kichik miqdoriga aytiladi.

Konsuketiv – ketma-ket boradigan reakstiyalardir.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Formal kinetika deb nimaga aytiladi?
2. Reakstiya tezligi nima?
3. Kimyoviy reakstiyalar kinetik sinflanishini tushuntiring (molekulyarligi, tartibini izoxlang).

4. Mono - , bimolekulyar reakstiyalar tezlik konstantalari tenglamalarini keltirib izoxlang.
5. /aytar reakstiyalar tezliklarini izoxlang.
6. Paralel reakstiyalar tezliklari xaqida, ularning tezlik konstantalari xaqida nimalar bilasiz?
7. Konsuketiv reakstiyalarda oraliq moddalarni eng ko'p xosil bo'lish vaqtlarini qanday aniqlash mumkin?
8. Tezlik konstantasini moxiyatini izoxlang.
9. /anday reakstiyalar oddiy reakstiyalar deb ataladi?
10. Borayotgan reakstiyani paralel yoki ketma-ketli ekanligini qanday aniqlasa bo'ladi?

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 391-394 betlar.
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 284-286 betlar.
- 3.Fizik kimyo fanidan amaliy mash=ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 306-315, 341-352 betlar.

REAKTIYA TARTIBI. KINETIK NAZARIYALAR.

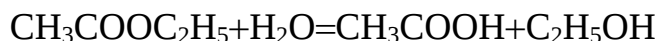
REJA:

- 1.Reaktsiya tartibi va uni aniqlash usullari.
- 2.Reaktsiya tezligiga xaroratni ta'siri.
- 3.Aktiv to'qnashishlar nazariyasi.
- 4.O'tar xolat nazariyasi.
- 5.Zanjir reaktsiyalar kinetikasining asosiy tushunchalari.

Reaktsiya tartibini va uni aniqlash usullari.

Umuman olganda reaktsiya tarkibi reaktsiya tezligining qaysi darajada konstantasiyaga bo'liqligini ko'rsatadi. Yoki reaktsiya tartibi (n) reaktsiya tezligi tenglamasida moddalar konstantasiyalari darajalari yi=indisiga teng. Reaktsiyalar nolinch, birinchi, ikkinchi, uchinchi, va boshqa yuqori tartibli, xatto kasrli xam bo'lishi mumkin.

Bir vaqtlar reaktsiya tartibli va molekulyarligi bir xil deb xisoblanar edi. Tekshirishlar bu xar xil tushunchalar ekanligini ko'rsatdi misol uchun, murakkab efrining suyultirilgan eritmada gidrolizlanishini ko'rib chiqaylik



Bu reaktsiya suv ko'p bo'lganligidan, reaktsiya natijasida uning konstantasiyasi amaliy jixatdan o'zgarmay qoladi. Shuning reaktsiya tezligi faqat efrining konstantasiyasiga bo'liq bo'ladi. Demak, bu reaktsiya ikki molekulyar bo'lib, birinchi tartibli reaktsiyadir. Reaktsiyaning tezligi reaktsiya davomida o'zgarmasa, bunday reaktsiya nol' tartibbo'ladi . Masalan radoktiv moddalarning parchalanish xam nol' tartibli reaktsiyalardir.

Reaktsiya tartibini aniqlashning bir nechaxil usullari mavjud. Molekulyar tenglamalarga muvofiq kelishlik yoki kezlik konstantasini o'zgarmay qolishlik usuli. Bu usulda 3-4 marta takrorlangan tajriba natijalari vaqt (t) va reaktsiyaga kirishgan moddaning miqdori (x) monomolekulyar, bimolekulyar va uch molekulyar reaktsiyalarning tenglamasiga birin- ketin qo'yilib, tezlik konstantasini xisoblab chiqariladi. qaes tenglamaga qo'yilganda k ning qiymati bir xil qolsa, shu tartibda bo'ladi. Bunda grafik usuldan xam foydalanish mumkin. Buning uchun ordinatalar o'qiga qiymatini. Abstissalar o'qishga esa vaqt (t) ning qiymati qo'yiladi . Bu xolda xam grafikda to'=ri chiziq xosil bo'lishi kerak. Agar oligan natijalar bimolekulyar reaktsiyaning tenglamasini qanoatlantirmasa, u xolda, uch molekulyar reaktsiyaning tenglamasiga qo'yiladi.

Vant- Goff usuli. Bu usulda reaktsiya tartibini aniqlash uchun reaktsiyani xar xil (kamida 2xil) konsentratsiyalar ikki xil S_1 va S_2 bo'lgan sharoitlarda tezlik quyidagicha bo'ladi;

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n \quad -\frac{dc_2}{dt} = kc_2^n$$

Bu erda n - reaktsiyaning tartibi

Yuqoridagi tenglamalarni bir-biriga bo'lib, logariflansa

$$n = \frac{\lg \frac{dc_1}{dt} - \lg \frac{dc_2}{dt}}{\lg c_1 - \lg c_2}$$

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg l_1 - \lg l_2}$$

Yarim ajralish vaqti usuli. Olingan dastlabki moddaning yarmisi reaktsiyaga kirishguncha ketgan vaqti –yarim ajralish vaqti (τ) deyiladi. Monomolekulyar, bimolekulyar va uch molekulyar reaktsiyalar tenglamalarga $C=0.5 C_0$ ni qo'ysak

quyidgilarni xosil qilamiz

$$k\tau = \ln C \quad n=1$$

$$k\tau = 1/C_0 \quad n=2$$

$$k\tau = 3/C_0^2 \quad n=3$$

Demak, bu usulda tartibni aniqlash uchun bir necha xil boshlan=ich konsentratsiyalarda reaktsiya olib boriladi. Yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdiki; 1- tartibli reaktsiyalarda yarim ajralish vaqti boshlan=ich konsentratsiyaga bo'liq emas va o'zgarmas son ekan ikkinchisi va uchinchi tartibli reaktsiyalarda yarim ajralish vaqti mos ravishda moddaning boshlan=ich konsentratsiyasiga yoki uning kvadratiga teskari proporsional ekan.

Modaning ikki boshlan=ich konsentratsiyalarida olib, ularning yarim ajralish vaqti ma'lum bo'lsa, quyidagi umumlashgan tenglamdan reaktsiya tartibini topish mumkin

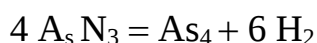
Bu erda t_1 , t_2 lar mos ravishda boshlanish vaqtlari S^1_0 va S^{11}_0 larga teng bo'lgandagi reaksiyalardagi yarim ajralish vaqtlaridir.

Izolyastiyalash usuli. Bu usulda reaksiyaga kirishayotgan moddalardan biridan boshqa xammasi ko'p (juda) miqdorda olinadi. Bunda, tabiiy, reaksiya tezligi shu modda konsentratsiyasiga bo'liq bo'ladi. Keyin ikkinchi modda konsentratsiyasini ko'p miqdorda olinadi. Misol uchun

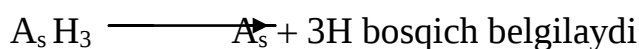
$a_1A_1 + a_2A_2 \longrightarrow$ maxsulotlar reaksiyani olsak, birinchi xolda reaksiya tezligi $-dc_1 / dt = k_1c_1^{n_1}$ bu erda $k_2=a_2kS_1^{n_1}$ keyin reaksiyani A_1 modda juda ko'p olingan xolatda o'tkaziladi. Bunda reaksiya tezligi $-dc_2 / dt = k_2c_2^{n_2}$ bu erda $k_2=a_2kS_1^{n_1}$

Xar bir modda bo'yicha topilgan tartiblar gabinoan reaksiyaning umumiy tartibini topamiz. $n=n_1+n_2$

Reaksiya tartibini aniqlashning reaksiya mexanizimini bilishgayordan beradi. Masalani Vang- Goff quyidagi reaksiyani



tekshirib, uning birinchi tartibli ekanligini ko'rsatdi. Demak, bu reaksiya bir necha bosqichdan iborat bo'lib reaksiyaning tezligini ,



Reaksiya tezligiga xarorati ta'siri.

