

***O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM
VAZIRLIGI***

NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI

TABIIY FANLAR FAKULTETI

KIMYO YO'NALISHI

1-BOSQICH 101-GURUH TALABASI

TOHIROV DONIYORNING

NOORGANIK KIMYO FANIDAN

KIMYOVIY KINETIKA VA TERMODINAMIKA ASOSLARI

mavzusidagi

Referati

O'QITUVCHI: kat.o'qit. Xolmatov. D

TALABA: Tohirov. D

NAMANGAN – 2015

KIMYOVIY KINETIKA VA TERMODINAMIKA ASOSLARI

R E J A :

1. Kimyoviy reaksiya tezligi va ta'sir etuvchi faktorlar

2. Katalizatorlar

3. Kimyoviy muvozanat va ta'sir etuvchi faktorlar.

4. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti.

5. Gess qonuni.

6. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va entropiya.

7. Kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishi.

Kimyoviy reaksiyalar tezligi xaqidagi va bu tezlikka turli faktorlarning ta'sirini tekshiradigan ta'limotga kimyoviy kinetika deyiladi. Kimyoviy kinetikaning asosiy maqsadi, kimyoviy jarayonda yuqori reaksiya tezligini va maksimal miqdorda kerakli maxsulotni olishni boshqarishdan iboratdir.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar (yoki ulardan biri) konsentrasiyalarining vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanadi. Masalan, $\Delta\tau=\tau_2-\tau_1$ vaqt birligida reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan bittasining konsentrasiyasi $\Delta C=C_2-C_1$ kamaysa, u xolda kimyoviy reaksiyaning o'rtacha tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Konsentrasiya deganda biz xajm birligida bo'lgan modda miqdorini tushunmog'imiz kerak. Masalan, 100 l biror gazga 2 g molekula CO_2 aralashgan bo'lsa, bu xolda CO_2 ning konsentrasiyasi 0.002 mol/l bo'ladi. Shunday qilib, kimyoviy reaksiya tezligini o'lchashda moddalar konsentrasiyasini molG'l xisobida, vaqt birligi esa sekund, minut, soat, sutkalar xisobida olinadi. Reaksiya tezligini topishda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning yoki reaksiya maxsulotlarining konsentrasiyalari o'zgarishini bilishning farqi yo'q. Qaysi moddani miqdorini o'lchash qulay bo'lsa, reaksiya tezligi o'sha modda konsentrasiyasi o'zgarishi bilan o'lchanadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentrasiyalari reaksiya davom etgan sari kamayadi; maxsulotlarniki, aksincha ortib boradi. Ko'pincha, dastlabki moddalar konsentrasiyalari kamayishidan foydalaniladi. Masalan; agar reaksiyaning tezligi minutiga 0.3 mol/l bo'lsa, 1 l dagi dastlabki moddaning konsentrasiyasi har minutiga 0.3 mol kamayadi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddaning tabiatiga, dastlabki moddalarning konsentrasiyalariga, temperaturasiga, bosimiga, katalizatorning ishtirok etish va etmasligiga, moddalar sirtining katta-kichikligiga, erituvchi tabiatiga, yorug'lik ta'siriga va boshqa faktorlarga bog'liq.

Reaksiya tezligiga reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentrasiyalari katta ta'sir ko'rsatadi. Gomogen (bir jinsli) sistemalar qatoriga masalan, gazlar aralashmasi, tuz yoki qand eritmasi (umuman eritmalar) kiradi. Fizikaviy yoki kimyoviy xossalari jixatidan o'zaro farq qiladigan va bir-biridan chegara sirtlar bilan ajralgan ikki yoki bir necha qismlardan tuzilgan sistema geterogen (ko'p jinsli) sistema deb ataladi. Masalan, suv bilan muz o'zaro aralashib ketmaydigan ikki suyuqlik (bir idishdagi simob va suv) va qattiq jismlarning aralashmalari geterogen sistemalaridir. Getegeron sistemalarning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajralgan gomogen qismi faza deb ataladi. Demak, gomogen sistema bir fazadan, geterogen sistema esa bir necha fazadan iborat ekan.

Reaksiya tezligiga konsentrasiya ta'sir etishining sababi shundaki, moddalar orasida o'zaro ta'sir bo'lishi uchun reaksiyaga kirushuvchi moddalarning zarrachalari bir-biri bilan to'qnashadi. Lekin to'qnashishlarning hammasi ham kimyoviy reaksiyaga olib kelavermaydi. Barcha to'qnashishlarning oz qismigina reaksiyaga olib keladi. Vaqt birligi ichida yuz beradigan to'qnashishlarning soni o'zaro to'qnashayotgan zarachalarning konsentrasiyalariga proporsional bo'ladi. Bu son qanchalik katta bo'lsa, moddalar orasidagi o'zaro ta'sir shunchalik kuchli bo'ladi. Ya'ni kimyoviy reaksiya shunchalik tez boradi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentrasiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsionaldir. Kimyo uchun nixoyatda muxim bo'lgan bu qoida 1867 yilda Norvegiyalik ikkita olim Guldberg ham Vaage tomonidan taklif etilgan bo'lib, massalar ta'siri qonuni deyiladi. Bu qono'nga muvofiq $A+B = C$ reaksiyasi uchun $V=K.[A][B]$ bo'ladi. Bu yerda V- reaksiyaning tezligi (ko'zatilgan tezlik), [A] va [B] reaksiyaga kirishayotgan A va B moddalarning mol/l bilan ifodalangan konsentrasiyasi, K tezlik konstantasi. Agar $A=V=1$ bo'lsa, $V=K$ bo'ladi. Demak, K- reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentrasiyalari birga teng bo'lgandagi tezlik, ya'ni solishtirma tezlikdir. K ning qiymati reagentlarning, ya'ni reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiatiga, temperaturaga va katalizatorga bog'liq bo'lib, konsentrasiyaga bog'liq emas. Reaksiyaning tezliklari K ning qiymati bilan taqqoslanadi.

Agar reagentlarning stexiometrik koeffitsiyentlari birdan boshqa bo'lsa, masalan:



uchun massalar ta'siri qonunining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$V = K[A]^a [B]^b$ Massalar ta'siri qonunidan foydalanib, konsentrasiyaning o'zgarishi bilan tezlikni o'zgarishini xisoblab topish mumkin. Misol: $2NO + O_2 = 2NO_2$ reaksiyada aralashmaning xajmi ikki marta kamaytirildi; tezlik qanday o'zgaradi?

