

5.10. Entropiya va ehtimollik.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Termodinamikaning ikkinchi qonuni, termodinamik funksiyalar, o'z – o'zicha boradigan jarayonlar, o'z – o'zicha bormaydigan jarayonlar, termodinamikaviy qaytar jarayonlar, ideal holat, kvazistatik holat, muvozanat jarayon, nomuvozanat jarayon, Klazius postulati, ishchi jism, foydali ish koeffitsienti, Karno sikli, entropiya.

Adabiyotlar; 1, 3, 5.

5.1. QONUN TO'G'RIDA UMUMIY MA'LUMOT

Termodinamikaning birinchi qonuniga muvofiq turli jarayonlarda energiyaning bir turi boshqa turga aylanishi, energiyaning saqlanish qonuni chegarasida ekvivalent qonuniga bo'ysungan holda sodir bo'ladi. Lekin birinchi qonundan foydalanib, ma'lum jarayonnig ayni sharoitda sodir bo'lish – bo'lmasligi va bu jarayonning davom etish chegarasini oldindan aytib bo'lmaydi. Birinchi qonunga asosan, faqat jarayon sodir bo'lgan taqdirda, energiyaning qaysi turi va qanchasi boshqa tur energiyaning qanchasiga aylanishini aytib berish mumkin, xolos. Kimyo qoidalariga amal qilib yozilgan barcha kimyoviy reaksiyalar amalda sodir bo'lavermaydi. Masalan, ma'lum sharoitda $A+B = S+D$ reaksiya o'ngdan chapga yoki chapdan o'ngga boradimi? Bu savolga birinchi qonun javob bera olmaydi. Masalan $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ ekvimolekulyar nisbatda olingan bo'lsa, reaksiya ikkinchi tomonga borishi mumkin, bu birinchi qonunga ziddlik qilmaydi. Agar reaksiya past bosimda va yuqori haroratda o'tkazilsa juda kam miqdorda NH_3 hosil bo'ladi, ya'ni reaksiyaning unumi juda kam bo'ladi. Ikkinchi qonun reaksiyaning unumini oshirish usullari va buning uchun reaksiyani qanday sharoitda olib borish kerakligi nazariy

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

FIZIKAVIY KIMYO

MA'RUZALAR MATNI TO'PLAMI

Qarshi – 2007 y.

Tuzuvchi: k.f.n., dotsent L.S.Kamolov
O'qituvchi. G SHodiyev

Taqrizchilar: k.f.n., dotsent X.B. Raxmatov.
Qarshi DU «Umumiy kimyo
kafedrasining mudiri dotsenti,
k.f.n.I .Naxatov

«Fizikaviy kimyo» fanidan ma'ruzalar matni to'plami
5440400 – Kimyoviy (ma'ruza 70 soat) ta'lim yo'nalishlari
bakalavrlariga mo'ljallab tuzilgan

reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liq, lekin boshlang'ich holatdan oxirgi holatga qanday yo'l bilan o'tilganiga bog'liq emas. Reaksiya issiqlik effektining jarayon bosib o'tgan yo'lga bog'liq emasligini 1836 yilda Rossiya akademigi Gess tajribada aniqlagan.

Kirxgof qonuni – reaksiya olib borilayotgan temperatura o'zgarishi bilan issiqlik effektining qiymati ham o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalovchi qonundir.

V. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI

Ma'ruza rejasi

- 5.1. Qonun to'g'risida umumiy ma'lumot.
- 5.2. Qonunning asosiy vazifasi.
- 5.3. Termodinamik jarayonlar.
 - 5.3.1. O'z – o'zicha boruvchi va o'z – o'zicha bormaydigan jarayonlar.
 - 5.3.2. Termodinamik qaytar jarayonlar.
 - 5.3.3. Muvozanat va nomuvozanat jarayonlar.
- 5.4. Karno sikli.
- 5.5. Entropiya.
- 5.6. Ikkinchi qonunning asosiy tenglamasi.
- 5.7. Jarayonlarning yo'nalishni va muvozanatning sharti.
- 5.8. Gibbs va Gelmhols energiyalari.
- 5.9. Qaytmas jarayonlar termodinamikasi.