Ko'pincha reaksiyalar teliklari xarorat o'zgarishi bilan o'zgaradi. Oddiy xaroratlarda (273-373 k.) boradigan reaksiyalar uchun xarorati 10 K ga ortishi, odatda, reaksiya tezligini 3-4 marotaba ortishga olib keladi. (Vang- Goff qoidasi).

Ko'pincha reaksiyalar uchun reaksiya tezligi (tezlik konstantasi) xaroratga bo'liqligi eksponentzial ko'rinishda bo'ladi;

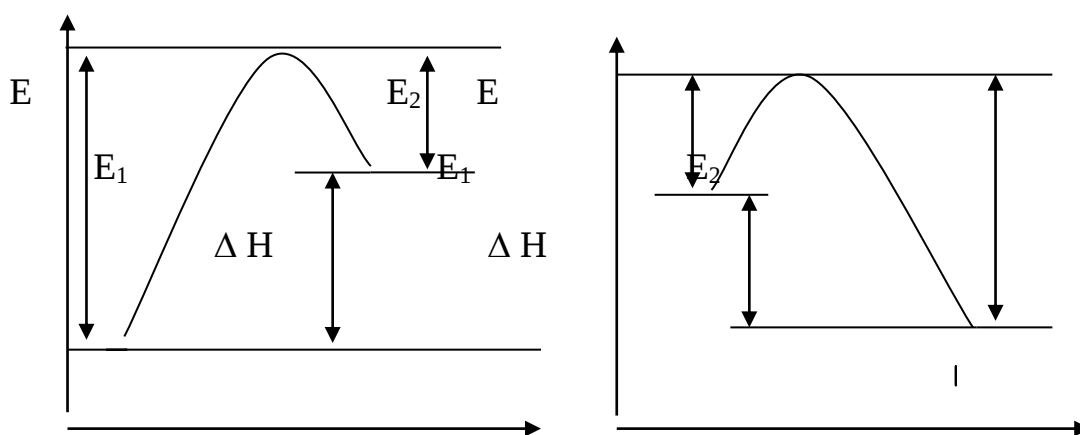
$$K = Ae^{-E / RT}$$

Bu erda A - eksponentzial oldidagi ko'paytiruvchi; E – aktivlanish energiyasi. Bu - qonuniyat S. Arrenius tomonidan XIX asr oxirlarida aniqlangan edi.

To'g'ri (E_1) va teskari reaksiyalar (E_2) aktivlanish energiyalari reaksiyaning issiqlik effekti bilan quyidagicha bo'liq;

$$E_1 - E_2 = \Delta H$$

Agar reaksiya endotensial va $\Delta H > 0$ bo'lsa, $E_1 > E_2$,bo'ladi ya'ni to'g'ri reaksiya aktivlanish energiyasi teskari reaksiyanikidan kam bo'ladi. Buni chizmalardan yaqqolroq ko'rish mumkin.



a – reaktsiya koordinatasi v – reaktsiya koordinatasi

a – endotermik reaktsiya v – ekzotermik reaktsiya

Arrenius tenglamasini lagorifmlasak

Bn $K = b_n - E / R \cdot 1 / T$ ni xosil qilamiz.

Bu tenglama to'g'ri bo'lsa $\ln k - 1 / T$ koordinatalar grafigida tajriba nuqtalari bir to'g'ri chiziqda joylashish kerak. Bu to'g'ri chiziqni abtissalari o'qi bilan xosil qilgan burchagi 0 ning tengenisi E / R ga teng, bo'lib bundan $E = R \cdot \tan \alpha$ ga teng bo'ladi. Eksponensial oldidagi ko'paytiruvchi (A) ni quyidagicha aniqlash mumkin.

$$\ln A = \ln + E / R \cdot 1 / T$$

Aktivlanish energiyasini va eksponensial oldidagi ko'paytiruvchini analitik usulda ham aniqlash mumkin. Buning uchun yuqoridagi tenglamaning ikki xarorat uchun yozsak va bir-biridan oshirsak

bn $k_2 / k_1 = E / R (1 / T_1 - 1 / T_2)$ ni xosil qilamiz.

Bundan $E = R(T_2 T_1) / T_2 - T_1$ bn $k_2 k_1$

Ba'zi- bir reaktsiyalarda tajribada olingan ma'lumotlar $\ln k - 1 / T$ koordinatasida egri chiziq beradi, bu tezlik konstantasini xaroratga qarab o'zgarishi Arrenius qonuniyatidan chetlanishni ko'rsatadi.

Aktiv to'qnashishlar nazariyasi.

Kimiyoviy reaktsiyalarda qanday qilib yangi moddalar xosil bo'lishni tushuntirib berishga ba'ishlangan nazariyalardan biri –aktiv to'qnashishlar nazariyasidir (S. Arrenius).

Bu nazariyaga asosan, kimyoviy o'zgarishlar bo'lishi uchun xar qanday to'qnashish kifoya emas ekan. Balki bu o'zgarishlar faqatgina aktiv zarrachalar

orasidagini va ularni xar fazoda o'zaro bir-biriga nisbatan ma'lum joylashganidagina ro'y berishi aytiladi. Zarrachalar (molekula, atom va x.k.) orasida reakstiya sodir bo'lishi uchun ular ortiqcha minimal energiyaga (aktivlanish energiyasi deb ataladi) ega bo'lishlari lozim. Bu nazariyaga muvofiq dastlabki moddalarni maxsulotlarga aylanish aktiv molekulalarni to'qnashish vaqtida, birdaniga, sodir bo'ladi. Shuning bilan birga xar qanday to'qnashishda kimyoviy reakstiya sodir bo'lmaydi. Arrenius "nomal molekulyar bilan bir qatorda katta energiyaga ega bo'lgan aktiv molekulalar xam mavjud va shunday aktiv molekulalar to'qnashgandagina kimyoviy o'zaro yuz berib, kimyoviy reakstiya sodir bo'ladi" degan edi. Aktiv molekulalarda normal molekulalardagiga qaraganda ortiqcha energiya bo'lishinig sababi shuki, ularda katta kinetik energiya yoki katta tebranma energiya, yoxud yuqori energetik darajadagi elektronlar bo'ladi. Normal molekulalarning aktiv molekulalarga aylanish jarayoni aktivlanish deb ataladi.

Kimyoviy reakstiyalarga olib kelgan to'qnashishlar effektiv to'qnashishlar $\Delta E = E_a$ ataladi.

To'qnashishlarning kimyoviy reakstiyalarga olib kelish uchun bu to'qnashishlarda ma'lum minimum energiya aktivlanish energiyasi deyiladi. Demak, effektiv to'qnashishlardagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi. Ma'lum minimum energiyasi bo'lgan aktiv molekulalar to'qnashgandagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi va kimyoviy reakstiya yuz beradi. Bo'lar va Bol'stman qonunidan foydalanib o'zaro to'qnashishlar sonini xisoblashtenglamasini u orqali esa Arrenius tenglamasini keltirib chiqarish mumkin.