Yechish: xajmning o'zgarishidan oldin, NO va O_2 ning konsentrasiyalari a va b ga teng bo'lsin. Bu xolda: $V = K[NO]^2 [O_2]$ yoki $V = Ka^2 b$ bo'ladi. Xajmning ikki marta kamayishi natijasida konsentrasiya ikki marta oshadi; endi [NO] o'rniga $2[NO]$ va $[O_2]$ o'rniga $2[O_2]$ olish kerak;

$$V = K(2a)^2 (2b) = 8Ka^2 b$$

demak, tezlik 8 marta oshadi.

Atom va molekular g'alayonlangan xolatga o'tganida, ularning reaksiyaga kirishish kobilyati kuchayadi. Zarrachalarni g'alayonlashtirish uchun, masalan, temperaturani oshirish, bosimni ko'paytirish, reaksiyaga kirishayotgan moddalarga rentgen nurlari, ultrabinafsha nurlari, gamma nurlar ta'sir ettirish kerak bo'ladi.

Temperatura har $10^\circ C$ ga oshganda reaksiyaning tezligi 2-4 marta oshishini



dastlab, Vant-Goff tajriba asosida ta'rifladi. Faraz kilaylik, biror reaksiyaning tezligi har $10^\circ C$ da 2 marta yoki 100% ortsin. Agar $0^\circ C$ da reaksiya tezligi 1 ga teng bo'lsa $10^\circ C$ da 2 ga, $20^\circ C$ da 4 ga, $30^\circ C$ da 8 ga, $40^\circ C$ da 16 ga $50^\circ C$ da 32 ga, $60^\circ C$ da 64 ga, $70^\circ C$ da 128 ga, $80^\circ C$ da 256 ga, $90^\circ C$ da 512 ga, $100^\circ C$ da 1024 ga teng bo'ladi. Demak, temperatura

arifmetik progressiya bilan ortib borsa, reaksiya tezligi geometrik progressiya bilan ortadi. Temperatura $100^\circ C$ ga ortganda reaksiya tezligi 1000 marta ortadi. Agar $0^\circ S$ dagi tezlikni V_0 bilan, t° dagi tezlikni V_t bilan belgilasak, reaksiya tezliginig temperatura bilan o'zgarishi

$$\nu t_2 = \nu t_1, \gamma \frac{t_2 - t_1}{10}$$

Tenglama bilan ifodalanadi; bu yerda γ - temperatura 10°S ga ko'tarilganda reaksiya tezligini necha marta ortishini ko'rsatuvchi son, reaksiyaning temperatura koeffitsiyenti deb ataladi. Reaksiya tezligiga temperatura ta'sir etishini ko'rsatish uchun natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan sulfat kislota eritmalari orasida boradigan reaksiyani:



20° va 30°C larda o'tkaziladi. Reaksiyada S cho'kmasi xosil bo'lishi sababli eritma loyqalanadi. 30°C da reaksiya 20°C dagiga qaraganda qariyb 2 marta kam vaqt ichida tugaydi.

Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun zarrachalar o'zaro to'qnashishi kerak. Molekulyar kinetik nazariyaga muvofiq, molekulalar orasida bo'ladigan to'qnashishlar soni absolyut temperaturaning kvadrat ildiziga to'g'ri proporsionaldir; shuning uchun 10°C da boradigan reaksiyani 20°C da o'tkazilsa tezlik taxminan 2% ortishi kerak edi. Ammo reaksiya tezligi temperaturaning ko'tarilishi bilan juda tez ortadi; temperatura 10°C ko'tarilganda tezlik 100-200 % ga ortadi. Undan tashqari ba'zi moddalar odatdagi temperaturada uzoq vaqt aralash xolda bo'lsa ham, ular orasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lmaydi. Lekin aralashma qizdirilsa reaksiya ancha tez boradi. Bunda turli reaksiyalarning tezligi turlicha bo'ladi. Agar molekulalar orasida bo'ladigan har qaysi to'qnashish natijasida kimyoviy reaksiya borsa, barcha reaksiyalar ham tez sodir bo'lishi kerak edi. Bo'larning hammasi e'tiborga olinib, massalar ta'siri qonuniga qo'shimcha sifatida, aktivlanish nazariyasi deb ataladigan nazariya kiritildi. U nazariyaga binoan, molekulalar orasidagi bo'ladigan to'qnashuvlar natijasida kimyoviy reaksiya vujudga kelavermaydi, faqat ortiqcha energiyaga ega bo'lgan aktiv molekulalar orasidagi to'qnashuvlar reaksiyani vujudga keltiradi. Bu nazariyani D.V.Alekseyev, S.Arrenius va boshqa olimlar rivojlantirgan.

Demak, har qaysi to'qnashuv natijasida reaksiya bormaydi, faqat aktiv molekulalar orasida to'qnashuvlar natijasida reaksiya boradi. Chunki, ikki zarracha o'zaro to'qnashganda kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun bu zarrachalar orasidagi masofa elektronlar bulutlar bir-birini qoplaydigan darajada kichik bo'lishi kerak. Shu vaqtdagina elektronlarning bir-moddadan ikkinchi modaga o'tishi, yoki qayta gruppalanishi va natijada yangi moddalar xosil bo'lishi mumkin. Lekin zarrachalar bir-biriga bu qadar yaqin masofaga kelishiga ikki zarrachadagi elektron qavatlarning o'zaro qarshilik kuchlari xalaqit beradi. Bu qarshilik kuchlarini katta energiyaga ega bo'lgan aktiv zarrachalar yenga oladi. Aktivmas zarrachalarni aktiv xolatga o'tkazish uchun energiya talab qilinadi. Aktivmas zarrachalarni aktiv xolatga o'tkazish uchun, ularga berilishi zarur bo'lgan qo'shimcha energiya ayni reaksiyaning aktivlanish energiyasi deyiladi. Aktivlanish energiyasi kkal/G/mol xisobida ifodalanadi. Uning son qiymati aktiv molekulalarning o'rtacha energiyalari bilan dastlabki moddalarning o'rtacha energiya qiymatlari orasidagi ayirmaga teng.

Masalan, $H_2 + J_2 = 2HJ$ reaksiyaning aktivlanish energiyasi 40.0 kkal/mol ga tengdir. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi qanchalik katta bo'lsa, reaksiya shuncha sekin boradi.