3. Izoborik jarayonda issiqlik effekti qanday amalga oshadi?
4. Issiqlik effektining qanday turlarini bilasiz?
5. Reaksiya issiqlik effekti to'g'risida qisqacha ma'lumot bering?
6. Molekulaning hosil bo'lish issiqligi to'g'risida nimalarni bilasiz?
7. Yonish issiqligini o'rganish qanday amaliy ahamiyatga ega?
9. Issiqlik sig'imi deganda nimani tushunasiz?
10. Gess qonuni to'g'risida qisqacha ma'lumot bering?
11. Kirxgof qonuni qanday ahamiyat kasb etadi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Issiqlik effekti – turli jarayonlarda, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlikdir.

Reaksiya issiqlik effekti – ΔH_p ishorasi bilan belgilanib, ma'lum reaksiyada ajralgan (yo yutilgan) issiqlik miqdori bilan ifodalanadi.

Molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti – $\Delta H_{h.b.}$ ishorasi bilan belgilanib, 1 mol molekula oddiy moddalardan hosil bo'lganda ajralgan issiqlikdir.

Issiqlik sig'imi – bir birlik massadan iborat sistemaning haroratini bir gradusga oshirish uchun sarf bo'lgan issiqlik miqdoridir.

O'rtacha issiqlik sig'imi – modda T_1 dan T_2 gacha isitilganda sarflangan issiqlik miqdorining temperaturaning o'zgarishiga nisbatidir.

CHin issiqlik sig'imi – sistemaning temperaturasini cheksiz kam o'zgarishi uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorining shu temperatura miqdoriga nisbatidir.

Gess qonuni – kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti

«Fizikaviy kimyo» fani uchun tanlangan ma'ruza mavzular

Nº	Ma'ruzalar mavzulari
1	2
1	Fizikaviy kimyoning vujudga kelishi, rivjlanishi, vazifasi va tekshirish ob'ektlarini o'rganish usullari
2	Molekulalarning tuzilishi
3	Termodinamikaning birinchi qonuni
4	Termokimyo. Gess qonuni
5	Termodinamikaning ikkinchi qonuni. Termodinamik jarayonlar
6	Termodinamikaning uchinchi qonuni
7	Kimyoviy muvozanat
8	Eritmalar. Noelektrolit eritmalar
9	Fazalar muvozanati.
10	Uch komponentli sistemalar
11	Elektrolit eritmalar.
12	Kuchli va kuchsiz elektrolitlar
13	Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi
14	Elektrodlardagi jarayonlar
15	Elektroliz jarayonlari

16	Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi
17	Kimyoviy reaksiya nazariyalari
18	Fotokimyo
19	Zanjir reaksiyalar
20	Kataliz. Gomogen kataliz
21	Katalizatorlar. Gomogen kataliz
22	Fermentativ kataliz
Jami:	

SO'Z BOSHI

Ma'ruzalar matni tayanch Oliy o'quv yurti bo'lmish QDY kimyo-biologiya fakulteti ilmiy kengashida muhokama qilinib tasdiqlangan namunaviy dastur asosida 5440400 – Kimyo ta'lim yo'nalishlari talabalariga mo'ljallab yozilgan bo'lib, unda fizikaviy kimyoning prinsial masalalari: moddalarning agregat holati, ularning tuzilishi, termodinamika asoslari, termokiyo asoslari eritmalar haqidagi ta'limot, elektr kimyo asoslari, kimyoviy kinetika, fotokimyo va boshqalar bayon etilgan. Materiallarni bayon etishda hozirgi zamon fizikaviy kimyosining asosiy uslublari – kinetik nazariya, termodinamika va kvantlar mexanikasi asos qilinib olindi.