Ba'zi reakstiyalar uchun nazariy xisoblab chiqilgan tezlik tajribada yopilgan tezlikka qaraganda bir necha marta, minglab marotaba farq qilishi mumkinligi ma'lum bo'ladi. Bundan yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish qabo'l qilingan.

$$K = pze^{-E/RT}$$

Agar $k_0 = pZ$ deyilsa, Arrenius tenglamasi qo'yidagi ko'rinishda bo'ladi
 $K = K_0 e^{-E/RT}$ yoki $\ln K / dT = E/RT^2$

K_0 – eksponensial oldidagi ko'paytiruvchi son deyiladi.

P - extimollik (sterik) faktori deb ataladi. Odatda, r ning qiymati biridan kam bo'lib, ko'pchilik almashinish reakstiyalari uchun 0,1 – 1 orasida o'zgaradi.

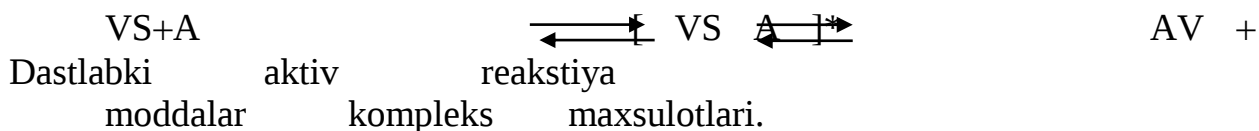
Murakkab reakstiyalarda aktivlanish energiyasi deb yurgiziladi. Tajribada bevosita topilgan bunday aktivlanish energiya, murakkab reaksiyadagi tezlikni aniqlovchi (eng sekin boruvchi) reakstiya bosqichining aktivlanish energiyasi bo'ladi.

O'tar xolat nazariyasi.

Aktiv to'qnashishlar nazariyasi kimyoviy kinetikaning ko'pgina massalalarini tushunishga yordam berdi. Shuning bilan birga to'qnashish jarayoni mexanizmini ya'ni to'qnashish vaqtida qanday qilib kimyoviy reakstiya sodir bo'lishini tushuntira olmadi.

1953 yili Eyring va Polyani kimyoviy kinetika masalalarini xal qilish uchun yangi usul (nazariya) taklif etdilar. Bu usul o'tar xolat yoki aktiv kompleks usuli deb ataladi.

Bu nazariyaga muvohiq, reakstiyaga kirishuvchi molekulalar dastlab bir-biriga bilan birlashib, aktiv kompleks deb ataladigan oraliq birikma xosil qiladi, so'ngra bu oraliq birikma aktiv kompleks reakstiya maxsulotlariga ajraladi. Agarda VS va A moddalar xosil qilsa, bu reakstiyaning borishini quyidagicha ifodalash mumkin.



Reakstiya natijasida V-S bo'lanish o'zolib, A-V bo'lanish xosil bo'ladi. Lekin bu jarayon birdaniga bormaydi. VA molekula A atomga yaqinlashgan sari V va S atomlar orasidagi masofa o'zayib, V-S bo'lanish bo'shashib boradi. Xuddi shu vaqtning o'ziga A -V atomlar bir -biriga yaqinlasha boradi, ya'ni A-V bo'lanish xosil bo'la boshlaydi. Ma'lum bir payitda V atom bir vaqtning o'zida xam VS xam AV molekulaga qarashli bo'lib qoladi, ya'ni A -V -S kompleks xosil bo'ladi. Bu nazariyaning matematik apparti yordamida streik faktor aktiv kompleks xosil bo'lish reakstiyasida entropiyaning o'zgarishiga bo'liqligi aniqlanadi. Ya'ni va uni xisoblashga imkon beradi.

Ikkinchi tomondan, o'tar xolat nazariyasi kimyoviy reakstiyalarning tezligi bilan bo'laydi.

Shuning bilan birga, shuni ta'kidlash lozimki, yuqoridagi ikki nazariyani qarama- qarshi qo'yish noto'qri, ular bir-birini to'ldiradi deyish kerak.

Zanjir reakstiyalar kinetikasining asosiy tushunchalari.

Bir ikki va ko'p malekulyar reakstiyalardan tashqari, zanjir mexanizmi bilan boradigan murakkab reakstiyalar xam bor. Tekshirishlar zanjir reakstiyalarni keng tarqalganini tasiqladi. Masalan, portlash, kreking jarayonlari, polimerlanish reakstiyalari yadro energiyasini olish va bir qancha jarayonlar zanjir mexanizmi bo'yicha boradi.

N.N. Semenovning zanjir reakstiyalar nazariyasiga kfra zanjir reakstiyaning boshlanishiga aktiv markazlar bo'lishi kerak. Bunday aktiv markazlar vazifasini valentligi to'yinmagan atom va radikallar (atom gruppalari) bajaradi.

Zanjir reakstiyalarning yana ba'zi alomatlar;

A) bu xil reakstiyalar qo'shimcha moddalar mavjudligiga juda xam sezgir bo'ladi. Masalan N₂ va Si₂ aralashmasiga nabriy bu=i kiritilsa, reakstiya qoron=ida va oddiy temperaturada xam birdaniga boshlanadi.

B) zanjir reakstiyalar tezligi idish diametriga bo'liq bo'ladi. Zanjir reakstiyalarning tezligi idish diametrining kamayishi bilan kamayadi.

Zanjir reakstiyalar nazariyasiga binoan, aktiv markazlar -atom va radikallar uch xil revkstiya;

A) zanjirning o'zunligi reakstiyasigaE b) zanjirning davom etish reakstiyasiga, v) znajirning tarmoqlanish reakstiyasiga kirishuvi mumkindir.

A.Zanjirning o'zilishi reakstiyasi.

Zanzir reakstiyalarning zanjir o'zilishi deb atalgan bosqichida erkin valentlik yo'qoladi yoki aktiv molekulalarning ko'pchiligi o'zlarining ortiqcha energiyasiniyo'qotadi.

Masalan: $N_2 + V_r \xrightarrow{\quad} 2NV_r$ reakstiyasida

$N + N \rightarrow N_2, V_r + V_r \rightarrow V_{r2}, N + V_r \xrightarrow{\quad} NV_r$ reakstiyalar zanjirni o'zilishi reakstiyalaridir.

B. Zanjirni davom etish reakstiyasi. Bu reakstiya vaqtida sistemada aktiv markazlar soni o'zgarmay qoladi.

V. Zanjirning tarmoqlanish reakstiyasi. Bureakstiya natijasida sistemada aktiv markazlar soni ortadi. Zanjir bu=umlarida xar qaysi yo'qolgan bitta markaz o'rniga xar qaysi yo'qolgan xosil bo'ladi. Masalan $2N_2 + O_2 = 2N_2O$ reakstiyasida quyidagi reakstiyalar boradi.



Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Reakstiya tartibi - reakstiya tezligiga reagentlarning konstentrastiyalari qay darajada ta'sir qilishini ko'rsatadi.

Vant- Goff qoyidasga binoan, reakstiyalar xarorati 10 gradusga oshirilganda reakstiya tezligii 3-4 marotaba ortadi.