Aktivlanish energiyasi reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning tabiatiga bog'liq:

a) Agar reaksiyada ishtirok etayotgan ikki modda ham molekulalardan tashkil topgan bo'lsa, bunday reaksiya uchun aktivlanish energiyasi 20-60 kkal/mol chamasida bo'ladi;

b) Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalarning ikkalasi qarama-qarshi zaryadli ionlar bo'lsa aktivlanish energiyasi 0-18 kkal/mol bo'ladi;

v) Erkin radikallar ishtirokida boradigan reaksiyalarda aktivlanish energiyasi 0-9 kkal/mol chamasi bo'ladi.

Reaksiya tezligini o'zgartiradigan lekin reaksiya natijasida kimyoviy jixatdan o'zgarmaydigan modda katalizator deb, katalizator ishtirokida reaksiya tezligining o'zgarishi esa kataliz deyiladi. Kataliz gomogen va geterogan bo'lishi mumkin.

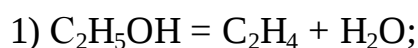
Reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir xil fazada (gaz xolida yoki eritmada) bo'lsa gomogen kataliz deyiladi. Masalan, nitroza metodining kamera prosessi va minora prosesslari usuli bilan sulfat kislota olishda sulfit anhidrid - SO_2 xavo kislorodi bilan reaksiyaga kirishib, sulfat anhidrid SO_3 xosil qiladi. Bu reaksiyada azot (II)-oksid NO katalizatorlik vazifasini o'taydi.

Ushbu reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar ham gaz xolatida bo'lib, bir fazani tashkil etadi. Gomogen katalizda katalizatorning ta'siri oraliq maxsulotlar xosil bo'lishi xaqidagi nazariya bilan tushuntiriladi, ya'ni katalizator avvalo reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning birontasi bilan reaksiyaga kirishib, mustaxkam bo'lmagan oraliq maxsulot xosil qiladi. So'ngra oraliq maxsulot reaksiya uchun olingan ikkinchi modda bilan aktiv reaksiyaga kirishib, natijada katalizator qaytarilib – erkin xolda ajralib chiqadi.



asliga qaytishi

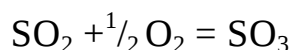
Katalizatorlar ko'pincha tanlab ta'sir etadi, ya'ni bir reaksiya uchun katalizator vazifasini o'taydigan modda, boshqa reaksiya uchun katalizator bo'la olmasligi mumkin. Yana shuni aytib o'tish kerakki, ishlatilayotgan katalizator turiga qarab reaksiya maxsulotlari har xil bo'lishi mumkin. Masalan, etil spirtidan Al_2O_3 va Cu katalizatorlar ishtirokida etilen va asetaldegid olish mumkin:



1.2 reaksiyalardan ko'rinadiki, Al_2O_3 katalizatorlari ishtirokida etilen va suv, Cu katalizatori ishtirokida esa asetaldegid hamda erkin xolda H_2 ajralib chiqadi.

Geterogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bir fazada, katalizator esa boshqa fazada bo'ladi. Masalan, kontakt usuli bilan sulfat kislota olishda sulfat

angidrid platina katalizatori) yoki vanadiy (V) oksidi) ishtirokida qattiq faza yuzasida O_2 bilan birikib sulfat angidridga aylanadi:



Geterogen nazariyasiga ko'ra katalizator yuzasida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentrasiyasi ortib, molekullarning o'zaro to'qnashuv sonini oshiradi.

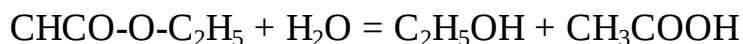
Suyuq va qattiq modda yuzasiga boshqa moddalarning yutilishi adsorbsiya deyiladi. Adsorbsiya xodisasi sirt yuzada bo'lganligi uchun sirt yuzasi katta bo'lgan qattiq modda yaxshi adsorbent xisoblanadi. Adsorbsiya modda yuzasini hamma joyida emas, balki ayrim nuqtalarida boradi. Adsorbsiya boradigan bunday nuqtalar aktiv markazlar deyiladi. Aktiv markazlar umumiy yqzaning juda kichik qismini tashkil etadi.

Katalizator sirtiga shimilib, uning aktivligini pasaytiruvchi moddalar katalitik zaxarlar deyiladi. Qattiq katalizatorlar oson zaxarlanadi. Masalan, sanoatda juda ko'p ishlatiladigan platinali katalizatorlarga mishyak va selen qoldiqlari kuchli zaxar sifatida ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun kontakt usulida H_2SO_4 olishda SO_2 va O_2 gazlar As va Se qoldiqlaridan yaxshilab tozalanadi.

Kimyoviy reaksiya tezligini oshiruvchi katalizatorlar (musbat)dan tashqari reaksiya tezligini kamaytiruvchi (manfiy) katalizatorlar ham bor, ular ingibitorlar deyiladi. Ingibitorlar sifatida xinon, gidroxinon va qo'rg'oshin tetraetil va boshqa moddalar ishlatiladi. Ular asosan metallar korroziyasini, oziq-ovqat maxsulotlarining (konserva xilidagi) bo'zilishini, kauchukning oksidlanishini sekinlashtiradi va boshqa prosesslarda keng qo'llaniladi. Katalizatorlik xususiyati bo'lmasa ham, ammo o'z ishtiroki bilan katalizatorning aktivligini oshiruvchi moddalar promotorlar deyiladi. Masalan, Fe katalizatoriga ishqoriy va alyuminiy metallarining oksidlarini qo'shish bilan katalizatorning rolini kuchaytirish mumkin.

Ba'zi reaksiyalar avval sekin borsada, keyin tezlashadi. Bunday reaksiyada xosil bo'lgan maxsulotlarning biri katalizator rolini o'ynaydi, natijada reaksiya tezligi ortadi. Bu xodisa avtokataliz deb ataladi. Masalan, murakkab efirning gidrolizlanish prosessida sirka kislotasining dissosilanishidan xosil bo'lgan

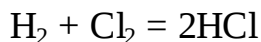
vodorod ioni butun prosessga katalitik ta'sir etadi va natijada gidroliz reaksiyasi tezlashadi.



Suv, Pt, Ni va boshqa katalizatorlar kimyoviy reaksiyalarda juda ko'p q'o'llaniladi. Kislotalarning katalitik ta'sir etish xodisasi rus olimi Kirxgof tomonidan 1811 yilda kashf qilingan. Hozirgi vaqtda kataliz soxasi keng rivojlanishi kimyo fanining asosiy bo'limlaridan birini tashkil etadi. Kataliz xodisasini rivojlantirishda D.I.Mendeleyev, N.D.Zelinskiy, A.A.Balandik va boshqalar katta xissa qo'shdilar.