Ma'ruza matnlari to'plamida har bir mavzu uchun reja

bo'ladi. $\Delta H = \varphi(T)$ ifodasini topish uchun tenglama T bo'yicha differentsiallanadi:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \left(d \frac{\Delta H_D}{dT} + g \frac{d\Delta H_G}{dT} \right) - \left(a \frac{d\Delta H_A}{dT} + e \frac{d\Delta H_E}{dT} \right).$$

Ma'lumki:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

Demak:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = (dC_{p,D} + gC_{p,G} + \dots) - (aC_{p,A} + eC_{p,E} + \dots) = \Delta C_p \text{ bo'ladi.}$$

Bu yerda ΔC_p – mahsulotlar issiqlik sig'iminining yig'indisi bilan dastlab moddalarning issiqlik sig'imi yig'indisi farqi.

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p dT;$$

va

$$\Delta H = \Delta H_i + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (4.12.)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (4.13.)$$

bunda, ΔH_2 , ΔH_1 lar T_1 va T_2 dagi entalpiya o'zgarishlaridir. Agar kimyoviy jarayon izoxorik sharoitda bo'lsa:

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \text{ va umuman.}$$

$$Q_2 = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (4.14.)$$

Bu Kirxgof qonuni tenglamasidir.

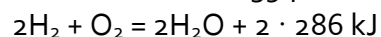
NAZORAT SAVOLLARI

1. Qanday effektga issiqlik effekti deyiladi?
2. Issiqlik effekti izoxorik jarayonda qanday kechadi?

Moddalar o'zaro reaksiyaga kirishib boshqa moddalarga aylanishida qancha issiqlik chiqishi yoki yutilishini aniqlash uchun Gess qonuniga ko'ra, boshlang'ich va oxirgi moddalarning hosil bo'lish issiqligini bilish kerak. Masalan:



reaksiyada moddalarning elementlardan hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:



Reaksiyaning issiqlik effekti:

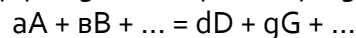
$$Q = Q_{\text{CO}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{CH}_4} = 891 \text{ kJ}$$

demak, Gess qonuniga ko'ra, reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi bilan dastlabki mahsulotlarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi orasidagi ayirmaga teng.

Gess qonuni fiziologiyada katta ahamiyatga ega: organizmda ovqat mahsulotlar oksidlanganda qancha energiya chiqishi shu qonun asosida hisoblab topiladi.

4.5. KIRXGOF QONUNI

Reaksiya olib borilayotgan temperatura o'zgarishi bilan issiqlik effektining qiymati ham o'zgaradi, ya'ni $\Delta H = \varphi(T^\circ)$. Bu qonun shu o'zgarishni miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Masalan, o'zgarmas bosimda quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin:



a, b, d, g – stexiometrik koeffitsientlar. Bu reaksiyada entalpiyaning o'zgarishi:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{Mah}} - \sum \Delta H_{\text{dast}} = (dH_D + gH_G) \dots - (aH_A + bH_B + \dots) \quad (4.11.)$$

tuzilgan, shu mavzuga oid tayanch iboralar va tushunchalar keltirilgan, mavzuni yoritishda foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan raqamlar berilgan. Keyin esa reja bo'yicha mavzuchalar matni bayon qilingan, va mavzu oxirida esa talabalarning mustaqil ishlarini bajarish uchun nazorat savollari hamda tayanch iboralar va tushunchalarning izohli lug'ati berilgan.

I. FIZIKAVIY KIMYONING VUJUDGA KELISHI, RIVOJLANISHI, VAZIFASI VA TEKSHIRISH OB'EKTLARINI O'RGANISH USULLARI

Ma'ruza rejası

- 1.1. Kirish
- 1.2. Fizikaviy kimyoning vujudga kelishi
- 1.3. Fizikaviy kimyoning rivojlanishi.
- 1.4. Fizikaviy kimyoning tekshirish uslublari.
- 1.5. Fizikaviy kimyoning xalq xo'jaligidagi ahamiyati

Tayanch iboralar va tushunchalar

Fizikaviy kimyo, eritma, Gess qonuni, Agrokimyo, gidratlar nazariyasi, elektrolitik dissosiyatsiya nazariyasi, termodinamika

uslub, kinetik nazariya uslubi, kvantlar mexanikasi uslubi.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

1.1. KIRISH

Kimyo fani, ayniqsa uning muhim tarmog'i hisoblanuvchi fizikaviy kimyo xalq xo'jaligining hamma sohalari, ayniqsa qishloq xo'jaligida mo'l va sifatli mahsulotlarini yetkazishda muhim o'rin egallaydi.