Aktivlanish energiyasiga ega bo'lgan zarrachalar orasidagina kimyoviy reakstiyalar boradi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Reakstiya tartibi deb nimaga aytiladi.
2. Reakstiya tartibini qanday aniqlash usullarini bilasiz?
3. Reakstiya tezligiga xaroratni ta'siri qanday? Vnat – Goff qoyidasini keltiring.
4. Arrenius tenglamasini izoxlang undan aktivlanish energiyasini topish mumkinligini ko'rsating.
5. Aktiv to'qnashishlar nazariyasini moxiyatini keltiring.
6. O'tar xolat nazariyasi moxiyatini keltiring.
7. Zanjir reakstiyalar oddiy reakstiyalardan nima bilan farq qiladi? qanday alomatlari bor?
8. Necha xil zanjir reakstiyalarni bilasiz?
9. Eritmalar qanday turlarga bo'linadi?
10. Raul qonuni xaqida nimalar bilasiz?

Adabiyotlar:

1.X.R. Rustamov "Fizik kimyo", T. , "O'zbekiston", 2000., 408-428 betlar.

2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 297-300 betlar.

3.Fizik kimyo fanidan amaliy mash=ulotlar /B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S.Tillaev/ - 4-ruscha nashr tarjimasi, T., O'zbekiston, 1999., 249-251 betlar.

27- ma'ruza.

KATALIZ. TURLARI. UMUMIY TAMOIYILLAR. KATTALITIK. REAKIIVa MEXANIZMLARI. FERMENTATIV KATALIZ.

REJA:

1. Asosiy tushunchalar.
2. Gomogen kataliz.
3. Geterogen kataliz.
4. Kataliz nazariyalari.

5. Fermentativ kataliz xaqida tushunchalar

Asosiy tushunchalar.

Kataliz- katalizatorlar ishtiroqida boruvchi reakstiyalarni o'rganuvchi fizik kimyo fanining bo'limidir. Xozirgi kunda kimyoviy va oziq- ovqat sanoatining korxonalaridagi maxsulotlarni 90% idan ortiri kattalitik reakstiyalar xisobiga olinadi. Ammiak, nitrad kislota, azot o'ritlarini olish, neftni qayta ishlash (kreking, riforming, izomerlash gidrotozalash) neftkimyo jarayonlari sun'iy kauchuk, elestomerlar, sun'iy tolalar olish va shunga o'xshash jarayonlar – katalitik jarayonlarda misol bo'laoladi.

Kataliz xodisasi tabiatda juda ko'p uchraydi. O'simlik va xayvon organizmida ko'pgina jarayonlar biokatalizatorlar (fermentlar) ta'sirida boradi. Yaqingacha, asosan kataliz jarayoning amaliyotigaginaxamiyat berib kelingan edi, faqat so'nggi yillardagina uning nazariyasiga aloxida axamiyat berila boshlandi. Tadqiqotlar katalizatorlar reakstiyalarning aktivlanish energiyasni kamaytirix orqali reakstiyalar tezligini oshirishni ko'rsatdi, ya'ni katalizatorlarning reakstiyalar tezligini oshirishga asosiy sabab, katalizator ishtirokida reakstiya aktivlanish energiyasining kamayishidir (yoki uning maydalanishidir).

Kataliz reakstiya bergan soxaga ko'ra gomogen va geterogen katalizlarga bo'linadi. Gomogen katalizda reakstiya kirishuvchi moddalar va katalizator bir xil fazoda bo'lsa; geterogen katalizda katalizatorboshqa fazoda bo'ladi va kimyoviy reakstiya fazorlar chegarasida boradi. qattiq xoldagi katalizator va reagentlar suyuq yoki gazsimon xoliga amaliyotda ko'p uchraydi.

Katalizatorlar saylovchanlik (selektivlik) xossasiga yoga. Ya'ni xamma kimyoviy reakstiyalarning tezashtinradigan umumiy katalizator bo'lmaydi.

Katalizatorlarni selektivligidan, ya'ni ma'lum katalizatorgina tezlataadi. Reakstiya bir necha yo'nalishda borishi mumkin bo'lsa, ma'lum katalizator ma'lum yo'nalishigina tezlataadi.

Katalizatorlarni selektivligidan, ya'ni ma'lum katalizatorning ma'lum reakstiyani yoki reakstiya yo'nalishini tezlatishdan sanoatda keng foydalaniladi.

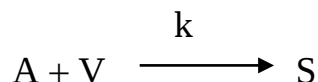
Katalizatorlar reakstiya muvozanatiga ta'sir etmaydi.

Katalizatorlarni qo'llash nazariy jixatdan chiqishi kerak bo'lgan maxsulot miqdorini qisqa vaqt ichida olishga imkon beradi.

Katalizatorlar to'fri va teskari reakstiya tezliklarini bir xilda oshiradi ya'ni muvozanat konstanta qiymati o'zgarmadi.

Katalizatorlarni kimyoviy reakstiya tezligiga ta'sirini katalizatorlarning reakstiyani kamida biron bir bosqichida aktivlangan kompleks xosil qilishda ishtiroki bilan tushuntiriladi. Shularni kimyoviy o'zgarishlarning bir yoki bir necha bosqichda aktivlangan kompleks tarkibida bo'lib reakstiya tezligini o'zgartiradigan va maxsulotlar tartibiga kirmaydigan moddalarga aytiladi-deb aytgan. Jarayon birin-ketin boradigan jarayonlardan iborat bo'lib, bundan barqaror bir qancha oraliq moddalar xosil bo'ladi. Bu oraliq moddalarni xamma vaqt ajratib olib bo'lmasa xam, ularning borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin.

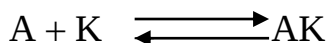
Birin –ketin boradigan reakstiyalardan xar qaysisining aktivlanish energiyasi katalizatorsiz boradigan reakstiyaning aktivlanish energiyasidan kichik bo'ladi. Shunga bu reakstiyalar katalizator ishtirokida tezlashadi



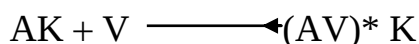
Reakstiyani ko'raylik k- katalizator.

Bu reakstiya quyidagi bosqichlar bilan boradi;

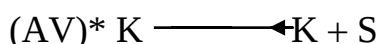
a) Reagentlardan bittasi katalizator bilan birikma beradi;



b) Bu AK oraliq birikma ikkinchi komponent bilan aktiv kompleks xosil qiladi;



a) Aktiv kompleks ajralib maxsulot beradi.



Gomogen kataliz turlaridan eng tarqalgani kislota – asos katalizidir. Ko'pchilik reakstiyalar uchun N_3O^+ va ON^- ionlar katalitik ta'sir ko'rsatadi.

Generogen kataliz.

Geterogen katalitik jarayonlarda katalizatorlar ko'pincha qattiq modda, reagentlar esa suyuq yoki gazsimon bo'ladi.

Geterogen kataliz mexanizmi xam, umumiy olganda, gomogen kataliz mexanizmidan farq qilmaydi. qattiq katalizator yuzasidagi atom yoki atomlar gruxi reagentlar bilan aktivlangan kompleks yoki beqaror oraliq birikmalar xosil qiladi. Buni xisobiga reakstiyalarning aktivlanish energiyasi kamayadi va u yoki bu yo'nalishda reakstiya tezlanadi.