Zanjir reaksiyalar: 1). Aktiv markazlar (zanjirlar)ning xosil bo'lishi. 2). Reaksiya davomida zanjirlarning o'sishi. 3). Zanjirlarning uzilishi kabi prosesslarni o'z ichiga oladi. Aktiv markazlarning juftlashmagan elektronga ega bo'lgan elementlarning atomlari, jumladan H', Cl', :O:, OH' kabi radikallar xosil qiladi.

Zanjir reaksiyaga HCl ning xosil bo'lish mexanizmi yaqqol misol bo'la oladi. Reaksiya yorug'lik ta'sirida nixoyatda tez ketadi:

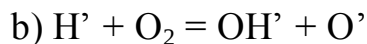
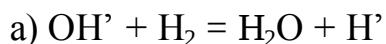


Energiya kvanti h ν ning Cl₂ ga yutilishi natijasida g'alayonlangan Cl atomi radikal xosil bo'ladi. Fotokimyoviy dissosilanish yordamida Cl₂+h ν =2Cl (aktiv markaz xosil bo'ladi)ga aylanadi. Xosil bo'lgan Cl radikali H₂ molekulasi bilan oson reaksiyaga kirishadi:

Cl' +H₂=HCl + H' (zanjirning o'sishi). H o'z navbatida Cl₂ molekulasi bilan oson reaksiyaga kirishib H' + Cl₂ = HCl + Cl' (zanjirning o'sishi) ni xosil qiladi. Agar H+Cl= HCl sodir bo'lsa zanjirda uziladi. Bu tarmoqlanmagan zanjir reaksiya shu tarzda davom etadi va ularning soni 100000 gacha yetishi mumkin. Reaksiya reaktorning devorlariga erkin atomlar borib urilguncha davom etadi. Akademik N.N.Semyonov bu sohadagi ishlari uchun Nobel mokofotiga sazovor bo'lgan.

Tarmoqlangan zanjirli reaksiyalarda bitta aktiv zarracha bir necha aktiv zarachalarni xosil qiladi. Bu nazariya akademik N.N.Semyonov tomonidan

yaratilgan. Masalan, O_2 N_2 bilan reaksiyaga kirishganda g'alayonlangan vodorod molekulasi kislorodga ta'sir etadi va quyidagi $H_2 + O_2 = OH' + OH'$ reaksiya sodir bo'ladi. Shundan so'ng zanjirning tarmoqlanishi boshlanadi:



Oxirgi ikki (b,c) reaksiya shuni ko'rsatadiki, bitta erkin radikal bir necha radikal xosil qiladi. O'z navbatida bu radikallarning har biri zanjirning zvenosini davom ettirishi mumkin. Zanjir o'sishiga sharoit yaratilganda, zanjirning tarmoqlanishi shunday tez boradiki, masalan, yopiq xajmda H_2 bilan O_2 yoki xavo aralashmalarida reaksiya portlash bilan borib, sekundning mingdan bir ulushida tamom bo'ladi.

Elektromagnit nurlanish spektrining ko'zga ko'rinadigan soxalaridagi nurlanish energiyasi ta'sirida boradigan reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar deyiladi. Masalan, vodorod va fluor gazlarning aralashmasi yorug'likda portlab ketadi. Fotografiyada keng qo'llaniladigan kumush bromid yorug'likda parchalanib, kumush metali ajralib chiqadi. Ko'pgina bo'yoqlarning rangi quyosh nuri ta'sirida xiralashadi va xokazo.

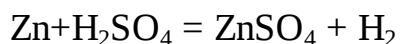
Rentgen nurlanish - ultrabinafsha nurning kvantiga nisbatan katta energiyaga ega bo'lgan fotonlarga ega. Rentgen nurlari bilan nurlanish atomni g'alayonlantiribgina qolmay, atomdan elektronning ajralishini yuzaga chiqarib, ionlanishiga olib keladi. Gamma nurlar juda qisqa to'lqin uzunlikka ega bo'lgan elektromagnit nurlanish xisoblanadi. U atom yadrosining radiaktiv yemirilishidan xosil bo'ladi. Bundan tashqari ikki elementar zarracha -elektron va pozitronlarning birikishi natijasida ham xosil bo'ladi: $e^- + e^+ = 2\phi$. Bu xodisa anigilyasiya xodisasi deyiladi. Gamma nurlanish katta energiyaga ega bo'lib, moddada yadro o'zgarishlarigacha olib keladi.

Barcha kimyoviy reaksiyalarni umuman ikki turga bo'lish mumkin:

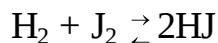
1) Bir yo'nalishda boradigan qaytmas reaksiyalar

2) Qaytar reaksiyalar.

Qaytmas reaksiyalarda odatda tenglik ishorasi qo'yiladi. masalan:



Qaytar reaksiyalarda, tenglik ishorasi o'rniga bir-biriga qarama-qarshi strelkalar qo'yiladi. Masalan:



Chapdan o'ngga boradigan reaksiyani to'g'ri reaksiya va o'ngdan chapga boradigan reaksiyani teskari reaksiya deyiladi. Massalar ta'sir qonuniga muvofiq HJ moddasi uchun muvozanat xolatida to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari quyidagicha yoziladi:

$$V_1 = K_1[\text{H}_2][\text{J}_2] \text{ to'g'ri reaksiya tezligi}$$

$$V_2 = K_2[\text{HJ}]^2 \text{ teskari reaksiya tezligi}$$

Bu yerda: K_1 - to'g'ri reaksiya tezlik konstantasi

K_2 - teskari reaksiya tezlik konstantasi

Reaksiyaning boshlanish davridagi tezligi, reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar konsentrasiyalari ko'paytmasi bilan aniqlanadi, bunda to'g'ri reaksiyaning tezligi maksimal qiymatga ega bo'ladi. Teskari reaksiya tezligi esa 0 ga teng bo'ladi. To'g'ri reaksiya tezligi vaqt o'tishi bilan kamayadi, chunki H_2 va J_2 konsentrasiyalari kamayib boradi va HJ maxsulotning konsentrasiyasi ortib boradi, shuning uchun teskari reaksiya tezligi ham ortadi. Nixoyat, shunday bir payt keladiki, bunda $V_1=V_2$ bo'ladi va sistemada kimyoviy muvozanat qaror topadi. Demak, vaqt birligida xosil bo'layotgan va parchalanayotgan HJ molekulalarining soni bir biriga teng bo'ladi:

$$V_1=V_2 \text{ yoki } K_1[\text{H}_2][\text{J}_2]=K_2[\text{HJ}]^2 \text{ yoki } \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2][\text{J}_2]}$$