Oziq – ovqat mahsulotlari texnologiyasida fizikaviy kimyo fani muhim ahamiyat kasb etadi, chunki deyarli hamma texnologik jarayonlar fizikaviy kimyo fani bilan chambarschas bog'liqdir. Kimyoviy ishlab chiqirish mutaxassislari, qishloq xo'jaligining malakali mutaxassislari va oziq – ovqat mahsulotlarini kimyoviy qayta ishlovchi mutaxassislari umumiy va noorganik kimyo, organik kimyo, agrokimyo hamda biokimyo bilan bir qatorda fizikaviy kimyoni ham chuqur bilishlari kerak, chunki bu fanlarni bilish kimyoviy texnologik jarayonlarda, o'simliklar organizmida va tuproq tarkibida sodir bo'lib turadigan turli jarayonlarni to'la tushunishga, oziq – ovqat mahsulotlari texnologiyasida esa texnologik jarayonlarni boshqarish va mahsulot chiqish unumini oshirishga, hamda ularning sifatini yaxshilashga yordam beradi.

Bulardan tashqari, keyingi yillarda yangi zamonaviy fizikaviy asbob – uskunalarning yaratilishi hamda ulardan kimyoviy ishlab chiqirishda, qishloq xo'jalik va oziq – ovqat mahsulotlarini ishlab chiqarishda foydalanish mutaxassislarning fizikaviy kimyoni yaxshi o'rganishlarini taqozo etadi.

1.2. FIZIKAVIY KIMYONING VUJUDGA KELISHI

Fizikaviy kimyo fani – atom, molekula, kimyoviy hodisalar, o'zgarishlar va tuzilishlarni fizika usullarida o'rganib, fizika qonun – qoidalari asosida yechib beradigan fan sifatida 18 asrning o'rtalarida vujudga kelgan.

bog'liq bo'lmasdan, o'rtacha C , C_v , C_p qiymatga ega.

Sistemaning temperaturasi cheksiz kam o'zgartirishi (dT) uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorining shu temperatura miqdoriga nisbati chin (haqiqiy) issiqlik sig'imi (C , C_v , C_p) deyiladi, ya'ni:

$$\bar{C} = \frac{dQ}{mdT}; \quad C_v = \left[\frac{dQ_v}{dT} \right]_v; \quad C_p = \left[\frac{dQ_p}{dT} \right]_p$$

$$\text{va } dQ = mCdT; \quad dQ_v = nC_vdT; \quad dQ_p = nC_pdT,$$

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_vdT; \quad Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_pdT \quad (4.8.)$$

kelib chiqadi. (4.7.) va (4.8.) tenglamalarni bir – biriga tenglashtirib, quyidagi tenglama olinadi:

$$\bar{C}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} CdT$$

bundan:

$$C = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} CdT \quad (4.9.)$$

$$\text{va } C = \frac{d}{dT} [C(T_2 - T_1)] \text{ kelib chiqadi} \quad (4.10.)$$

bu tenglamalar o'rtacha va chin issiqlik sig'imlari orasidagi bog'lanishni ifodalaydi. Ulardan foydalanib, $\bar{c}$ dan e ni va, aksincha c dan e ni hisoblab chiqarish mumkin.