Shuning bilan birga, generogenkataliz mexanizmi bir oz murakkabroqdir. Bu – jarayon fazalar chegarasida borishi va quyidagi bosqichlar mavjudligidandir;

1. Dastlabki moddalarning katalizator yuzasiga xajmdan etib kelishi (diffo'ziya).

2. Katalizator yuzasidagi reakstiyalar .

3. Maxsulotlarni katalizator yuzasidan desorbstiyasi va aktiv markazlarning bo'shashi.

Bu jarayonlarningqaysi biri sekin bersa, umumiy jarayon tezligi shu bosqichning tezligiga teng bo'ladi. Bu bosqichga chegaralovchi (limitlovchi) bosqich deyiladi. qaysi bosqich chegaralovchi bo'lishi katalizatorning xossasiga (aktivligiga) va reakstiya sharoitiga bo'liq.

Katalizator aktivligi turli omillarning ta'siri;

1) Xaroratning ta'siri. Xar bir katalizator tarkibi va tayorlanish sharoitiga qarab, ma'lum reakstiya uchun malum xaroratlar chegarasida eng katta aktivlikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qancha aktiv bo'lsa, uning past temperaturadagi aktivligi shuncha katta bo'ladi va xaroratning katalizator normal ishlaydigan ish xaroratidan oshishi uning aktivligini kamaytiradi va xatto, uni butunlay passiv qilib

qo'yadi. Shuning uchun katalitik va ayniqsa xaddan tashqiv'ari oshib ketish katalizator uchun xaflidir.

2) Bosimning ta'siri. Umuman olganda, bosim o'zgarishi bilan katalitik reakstiyalarning unumi Le-Shatel'e prinstipiga bo'ysinadi. Lekin geterogen katalitik reakstiyalarda jarayonning birinchi bosqichi adsorбилanish bo'lgani uchun bosim o'zgarishi bilan reakstiyaning tezligi, binobarin, katalizatorning aktivligi xam o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Baezan bosimning o'zgarishi reakstiya yo'nalishini xam o'zgartirish mumkin. Vodorod bilan bo'la oladi. Normal bosimda reakstiyaning asosiy maxsuli metan bo'ladi. Reakstiya oksid katalizatorlar ishtirokida yuqori bosimda olib berilsa, metil spirti, juda yuqori bosimda esa yuqori molekulali spirtlar xosil bo'ladi.

3 Katalizatorning maydalanganlik darajasi (dispersligi).

Katalizator donachalrining o'lchami kichraygan sari uning yuzasi ortib boradi, natijada uning aktivligi xam oshadi. Boshqa tomondan, donachalar kichiklashgan sari reagentlarning diffo'ziyalanishi qiyinlasha boradi, bu esa katalizator aktivligining kamayishiga sabab bo'ladi. Demak, optimal disperslikni topish zarur.

Katalizator zaxarlari.

Ba'zi moddalar katalizator aktivligini kamaytiradi yoki butunlay yo'qotadi. Bunday moddalarda katalitik yoki zaxarlar deb ataladi. Brom birikmalari, NSN, RN₃, ASN₃, AS₂O₃, R₂O₅, SO, N₂S, NgCL₂ lar misol bo'la oladi.

Umuman katalizatorlarni zaxarlanishini 4ga bo'lishadi;

1. qaytar zaxarlanishda zaxarlanib aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usullar bilan yana aktiv xolga keltirish mumkin.

Masalan, N₂O₂ ni platina katalizator ishtirokida parchalash reakstiyasida SO zaxardir. Bo'zaxar ishtirokida reakstiya oldin tez susayib so'ngra asta —ekin o'z-o'zidan yana tezlasha boshlaydi. Buning sababi N₂O₂ ni parchalanishidan xosil bo'lgan kislarodni SO ni SO₂ gacha oksidlashidir. SO₂ esa yomon adsorбилanadi va SO₂ zaxar emas.

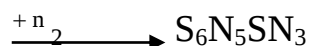
2.qayitmas zaxarlanishda zaxarlangan katalizatorning aktivligini qaytadan tiklab bo'lmaydi. Masalan N₂S, RN₃ gazlari ko'p katalizatorni qaytmas zaxarlaydi.

3.Ba'zan reagentdagioz miqdor zaxar tasirida katalizator progressiv ravishda passivlanadi. Bu xil zaxarlanish kummulativ yoki yirilib boradigan zaxarlanish deyiladi. Masalan, N₂ O₂ ni platina katalizator ishtirokida parchalanishda katalizatorni yod shunday zaxarlaydi. Vaqt o'tishi bilan reakstiya tegligi 5amayib boradi.

4. Ba'zan, katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo'shimchalar katalizator aktivligini kamaytirish bilan birga uning xususiyatinig va ba'zan fukstiyalarini o'zgartiradi.

Natijada ko'p bosqich bilan boradiga jarayon biror oraliq bosqichda to'xtab qoladi. Katalizatorning bunday zaralanishi qulay zaxarlanish deyiladi. Masalan, benzol eritmasida benzoil xlorid platina katalizator ishtirokida gidrogenlanganda toluol xosil bo'ladi. Lekin bu reakstiya bir qancha bosqich bilan boradi;





Agar toza benzol o'rniga iflosroq benzol yoki xinolin aralashgan benzol ishlatilsa, katalizatorning aktivligi kamayadi aproess al'digid xosil bosqichida to'xtab qoladi.

Kontakt zaxarlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri, juda, oz miqdorda bo'lganda xam katalizator aktivligini sezilarli kamaytirib yuboa olish va xatto butunlay yo'q qilishdan iborat. Masalan nikel qatlamalarining aktivligi 0,000005g NSN ta'sirida ikki barobar, 0, 00003 g NSN ta'sirida esa katalizator tamomida passivlashadiyu

Ko'pgina katalizatorlarning aktivligi turli qo'shimchalar ta'sirida oshadi. Bu qo'shimchalar aktivlovchilar yoki promotorlar deyiladi.

Ma'lumki reakstiya uchun katalizator bo'lmasdan shu reakstiyaning katalizatori aktivligini oshiruvchi reakstiyaning katalizatori aktivligini oshiruvchi qo'shimchalar promotorlar deb, promtorlar qo'shish esa promotorlash deb tanladi. Masalan steriy va tariy moddalarida gidrogenlovchi katalizator emas, lekin ularning xar biri nikelga 5% dan qo'shilsa, SO₂ ni SN₄ ga aylantirishdagi nikel katalizator aktivligi 10 marta ortadi.

Promotrilar ikki gruxga – stukturalar xosil qiluvchi va modifistirlovchi promotorlarga bo'linadi. Stukturalar xosil qiluvchi promotrilar katta konstentrastiyada bo'lgandagina ta'sir qiladi.

Modifistirlovchi promotrilar juda kam miqdorda ta'sir qiladi.

Ko'pgina katalizatorlar ʻovak materiallar (moddalar) yuzasiga surtilgan (yoyilgan) xolda qo'maniladi. Bunday ʻovak moddalar yoyuvchilar yoki tregerlar deb ataladi. Bunda, birinchidan katalizator tejaladi, ikkinchidan mexaniq mustaxkamligi ortadi; uchunchidan yuzasi kattalashadi va x.k.

Yoyuvchi sifatida ko'pincha tuproq, asbesk, ko'ir, metallar, ularning oksidlari ishlatiladi.

Kataliz nazariyalari.