K_1 va K_2 o'zgarmas qiymatlar bo'lgani uchun ularning nisbatlari ham o'zgarmas qiymatdir, ya'ni:

$$K = \frac{K_1}{K_2}; \quad K = \frac{[H]^2}{[H_2][I_2]}$$

bu yerda, K - kimyoviy muvozanat konstantasi deyiladi. Umumiy xolda qaytar reaksiya $aA+bB=cC+dD$ uchun muvozanat konstantasi quyidagicha

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

Agar kimyoviy muvozanatda turgan sistemaga, reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan birortasini qo'shsak, to'g'ri va teskari reaksiya tezliklari o'zgaradi, vaqt o'tishi bilan asta-sekin yana muvozanat qaror topadi. Yangi muvozanat xolatda reaksiyada ishtirok etayotgan hamma moddalarning konsentrsiyalari dastlabki konsentrsiyalardan farq qiladi, lekin muvozanat konstanta o'zgarmay qoladi.

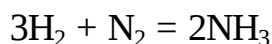
Reaksiya muxiti o'zgartirilmasa, muvozanat xolat o'zgarmaydi. Kimyoviy muvozanatga quyidagi parametrlar ta'sir etadi.

1) Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentrsiyasi. 2) temperatura. 3) bosim (gazsimon moddalar bo'lsa). (Katalizator esa faqat reaksiya tezligini o'zgartiradi). Ushbu parametrlarning birortasini o'zgarishi kimyoviy muvozanatni siljishiga olib keladi. Tashqi faktorlar (bosim, temperatura, moddalar konsentrsiyasi) dan birortasini o'zgarishi natijasida muvozanatni qaysi tomonga siljishini Le-Shatelye prinsipi (1884 y) quyidagicha ifodalaydi; kimyoviy muvozanatda turgan sistemaning biron parametri o'zgarsa, kimyoviy muvozanat shu o'zgargan parametrga qarama-qarshi tomonga siljiydi.

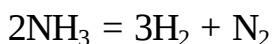
Reaksiyaga ta'sir etuvchi faktorlarni ko'rib chiqaylik.

1. Konsentrsiyaning ta'siri. Muvozanatda turgan sistemadagi biron moddaning konsentrsiyasi oshirilsa, kimyoviy modda shu modda sarf bo'lishi

tomonga siljiydi. Masalan, NH_3 ni sintez qilishda H_2 yoki N_2 konsentrasiyalari oshirilsa kimyoviy muvozanat NH_3 xosil bo'lishi tomonga siljiydi, ya'ni to'g'ri reaksiya kuchayadi:



Agar NH_3 ning konsentrasiyasini oshirsak, muvozanat H_2 va N_2 konsentrasiyalari ortadigan tomonga siljiydi:

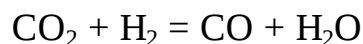


Demak, muvozanat xolatni ushbu $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ tenglama shaklida yozish mumkin.

2. Temperaturaning ta'siri. Muvozanatdagi sistemaning temperaturasi oshirilsa, muvozanat endotermik reaksiya tomonga ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiya tomonga siljiydi. Masalan, yuqori temperaturada (1000°) H_2 va O_2 dan H_2O xosil bo'lish reaksiyasida $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + Q$ temperaturani 2000° gacha oshirsak, muvozanat suvning parchalanish reaksiyasi tomoniga siljiydi, chunki bu reaksiya issiqlik yutilishi bilan (endotermik) boradi.

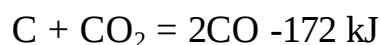
3. Bosimning ta'siri. Muvozanatdagi sistemaning bosimi oshirilsa, muvozanat xajm kamayadigan ya'ni molekullar kam xosil bo'ladigan reaksiya tomonga siljiydi. Masalan, ammiak siyetazi reaksiyasida ishtirok etayotgan gazlar nisbati 1:3:2 dan iborat yoki $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ ya'ni 4 xajm dastlabki gazlardan ikki xajm maxsulot xosil bo'ladi. Binobarin, bosim oshirilganda muvozanat NH_3 xosil bo'lish reaksiyasi tomonga siljiydi.

Agar tenglamaning chap va o'ng tomonidagi molekullar soni teng bo'lsa bosimning o'zgarishi kimyoviy muvozanatga ta'sir etmaydi. Masalan:



reaksiyasining muvozanati bosim o'zgarganida o'zgarmay qoladi.

Le-Shatelye prinsipi gomogen sistemalargagina qo'llanib qolmay, geterogen sistema uchun ham tadbiiq qilinadi. Masalan, SO_2 ning qaytarilish reaksiyasi:



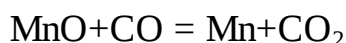
Keltirilgan kimyoviy sistemada qattiq (uglerod) va gaz (CO va CO_2) fazalar aralashmasi ishtirok etyapti. Demak sistema geterogen. Le-Shatelye prinsipiga

ko'ra: a) temperaturaning ko'tarilishi muvozanatni CO ortishi tomonga siljitadi, chunki CO₂ qaytarilishi ekzotermik prosessdir. b) temperaturani pasaytirsak, muvozanat chap tomonga siljiydi; v) bosimni oshirish muvozanatni xajm kamayadigan reaksiya ya'ni CO₂ xosil bo'lishi tomonga siljitadi, chunki chap tomonda gazsimon moddadan bir molekula, o'ng tomonda esa CO molekulasi ikki molekula mavjuddir. Bu reaksiya muvozanatining matematik ifodasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

ya'ni muvozanat faqat gazsimon moddalarning nisbatlariga (konsentrasiyalariga) bog'liq.

Geterogen sistemada gazsimon moddalarning molekular soni o'zgarmasa bosim reaksiya muvozanatiga ta'sir etmaydi. Masalan,



ning muvozanati bosim o'zgarishi bilan o'zgarmaydi.

Yuqori (1000°C, 10000°C) temperaturalarda kimyoviy reaksiya tezligi shunchalik katta bo'ladiki, amalda ularni aniqlab bo'lmaydi. Bunda moddalar dissosilanishini kuchayishidan tashqari, juda murakkab moddalar xosil bo'ladi va ularning konsentrasiyasi temperatura ko'tarilishi bilan ortadi. Masalan, V₂O₅ bug'larida V₄O₁₀, V₄O₈, V₄O₁₂ kabi moddalar xosil bo'ladi.