4.4. GESS QONUNI

Reaksiya issiqlik effektining jarayon bosib o'tgan yo'lga bog'liq emasligini 1836 yilda Rossiya akademigi Gess tajribada aniqladi. Gess qonuniga ko'ra, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liq. Lekin boshlang'ich holatdan oxirgi holatga qanday yo'l bilan o'tganligiga bog'liq emas.

$$\delta Q = dU + PdV, V = \text{const}, dv = 0 \text{ bo'lganda } dQ = dU$$

Demak, sistemaga berilgan issiqlik faqatgina sistemaning ichki energiyasini oshirishga sarf bo'ladi. Isitish turg'un bosimda olib borilganda esa issiqlik sistemaning ichki energiyasini oshirishdan tashqari ish bajarishga ham sarf bo'ladi. Shunga ko'ra, $C_p > C_v$ bo'ladi.

Qattiq va suyuq holdagi moddalarda, temperatura o'zgarishi bilan ularning hajmi kam o'zgaradi. Shunga ko'ra, C_v , C_p o'rtasidagi farq kam bo'ladi.

Qattiq va suyuq holdagi moddalarda, temperatura o'zgarishi bilan ularning hajmi kam o'zgaradi. Shunga ko'ra, C_v , C_p o'rtasidagi farq kam bo'ladi. Shunga ko'ra, moddalarning bu holatlarida, taqribiy hisoblarda C_p , C_v – o'rtasidagi farqni hisobga olmasa ham bo'ladi. Lekin moddalarning gaz holatida bu farqni e'tiborga olish kerak.

O'rtacha va chin issiqlik sig'imi

O'rtacha va chin issiqlik sig'imi temperaturaga bog'liq bo'ladi. Qanday bo'lmasin biror moddani, masalan, 10 dan 11°C gacha yoki 100 dan 101° gacha istish uchun turli miqdorda issiqlik kerak bo'ladi. Shunga ko'ra, chin va o'rtacha issiqlik sig'imi tushunchalari kiritilgan.

Modda T_1 dan T_2 gacha isitilganda sarflangan issiqlik miqdorining (Q) temperaturaning o'zgarishiga nisbati o'rtacha issiqlik sig'imi (C) deyiladi. O'rtacha issiqlik sig'imi:

$$C = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)}; \quad C_v = \frac{Q_v}{n(T_2 - T_1)} = \frac{dU}{n(T_2 - T_1)} \quad (4.6.)$$

$$C_p = \frac{Q_p}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2 - T_1)} \text{ ga teng.} \quad (4.7.)$$

bu yerda m – moddaning massasi; n – mol soni.

Demak, $T_1 - T_2$ chegarasida issiqlik sig'imi temperaturaga

Bunga birinchi bo'lib Rossiya olimi M.V. Lomonosov asos solgan va u fizikaviy kimyo atamasini qo'llagan. 1751 yildan boshlab M. V. Lomonosov talabalarga fizikaviy kimyodan ma'ruzalar o'qiydi va 1754 yili birinchi qo'llanma «Haqiqiy fizikaviy kimyoga kirish» va «Fizikaviy kimyodan tajribalar» nomli eksperiment ishlar uchun dastur yozadi. U fizikaviy kimyoga quyidagicha ta'rif beradi: «Fizikaviy kimyo – kimyoviy operatsiyalar natijasida murakkab moddalarda sodir bo'ladigan o'zgarishlarni fizika qonun – qoidalari va tajribalari asosida tushuntirib beruvchi fan» dir degan. M.V. Lomonosov, kimyoda fizikaviy uslublarni qo'llab o'zining «modda massasi va energiyasining saqlanish qonuni» ni kashf etdi. M.V. Lomonosov, eritma – erigan modda molekulalari bilan erituvchi modda molekulalarining o'zaro ta'siri mahsulotidir – deydi.

Eritma muzlash temperaturasining pasayishi kontsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi. M.V. Lomonosov birinchi bo'lib molekula to'g'risida tushuncha yaratib, molekula bilan atom o'rtasidagi tafovutlarni aniqlab berdi. U yuqoridagi qayd etilgan kashfiyotlari bilan birinchi fizikaviy kimyogar bo'lib tanildi.