Katalizning katta amaliy ahamiyatga egaligidan kataliz nazariyasini o'rganish zaruriyati tufildi. Xozircha katalizni to'la-to'kis tushuntirib beradigan yagoa nazariya yo'q, lekin katalizning turli tomonlarini ayrim- ayrim tushuntirib beruchi nazariyalar mavjud.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtai nazardan ikki gruxga; kimyoviy nazariyalar (oraliq birikmalar nazariyasi) bilan fizikaviy nazarichyaga bo'linadi.

Oraliq birikmalar nazariyasi gomogen katalizni yaxshi tushuntirib bersada, geterogen katalizdakuzatilgan turli funktlarni asbobini tushuntirib bera oladi.

Katalizning fizikaviy nazariyasi adsoroblanish jarayoniga asoslanadi.

Yuqoridagilarni xisobga olgan nazariyalar; Teylorning energenik nazariyasi, N.I. Kobozevning aktiv ansanbil' nazariyasi S.Z. Roginskiyning kim1viy nazariyasi, A.A Balandinning mul'tplet nazariyalari mavjud.

Tajribada ancha tasdiq topgan ko'pchilik e'tirof qilgan nazariyalardan biri A.A Balandinning mul'tplet nazaniyasidir. Bu nazariyaga ko'ra, adsorbstion aktiv

markazlarning ma'lum sonidagi (dunlet, treplet mul'plet) guruxi katalitik markazlarni xosil qiladi. Birdan ortiq markazlarga tortilgan molekula kuchli deformastiyaga uchraydi.

Bu nazariyaga muvofiq ikki xil muvofiqlar bo'lishi kerak; geometrik va energiyaviy muvofiqlik bo'lishi kerak.

Agar kristal to'zumidagi katalizatorlarda boradigan reakstiyalarni A.A.Balandin nazariyasi yaxshi izoxlasa, kristal oldi, amorf tuzilishdagi katalizatoridagi jarayonlarni N.I.Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasi bir muncha to'laroq tushuntiradi.

N.I.Kobozev fikricha, aktivmarkazlarning tabiatini kristal xolat bilan bo'lash noto'g'ri. Yoyuvchiga yoyilgan katalizator misolida katalitik aktivlik yoyuvchidagi katalizator miqdoriga eksternal bo'liqligini ko'rsatdi vabu nazariyaga ko'ra aktiv markazlar ma'lum miqdordagi bir qancha atomlar ansambilidan iborat bo'ladi. Ansambl' bir xil qancha atomlardan (faqat katalizator atomlaridan) yoki xar xil atomlardan (faqat katalizator atomlaridan) yoki xar xil atomlardan iborat bo'lishi mumkin.

Yana S.Z.Roninskiy va F.F.Vol'kenshteynlar tomonidan ishlab chiqilgan katalizning elektron nazariyasini va N.N.Semenov, V.Voevodskiylar tomonidan ilgari surilgan katalizning radikal nazariyalarini keltiribsh mumkin. Bu nazariyalar tajriba ma'lumotlari bilan boyib tiklanish davrini kechirmoqda.

Fermentativ kataliz xaqida tushunchalar

Tabiiy gomogen katalizator – fermentlar o'ziga xosligi, yuqori saylovchanligi bilan ajralib turadi. Bo'lar maxsus oqsil molekulalar bo'lib ularda bo'shliq va bir necha aktiv markazlar mavjud bo'lgani uchun fazoda bir –biriga va aktiv markazlarga nisbatan ma'lum yo'nalishda yaxshi joylashadi. Ko'pincha fermentlar tarkibida o'zgaruvchan valentligi bo'lgan metallar kiradi. Shuning uchun fermentlarni gomogen metalkompleksli katalizatorlarda sinfiga belgilashadi.

Fermentlar ko'pgina reakstiyalarni “yumshoq” sharoitlarda olib borishga imkon beradi. Masalan oqsillar $\text{pH} = 7$ da proteaza deb ataladigan fermentlar yordamida gidrolizlanadi. Boshqa fermentlar ta'irida azot vodotod bilan uy xaroratida va atmosfera bosimida (0,1 Mpa) birikadi, vaxolanki sintetik, anorganik (geterogen) katalizatorlar yordamida bu jarayonni olib borish uchun 700-800 K xarorat va yuqori bosimlar (o'nlab atmosfer) zarur bo'ladi. Jorli tabiatdagi xamma jarayonlar maxsus fermentlar tomonidan boshqarib boriladi.

Tayanch so'z va iboralar izoxi.

Kataliz – katalitik jarayonlarni o'rganuach fizik kimyo fanining bo'limidir.

Fermentlar – tabiiy katalizatorlar.

Gomogen katalizda – reakstiyaga kirishuvchi moddlar va katalizator bir xil fazoda bo'ladi.

Geterogen katalizda – reakstiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator xar xil fazalarda bo'ladi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari.

1. Katalizator nima?
2. Kataliz deb nimaga aytiladi.
3. “Katalizatorning saylovchanligi” tushunchani izoxlang.
4. Gomogen kataliz mexanizmini misollarda tushuntiring.
5. Geterogen katalizni borish mexanizmlarini keltiring va izoxlang.
6. Geterogen katalizda katalizator aktivligiga ta’sir qiluvchi omillarni izoxlang.
7. Katalizatorning zaxarlanish turlarini aytib bering.
8. Kataliz nazariyalarini aytib bering.
9. A.A.Balandin nazariyasini mexanizmini keltiring.
10. Fermentativ kataliz xaqida nima bilasiz?

Adabiyotlar:

- 1.X.R. Rustamov “Fizik kimyo”, T. , “O’zbekiston”, 2000., 448-458, 467-472 betlar.
- 2.A.G. Stromberg, D.P. Semchenko “Fizicheskaya ximiya”, M., “Visshaya shkola”, 1988., 427-433, 454-455 betlar.

Fizik kimyo fani tayanch so’z va iboralari

Termodinamikaning 1 qonuni

- 1 Termodinamika fani
- 2 Termodinamikaning I qonuni
- 3 Kimiyoviy termodinamika
- 4 Postulotlar prinsiplari
- 5 Sistema
- 6 Izotirlilgan sistema
7. Sistemening xolati
8. Parametrlar termodinamik
- 9 Ekstensiv xossalr
- 10 Intensiv xossalr faktorlar
- 11 Termadinamik jarayon
- 12 Termadinamik jarayon turlari
- 13 Termodinamik xolati
- 14 Gomogen sistema
- 15 Geterogen sistema
- 16 Ochiq sistema
- 17 Termodinamikaning I qonuni
- 18 Bir fazali sistema
- 19 Ikki fazali sistema

- 20 To'liq va noto'liq funkstiyalar
- 21 Issiqlik siqimi
- 22 Issiqlik sirimi turlari
- 23 Molyar issiqlik sirimi
- 24 O'rtacha issiqlik sirimi
- 25 Solishtirma issiqlik sirimi
- 26 Chin issiqlik sirimi
- 27 Izotermik issiqlik sirimi
- 28 Izobarik issiqlik sirimi
- 29 Gess qonuni
- 30 Kirxgoff qonuni
- 31 Issiqlik effekti turlari
- 32 Yonish issiqlik effekti
- 33 Xosil bo'lish issiqlik effekti
- 34 Erish issiqlik effekti
- 35 Integral erish issiqligi
- 36 Suyultirish issiqlik effekti
- 37 Differenstial suyultirish

Termodinamikaning II qonuni.