Temperatura qancha yuqori bo'lsa elementlar shuncha o'ziga xos bo'lmagan oksidlanish darajalarini namoyon etadi. Bunga sabab yuqori temperaturadagi bug'lar xosil bo'lishida to'yinmagan valentli radikallarning ishtirok etishidir. Masalan, suv bug'ida 2000°C da H₂, O₂, OH[·], H⁺ va O²⁻ bundan yuqori temperaturada esa, ionlanish maxsulotlari OH[·], H⁺ va O²⁻ lar bo'ladi.

Bosimni oshirish gazlarning dissosilanish darajasini kamaytiradi. Masalan, 300000 atmosfera bosimda vodorod metall strukturasi ega bo'ladi.

KIMYOVIIY JARAYONLAR ENERGETIKASI.

Kimyoviy reaksiyalar ko'pincha issiqlik va boshqa energiya turlarini yutish va chiqarish bilan sodir bo'ladi. Agar reaksiya o'zgarmas bosimda olib borilsa, ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik – reaksiyaning o'zgarmas bosimdagi issislik effekti deb ataladi va Q_p bilan belgilanadi. Reaksiya o'zgarmas hajmda olib borilganda esa, uning issislik effekti Q_v bilan belgilanadi va u reaksiyaning o'zgarmas hajmdagi issislik effekti deb yuritiladi. Kimyoviy reaksiyalarning energetik effektlarini o'rganuvchi soha termokimyo deb ataladi. Amalda reaksiyalarning issiqlik effekti kalorimetr yordamida aniqlanadi.

Issiqlik chiqishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar ekzotermik, issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalar esa endotermik reaksiyalar deb ataladi.

Issiqlik miqdorining o'lchov birligi Joul (J) va kiloJoul (kJ).

Reaksiyaning o'zgarmas bosim (Q_p) va o'zgarmas hajm (Q_v) dagi issiqlik effekti tushunchalarini to'la tushunish uchun termodinamikaning birinchi qonunidan foydalanamiz. Bu qonunga muvofiq, har bir sistema o'zining ichki energiyasi U ga ega bo'lib, uning o'zgarishi sistemaga berilgan issiqlik Q va sistema bajargan ish A qiymatiga bog'liq:

$$\Delta U = Q - A \text{ yoki } Q = \Delta U + A \quad (1)$$

Termodinamikaning birinchi qonuni quyidagicha ta'riflanadi:

Sistemaga berilgan issiqlik miqdori uning ichki energiyasining o'zgarishi (ΔU) va sistemaning tashqi kuchlar ustidan bajargan ishi (A) ga sarf bo'ladi.

Tashqi muhitdan ajralgan deb faraz qilingan modda yoki moddalar guruhi termodamikada sistema nomi bilan yuritiladi.

Sistemaning ichki energiyasi deganda, moddaning umumiy energiya tutumini tushunish kerak. Agar sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tsa, unda ichki energiyaning o'zgarishi $\Delta U = U_2 - U_1$ ga teng bo'ladi.

Sistemaning ichki energiyasi jarayon qanday usul bilan bir holatdan ikkinchi holatga o'tganiga bog'liq emas balki, sistemaning dastlabki va so'nggi holatlarigagina bog'liq. Lekin, energiyaning ish bilan issiqlik o'rtasida

taqsimlanishi jarayonining qay tarzda borishiga bog'liq. Bu taqsimot turli jarayonlar uchun turlicha bo'lishi mumkin. Masalan, kimyoviy jarayon vaqtida sistema hech qanday ish bajarmasa, ya'ni sistema hajmi o'zgarmasa, sistemaga berilgan issiqlik faqat sistema ichki energiyasining ortishi uchun sarflanadi: $Q_v = \Delta U$. Demak, reaksiyaning o'zgarish hajmdagi issiqlik effekti sistema ichki energiyasining o'zgarishiga tengdir.

Reaksiyaning o'zgarish bosimdagi issiqlik effekti sistema entalpiyasi (ΔH) ning o'zgarishiga tengdir: $Q_p = \Delta H$.

Q_p va Q_v orasida quyidagicha bog'lanish bor:

$$Q_p = Q_v + P \Delta V \text{ va } Q_p - Q_v = P \Delta U$$

Demak, reaksiyaning o'zgarish bosimdagi issiqlik effekti bilan uning o'zgarish hajmdagi issiqlik effekti orasidagi ayirma sistemaning tashqi bosimga qarshi bajariladigan kengayish ishi $P \Delta V$ ga tengdir.

Issiqlik effekti qanday ishora (Q yoki $-$) bilan yozish haqida ikkita qoida bor.

Termokimy qoidasiga ko'ra, reaksiyaning davomida issiqlik ajralib chiqsa, reaksiyaning issiqlik effekti musbat (Q), issiqlik yutilsa manfiy ($-$) ishora bilan yoziladi.

Termodinamika qoidasiga muvofiq esa, reaksiya davomida issiqlik ajralib chiqsa, issiqlik effekti manfiy ($-$), issiqlik yutilsa musbat (Q) ishora bilan ko'rsatiladi.

Demak, reaksiyaning termodinamik issiqlik effekti ΔH uning termokimyoviy issiqlik effekti Q_p ning manfiy ishora bilan olingan qiymatiga tengdir:

$$\Delta H = -Q_p \text{ va } \Delta U = -Q_v.$$

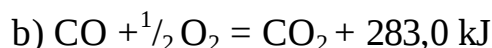
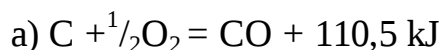
Termokimyoviy tenglamalarni tuzishda moddalarning agregat holatini ham ko'rsatishga e'tibor beriladi; chunonchi, gaz holat (g), suyuq holat (s) va kristall holat (k) yoki qattiq holat ma'nosida (q) bilan ko'rsatiladi.

Termokimyoga oid ikkita qonun kashf qilingan bo'lib, biri Gess qonuni va ikkinchisi Lavuazye-Laplas qonunidir.

1840 yilda G.I.Gess tajriba asosida termokimyoning asosiy qonunini ta'rifladi: reaksiyaning issiqlik effekti jarayonning qanday usulda olib borilishiga bog'liq emas, balki faqat reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq.

Masalan, CO_2 ni ikki usulda hosil qilaylik:

Birinchi usul quyidagi ikki bosqichdan iborat bo'lsin



Ikkala tenglamaning yigindisi



Ikkinchi usulda reaksiya bosqichsiz (bir amalda) o'tkazilsin:



Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, 12 grafit bilan 16 kislorod birikishidan hosil bo'lgan 28 CO keyingi reaksiyada 16 kislorodda yondirilganda ham, yoki 12 grafit 32 kislorod bilan to'g'ridan-to'g'ri biriktirilganda ham karbonat angidridning hosil bo'lish issiqligi bir xil qiymatga teng.

Bu qonun reaksiya issiqliklari yig'indisi qonuni deb ataladi. Agar CO_2 ning grafit va 1 mol kislorodan hosil bo'lish issiqligini ΔH bilan, grafit hamda 0,5 mol kisloroddan CO ning hosil bo'lish issiqligini ΔH_2 bilan, CO ning yarim mol kislorodda yonish issiqligini esa ΔH_3 bilan ishoralasak, Gess sonuniga muvofiq

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (3) \quad \text{bo'ladi.}$$

Demak, ayrim bosqichlarning issiqlik effektlari yig'indisi umumiy jarayonning issiqlik efektiga tengdir.

Gess qonuni faqat o'zgarmas bosim yoki o'zgarmas hajmdagina o'z kuchini saqlab qoladi.

Gess qonuni kimyoviy reaksiyani ba'zan tajribada qilib ko'rmasdan ham bu reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab chiqarishga imkon beradi. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini topish uchun reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqliklari yigindisidan reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yigindisini ayirib tashlash kerak:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{maxs}} - \sum \Delta H_{\text{dast.mod.}} \quad (4)$$

bu yerda: ΔH – reaksiyaning issiqlik effekti,

$\sum \Delta H_{\text{maxs}}$ - reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishi, issiqliklari yigindisi,

$\sum \Delta H_{\text{dast.mod.}}$ - dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yigindisi.

Termodinamikaning birinchi qonuni asosida termoqimyoviy jarayonlarga taalluqli bo'lgan holatlar bilan tanishib chiqdik.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni tabiiy jarayonlar qaysi yo'nalishda o'z-o'zicha sodir bo'lishini aniqlaydi. Shu qono'nga muvofiq, issiqlik sovuq jismdan issiq jismga kompensasiyasiz o'z-o'zicha o'ta olmaydi degan xulosa kelib chiqadi. Bu yerda “kompensasiya” atamasi ish bajarish zarurligini anglatadi. Masalan, ro'zg'or sovutgichi oziq-ovqat mahsulotlarini xona temperaturasidan past temperaturaga qadar sovutish uchun uni elektr toki energiyasi bilan ta'minlash kerak va bu energiya keyin issiqlik holida atrofga tarqaladi (sovutgich ishlayotganda uy isiydi). II-qonunni quyidagicha ta'riflay olamiz: muvozanat holatdagi har qanday sistema «entropiya» nomli o'ziga xos holat funksiyasiga egaki, entropiyaning qaytar jarayonlarda o'zrarishi quyidagicha:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q/T \quad (5)$$

tenglama asosida hisoblanadi.

(bu yerda: Q – temperatura T da yutiladigan yoki ajralib chiqadigan issiqlik).

Entropiyaning haqiqiy ma'nosini quyidagicha tushunish mumkin. Entropiya moddada yuz berishi mumkin bo'lgan va uzluksiz o'zgarib turadigan holatlarni

xarakterlovchi juda muhim funksiyadir. Moddaning ayni sharoitdagi holati juda ko'p turli-tuman mikroholatlar tufayli yuzaga chiqadi, chunki modda zarrachalari doimo uzluksiz to'liqin harakatda bo'lib, bir mikroholatdan boshqa makroholatga o'tib turadi.

L.Bolsman nazariyasiga muvofiq mikroholatlar soni bilan entropiya orasida quyidagi bog'lanish mavjud:

$$S = \frac{R}{N} \ln W \quad \text{ёku} \quad S = K \ln W \quad (6)$$

N – Avogadro soni, R – universal gaz doimiysi, W – mikroholatlar soni.

Modda tartibli holatdan tartibsiz holatga o'tganida modda entropiyasi ortadi. Entropiya o'zgarishi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{ikkinchi holatdagi tartibsizlik}}{\text{birinchi holatdagi tartibsizlik}}$$

Demak, entropiyaning o'zgarishi, moddaning tartibsizlik darajasiga proporsionaldir. Entropiya qiymati $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bilan o'lchanadi (bu yerda, K – kelvin gradusi).

Suyuqlik bug' holatiga o'tganida, kristall modda suvda eriganda modda bir allotropik shakldan ikkinchi allotropik shaklga o'tganida va shu kabi boshqa jarayonlar natijasida sistema entropiyasining qiymati o'zgaradi. Agar bug' kondensatlanib, suyuq yoki kristall holatga o'tsa, modda entropiyasi kamayadi. Shuningdek, kimyoviy jarayonlar vaqtida ham entropiya ortishi yoki kamayishi mumkin. Masalan:

$\text{C}_{(\text{kumir})} + \text{CO}_{2(2)} = 2\text{CO}_{2(2)}$ reaksiyasida sistema entropiyasi ortadi,

$3\text{H}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} = 2\text{NH}_{3(g)}$ reaksiya natijasida esa entropiya kamayadi. Agar reaksiyada faqat qattiq jismlar ishtirok etsa, entropiya nihoyatda kam o'zgaradi. Masalan:

$2\text{Mg} + \text{Sn} = \text{Mg}_2\text{Sn}$ reaksiya vaqtida entropiya juda kam o'zgaradi. Entropiya ham xuddi entalpiya va ichki energiya kabi modda holatiga bog'liq.

Tabiiy jarayonlar ikkita harakatlantiruvchi kuch ta'sirida amalga oshishi mumkin:

1) har qanday sistema o'zining energiya tutumini kamaytirishga va jarayon vaqtida o'zidan issiqlik chisarishga intiladi. Bu jarayonda entalpiya o'zgarishi manfiy ($\Delta H < 0$) bo'ladi.

2) sistemaning tartibsizligi o'zining eng yuqori holatiga o'tish uchun intiladi. Bu intilish temperatura va entropiya o'zgarishi ΔS ga bog'liq.

Agar modda bir holatdan ikkinchi holatga o'tganida uning energiya tutumi o'zgarmasa (ya'ni $\Delta Nq = 0$ bo'lsa), unday jarayon entropiya o'zgarishiga bog'liq bo'ladi va u entropiya ortadigan tomonga yo'naladi (ya'ni $\Delta S > 0$ bo'ladi).