- 38. Energiya turlari
- 39. Ichki energiya
- 40. En'pl'piya
- 41. Termodinamik jarayonda bajariladigan ish
- 42. O'z-o'zidan boradigan jarayon
- 43. qaytar va qaytmas jarayonlar
- 44. Foydali ish koeffistient
- 45. Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel'
- 46. Isitgich va sovutgich
- 47. Entropiya
- 48. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi
- 49. Termodinamik extimollik
- 50. Termodinamikaning II qonunining tenglamasi
- 51. Izomerlangan sistemada jarayonning yo'nalishi va muvozanat sharti
- 52. Xarakteristik funkstiyalar
- 53. Izobarik potenstial
- 54. Izoxorik potenstial
- 55. Termodinamik jarayonnning muvozana' xolati
- 56. Kimyoviy potenstial
- 57. Fugitivlik
- 58. Aktivlik koeffistienti
- 59. Klao'zius-Klayperon tenglamasi
- 60. Buflanish issiqlik effekti

Fazalar muvozanati

61. Faza tushunchasi
62. Komponentlar soni
63. Erkinlik darajasi soni
64. Bir komponentli sistema
65. Ikki komponentli sistema
66. Komponent
67. Fazalar qoidasining ifodasi
68. Bir komponentli sistemaning xolat diagrammasi
69. Uchlama nuqta tushunchasi
70. Shudring nuqtasi
71. Monovariantlik tushunchasi
72. Ko'pvariantlik tushunchasi
73. Fazalarning monotrop tushunchasi
74. Fazalarning enantiotrop tushunchasi
75. Ikki komponentli sistemalar xolat diagrammasi
76. Bir, ikki va uch fazali sistemalar tushunchasi
77. Suyuqliklarning o'zaro eruvchanlik tushunchasi
78. Eruvchanlikning yuqori kritik temperaturasi
79. Eruvchanlik quyi kritik temperaturasi
80. qatlamlanish egrilari
81. Konnoda chiziri
82. Binnodalga chiziri
83. Taqsimlanish qonuni
84. Taqsimlanish koeffistienti
85. Ekstrakstiya tushunchasi
86. qattiq eritmalar
87. Xolat diagrammalari (fazalar diagrammasi yoki eruvchanlik diagrammasi)
88. Likvidus chiziri
89. Evtektik temperatura
90. Evtektik nuqta
91. Solidus egrisi (chiziri)
92. Suyuq evtektika
93. qattiq evtektika
94. Divariant tushunchasi
95. Invariant (variantsiz) tushunchasi
96. Kristallanish yo'li tushunchasi
97. Evtetik qotishma
98. Kriogidrat nuqtasi
99. Kriogidrat tarkibli tushunchasi
100. Kongruent suyuqlanish
101. Inkongruent
102. Nostexlometrik tarkib tushunchasi
103. Aralash tarkibli kristallar tushunchasi
104. Gomogenlik voxali (oblast')

105. O'zgaruvchan tarkibli fazalar tushunchasi
106. Figurativ nuqta tushunchasi
107. Azeotrop aralashmalar tushunchasi
108. qattiq eritma tushunchasi
109. Kongruent nuqta va kongruent birikma tushunchasi
110. Bertolliz birikmalar
111. Dal'toonid birikmalar
112. Raul' qonuni
113. Musbat va manfiy chetlanish (Raul' qonunidan)
114. Konovalovning 1-chi qonuni
115. Konovalovning 2-chi qonuni
116. Vrevskiyning 1-chi qonuni
117. Doimiy temperaturada qaynaydigan aralashmalar
118. Richag qoidasi tushunchasi
119. Rektifikatsiya, xaydash
120. Suv buxi bilan xaydash
121. Vakuum ostida xaydash
122. Geteroazeotrop aralashmalar
123. Genri qonuni
124. Termik analiz
125. Termogramma
126. Sovo'tilish egrilari
127. Suyuqlanish egrilari
128. qizdirish egrilari
- Xiimiyaviy muvozanat
129. Massalar ta'siri qonuni
130. Kinetika muvozanati
131. qaytar reaktsiya
132. To'xti reaktsiya va teskari reaktsiya
133. Ximiyaviy muvozanat
134. Kimyoviy reaktsiyalarning izotermasining tenglamasi
135. Vant-Goff tenglamasi
136. Maksimal bajarilgan ish
137. Kimyoviy moyillik
138. Kimyoviy reaktsiyalarning izobara tenglamasi
139. Kimyoviy reaktsiyaning izoxora tenglamasi
140. Dissosiasiya bosimi
141. Parchalanish temperaturasi
142. Nernst teoremasi (Termodinamikaning III qonuni)
143. Absolyut nol'ga etishmaslik prinsipi
144. Plank posto'lati
145. Elektrolit eritalar
146. Gidratlar va sol'vatlar
147. Dissosiasiyaning termodinamik konstantasi
148. Izotonik koeffitsient

149. Osmotik bosim
150. Osmos xodisasi
151. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar
152. Ion atmosferasi
153. Eritgan elektrolitning kimyoviy potentsiali
154. Ion kuchi
155. Debay va Gyukkel' nazariyasi
156. Debay va Gyukkel'ning chegaralangan qonuni
157. Eruvchanlik ko'paytmasi
158. Suvning ionlar ko'paytmasi
159. Vodorod ko'rsatgichi va r_N
160. Ionlar xarakat tezligi
161. Tashish sonlari
162. Ionlarning absolyut tezligi
163. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi
164. Solishtirma elektro'tkazuvchanlik
165. Ekvivalent elektro'tkazuvchanlik
166. Cheksiz suyultirilganlikdagi ekvivalent elektro'tkazuvchanlik
167. Kol'raush qonuni
168. Relaksatsiya vaqti
169. Elektroforetik yoki katoforetik effektlar
170. Onzager tenglamasi
171. Ostval'dning suyultirish qonuni
172. Konduktometrik titrlash
Suyultirilgan eritmalar
173. Raul' qonuni
174. Eritmaning mo'zlash temperaturasining pasayishi
175. Krioskopiya doimiy son (krioskopik konstanta)
176. Ebo'lioskopik konstanta
177. qaynash temperaturasining molyar ko'tarilishi
178. Eritgan moddaning molekulyar o'irligini aniqlashning krioskopik usuli
179. Eritgan moddaning molekulyar o'irligini aniqlashning ebo'lioskopik usuli
Elektroddagi jarayonlar va elektr yurituvchi kuch
180. Elektrokimyoning kimyoviy manbai
181. Elektr yurituvchi kuchi
182. Elektrodlar
183. Elektrodlar potentsiali
184. Galvanik element
185. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi
186. qo'sh elektr qavat
187. Yakobi-Daniel' elementi
188. Kontakt potentsiali
189. Potensiallar ayrimasi
190. Galvanik elementda maksimal bajarilgan ish
191. Normal yoki standart elektr yurituvchi kuch

192. Normal yoki standart elektrod potentsiali
193. Kuchlanish qatori
194. I turdagi elektrodlar
195. II turdagi elektrodlar
196. Redoks-elektrodlar
197. Gaz elektrodlar
198. Solishtirish elektrodleri
199. Vodorod elektrodi
200. Kalomel' elektrodi
201. Shisha elektrodi
202. Kumush elektrodi
203. Kumush xlorid elektrodi
204. Xingidron elektrodi
205. Veston elementi
206. Kompensatsion metod
207. Konstantatsion elementlar
208. Diffuzion potentsial
209. To'z ko'prigi
210. Ion tashimasdan ishlaydigan elementlar
211. Kimyoviy elektrmanbaalari
212. Yonilgi elementlar
213. Potentsiometrik titrlash
214. Elektroliz
215. Anoddagi oksidlanish va katoddagi qaytarilish
216. qutblanish
217. Kimyoviy qutblanish
218. Konstantatsion qutblanish
219. Parchalanish potentsiali
220. O'takuchlanish
221. qo'rroshin va ishqorli akkumulyator
222. Supermikroelementlar
223. Elektrokimyoviy korroziya
224. Metallarni korroziyadan asrash
225. Metall qoplamalar
226. Anod qoplama
227. Katod qoplama
228. Ingibitorlar