Agar sistemaning tartibsizlik darajasi o'zgarmasa (ya'ni $\Delta S = 0$ bo'lsa), jarayonning yo'nalishi entalpiyaning kamayishi tomon ($\Delta H < 0$) boradi. Kimyoviy jarayon sodir bo'layotgan sistemada, bir vaqtning o'zida ham entalpiya, ham entropiya o'zgarishi mumkin. Bunday hollarda o'zgarmas bosimda sodir bo'ladigan jarayonlarni harakatga keltiruvchi kuch sistemada izobar potentsialning o'zgarishi deb ataladi; uni ΔG bilan ishoralanadi va quyidagi formula bilan aniqlanadi.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

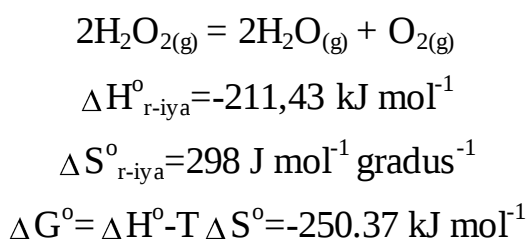
Agar biror jarayon zotan borishi mumkin bo'lsa, unda G ning o'zgarishi noldan kichik bo'ladi: $\Delta G < 0$. Demak, reaksiya mobaynida G ning qiymati kamayadigan jarayonlargina o'z-o'zicha sodir bo'lishi mumkin. Ayni sharoitda borishi mumkin bo'lmagan jarayonlar uchun: $\Delta G > 0$ dir.

Izobar potentsial yoki Gibbs energiyasi $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; ΔH – entalpiya faktori deb yuritiladi. Ular bir-biriga qarama-qarshi intilishlarni ifodalaydi. ΔH sistemada tartibsizlik kamaytirishga, $T \Delta S$ – tartibsizlik darajasini ko'paytirishga intiladi. $\Delta G = 0$ qiymatga ega bo'lganda entalpiya faktori uning entropiya faktoriga teng bo'ladi.

$\Delta H = T \Delta S$. Bu sharoitda sistema muvozanat holatiga keladi. O'z-o'zicha sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun $\Delta G < 0$ dir.

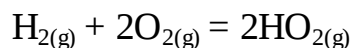
Reaksiyaning «o'ng» yoki «chap» tomon yo'nalishi to'rt xil variantga ega bo'lishi mumkin. Bu holatlarni konkret misollarda ko'rib chiqamiz.

1. Entropiya ortishi bilan boradigan izotermik reaksiyalar (ya'ni $\Delta H < 0$ va $\Delta S > 0$). Bunday reaksiyalar jumlasiga bir molekulalarning bir necha molekulalarga parchalanish reaksiyalari kiradi. Masalan, H_2O_2 ning 298 K da va bosim 101,325 kPa sharoitda parchalanish /disproporsiyalanishi/



Gibbs energiyasining manfiy qiymati bu reaksiya o'z-o'zidan sodir bo'lishini ko'rsatadi.

2. Entropiya kamayishi bilan boradigan endotermik reaksiyalar (ya'ni $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$). Bunday reaksiyalar saytmas tarzda bora olmasligi mumkin, chunki bu xol uchun $\Delta G^0 > 0$ dir. Masalan, standart sharoitda



reaksiya o'z-o'zicha bora olmaydi. Bu hol uchun $\Delta H^0_{r-iy} = -67,83 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^0_{r-iy} = -359,67 \text{ J mol}^{-1} \text{ gradus}^{-1}$ $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = 103,83 \text{ kJ mol}^{-1}$

3. Entropiya kamayishi bilan sodir bo'ladigan ekzotermik reaksiyalar ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$)

ΔH^0 ning absolyut qiymati $T \Delta S$ nikidan katta bo'lgan holda $\Delta G^0 < 0$ bo'ladi. Masalan: $H_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ reaksiyasi uchun $\Delta H^0 = -92,40 \text{ kJ}$, $\Delta S^0 = -200,06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, bundan $\Delta G^0_{r-iy} = -92,4 + 298 \cdot 200.06 / 1000 = -32.8 \text{ kJ}$.

Ko'rinishicha, Gibbs energiyasining qiymati manfiy ishoraga ega, bu holda jarayon o'z - o'zicha o'ng tomonga borishi kerak. Lekin, standart sharoitda bu jarayonning tezligi cheksiz kichik. Uni amalga oshirish uchun yuqori bosim (415-4150 kPa), yuqori temperatura (400-450°S) va katalizator (g'ovak holdagi temir) mavjud bo'lgan sharoitdagina sezilarli tezlikka ega bo'ladi.

4. Entropiya ortishi bilan sodir bo'ladigan endotermik reaksiyalar (ya'ni $\Delta H > 0$ va $\Delta S > 0$). Bunday reaksiyalar yuqori temperaturalarda o'z-o'zicha amalga oshishi mumkin, chunki bu sharoitda $T \cdot \Delta S$ (entropiya omili) reaksiyaning entalpiyasi (ΔH) dan katta.

Bu variantga asosan mahsulot molekulari soni dastlabki moddalar molekularining sonidan ortiq bo'lgan endotermik reaksiyalar misol bo'la oladi.

Misol: $N_2O_2 = 2NO_2$ reaksiya uchun $\Delta H^\circ = 58 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 176 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, binobarin $\Delta G^\circ = 58 - 298 \cdot 176 / 1000 = 5.55 \text{ kJ}$.

Bu reaksiya uchun ΔG° ning qiymati noldan katta. Demak, bu reaksiya 298 K da o'z-o'zicha sodir bo'la olmaydi. Agar temperaturani oshirsak, masalan, $T = 398 \text{ K}$ ga yetkazilsa, reaksiya o'z-o'zidan sodir bo'la oladi, chunki 398 K da ΔG° manfiy ishoraga ega bo'ladi: $\Delta G^\circ = -58 - 398 \cdot 176 / 1000 = -12.05 \text{ kJ}$.

5. Nihoyat, $\Delta G^\circ = 0$ bo'lganda, reaksiya sistema muvozanat holatga keladi. Bu holda sistemaning erkin energiyasi minimal qiymatga ega bo'ladi. Agar $\Delta G^\circ = 0$ bo'lsa, $\Delta H^\circ = T \cdot \Delta S$ bo'ladi. Bunda $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$ kelib chiqadi. Shoniga ko'ra, biz oxirgi formula asosida to'g'ri va teskari jarayonlarning temperaturalarini hisoblab topishimiz mumkin.