Kinetika

229. Kimyoviy reaktsiyalar tezligi
230. O'rtacha tezlik
231. Kimyoviy reaktsiyalarning chin tezligi
232. Reaktsiya molekulyarligi
233. Bir molekulyar reaktsiya
234. Ikki molekulyar reaktsiya
235. Uch molekulyar reaktsiya

236. Reakstiya tartibi
237. Birinchi tartibli reakstiyalar
238. Ikkinchi tartibli reakstiyalar
239. Uchinchi tartibli reakstiyalar
240. Tezlik konstantasi
241. Yarim parchalanish davri
242. Parallel' reakstiyalar
243. Ketma-ket (konsektiv) reakstiyalar
244. Reakstiya tartibini aniqlash
245. Aktiv yo'nalishlar nazariyasi
246. Arrenius nazariyasi
247. Arrenius-Vant Goff qonuni
248. Extimollik faktor (sterik faktor)
249. Zanjir reakstiyalar mexanizmi
250. O'tar xolat mexanizmi
251. Tarmoqlangan zanjir reakstiyalar
252. Kataliz
253. Gomogen kataliz
254. Geterogen kataliz
255. Kislota-asos kataliz
256. Birlamchi to'z effekti
257. Ikqilamchi to'z effekti
258. Kataliz zaxari
259. qaytmas zaxarlanish
260. Promotorlar
261. Yoyuvchilar
262. Katalitorning eskirishi
263. Aktiv kompleks nazariyasi
264. Aktivlanish energiyasi
265. Teylorning energetik nazariyasi
266. Mul'tiplet nazariyasi
267. Aktiv ansambllar nazariyasi
268. atalizning radikal nazariyasi.

KURS BO'YICHA ADABIYOTLAR RO'YXATI

Asosiylari

1. X.R.Rustamov. Fizik-kimyo. Toshkent. "o'qituvchi". 1999y.
2. X.R.Rustamov. Fizik ximya. Toshkent. "O'qituvchi". 1983y
3. Fizik kimyodan amaliy mashrulotlar. K. Mishchenko, A.Gavdalova, A.Ponamoreva taxriri ostida. Toshkent. "O'zbekiston" 1998y.(Ruschadan tarjima).

Qo'shimcha;

V.A. Kireev. Kurs fizicheskoy ximii. M.Ximiya 1975.

1. P.Etkins. Poryadok i bezporyadok v prirode. M. Mir. 1987g.

MUNDARIJA.

1. Qiskacha anotastiya.....	5
2. Kirish	6
3. ASOSIY NAZARIY MATERIALLAR. I-QISM. FIZIK KIMYo.....	7
Ma'ruza №1 KIRISH. REYTING TIZIMI. FIZIK KIMYo FANI.....	8
Ma'ruza №2 KIMYoVIY TERMODINAMIKA. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMOXIMIYA. GESS VA KIRXGOFF QONUNLARI.....	14
Ma'ruza №3 TERMODINAMIKANING 2 –QONUNI. ENTROPIYA.....	26
Ma'ruza №4 TERMODINAMIK POTENCIALLAR. GIBBS–GELMGOLLQ TENGLAMASI.....	38
Ma'ruza №5 KIMYoVIY POTENCIAL. ENTROPIYANI STATISTIK TABIATI. BOLLQMAN TENGLAMASI.....	46
Ma'ruza №6 KIMYoVIY MUVOZANAT. MUVOZANAT KONSTANTA IFODALARI. IZOTERMA, IZOBARA TENGLAMALARI.....	54
Ma'ruza №7 KIMYoVIY REAKLIYALAR MUVOZANAT KONSTANTASINI XISOBLASH. TERMODINAMIKANING 3-	

	QONUNI.....	63
Ma'ruza №8	ERITMALAR TERMODINAMIKASI. PARÇIAL MOL KATTALIKLAR. KRIOSKOPIYa VA EBULIOSKOPIYa.....	70
Ma'ruza №9	FAZALARARO MUVOZANAT. TUSHUNCHALAR. MUVOZANATNING UMUMIY SHARTI. FAZALAR QOIDASI. BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR. KLAUZIUS-KLAYPERON TENGLAMASI.....	79
Ma'ruza №10	ERUVCHANLIK MUAMMOLARI: GAZLARNING SUYUQLIKDA, QATTIQ MODDALARNI SUYUQLIKDA ERISHI.....	86
Ma'ruza №11	BINAR SUYUQLIK SISTEMALAR. KONOVALOV VA VREVSKIY QONUNLARI. SUYUQLIKLARNI XAYDASH.....	91
Ma'ruza №12	AZEOTROP ARALASHMALAR VA ULARNI AJRATISH. SUYUQLIKNING O'ZARO ERISHI.....	98
Ma'ruza №13	IKKI KOMPONENTLI QATTIQ SISTEMALAR.....	103
Ma'ruza №14	IZOMORF QATTIQ SISTEMALAR.....	111
Ma'ruza №15	UCH KOMPONENTLI SISTEMALAR.....	117
Ma'ruza №16	UCH KOMPONENTLI SISTEMALARDA XAJMIY DIAGRAMMA.	122
Ma'ruza №17	IKKI BIR XIL IONLI TUZLARNING SUYUQLIKDA ERISHI, DIAGRAMMALARI.....	125

Ma'ruza №18	UMUMLASHIRUVCHI MA'RUZA.....	129
Ma'ruza №19	ELEKTROKIMYO. ELEKTROLIT ERITMALAR. ELEKTROLITIK DISSOLVILANISH. IONLARARO MUVOZANAT.....	132
Ma'ruza №20	ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK. TURLARI, IONLARNING XARAKATCHANLIGI.....	141
Ma'ruza №21	KUCHLI ELEKTROLITLARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI. KONDUKTOMETRIK TITRLASH....	147
Ma'ruza №22	ELEKTROD JARAYONLARI. ELEKTROD POTEQIALLARINI XOSIL BO'LISHI. ELEKTROD TURLARI.	154
Ma'ruza №23	KIMYOVIY VA KONCENTRATSION GALVANIK ELEMENTLAR. POTENCIOMETRIYA.	161
Ma'ruza №24	ELEKTROLIZ.....	167
Ma'ruza №25	KIMYOVIY KINETIKA. REAKCIYA TEZLIGI REAKCIYALARNI KINETIK SINFLANISHI.....	173
Ma'ruza №26	REAKCIYA TARTIBI. KINETIK NAZARIYALAR.....	184
Ma'ruza №27	KATALIZ. TURLARI. UMUMIY TAMOYILLAR. KATTALITIK. REAKCIYA MEKANIZMLARI. FERMENTATIV KATALIZ.....	192
	FIZIK KIMYO FANI SO'Z VA IBORALARI.....	199
	KURS BO'YICHA ADABIYOTLAR RO'YXATI.....	205