1.3. FIZIKAVIY KIMYONING RIVOJLANISHI

1836 yili Rossiya olimi G.I. Gess kimyoviy reaksiyalar vaqtida umumiy issiqlik effekti doimiy qiymatga ega bo'lib, u orqali reaksiyalar issiqlik effektlarining yig'indisiga teng bo'lishi qonunini kashf etdi. Bu qonun fizikaviy kimyoda termokimyoning asosiy qonunlaridan biri hisoblanadi. Rossiya olimlaridan N.N. Beketovning 1865 yildan boshlab fizikaviy kimyodan ma'ruzalar o'qishi, Bulerovning «Kimyoviy tuzilish nazariyasi» ni yaratishi, 1869 yili D.I. Mendeleevning kimyoviy elementlar davriy qonunini va keyinroq gidratlar nazariyasini yaratishi fizikaviy kimyoning taraqqiyotiga keng yo'l ochib berdi. D.I. Mendeleev birinchi bo'lib qishloq xo'jaligini rivojlantirish uchun kimyodan keng foydalanish kerakligini

vazifa qilib qo'ydi, shu bilan agrokimyo faniga asos soldi.

Fizikaviy kimyoni rivojlantirishda I.A. Kablukovning ishlari ham ahamiyatlidir. U D.M. Mendelevning eritmalar gidrat nazariyasidan foydalanib, elektrolitlarning suvdagi eritmalarida ionlarning gidratlanish hodisasi va elektrolitik dissotsiatsiya jarayonlarida kimyoviy o'zaro ta'sir ko'rsatish hodisalarini ochib berdi. U birinchi bo'lib, Moskva qishloq xo'jalik institutida fizikaviy kimyo kafedrasini tashkil qildi va talabalarga ma'ruzalar o'qiydi.

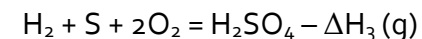
Fizikaviy kimyoning rivojlanishida chet ellik olimlarning ham hissalar katta. Masalan, Ya. Vant – Goff, V. Ostvald eritmalariga oid bir qancha qonunlar kashf etdilar. S. Arrenius elektrolit dissotsilanish nazariyasini yaratdi, P. Kyuri, M. Skladovskaya – Kyuriylar radioaktivlik hodisalarini kashf qildilar, V. Nernst termodinamikaning uchinchi qonunini yaratishga muvaffaq bo'ldi va hokazo.

O'zbekistonda fizikaviy kimyoni rivojlantirishda o'zbek olimlaridan X.R. Rustamov, A.M. Murtazaevlar o'z ishlari bilan katta hissa qo'shdilar. Akademik X.U. Usmanov va uning shogirdlari yuqori molekulyar moddalarning fizikaviy kimyosini o'rganishda hamda yangiliklar yaratishda katta ishlar qilishmoqda. O'zbekiston fanlar akademiyasining akademigi M. N. Nabiev va uning shogirdlari mineral o'g'itlarning fizikaviy kimyosini o'rganishda katta ishlar qilmoqdalar.

1.4. FIZIKAVIY KIMYONING TEKSHIRISH USHLARI

Fizikaviy kimyo moddalarni va kimyoviy reaksiyalarning borishini fizika vositalari yordamida tekshiradi va natijalarini matematik ifodalash yo'llarini izlaydi. Fizikaviy kimyo quyidagi uch uslubga asoslanadi.

1) termodinamika uslubida moddalarning holat parametrlari yordamida tasvirlanadi; bu parametrlar orasidagi bog'lanish holat tenglamalari orqali ifodalanadi. Termodinamika



Bu yerda ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 – hosil bo'lish issiqligi.

Agar **g** tenglamadan (**b + v**) tenglamalarni ayirilsa, **a** tenglama kelib chiqadi, demak:

$$\Delta H_p = \Delta H_3 - (\Delta H_1 + \Delta H_2),$$

$$\text{Ya'ni } \Delta H = \sum \Delta H_{h.b.}$$

Bu yerda $H_{h.b.}$ – hosil bo'lish issiqliklari.

Demak, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti, mahsulotlar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisini ayirib tashlanganiga teng:

$$\Delta H_p = \sum (n \Delta H_{h.b.})_{\text{mah.}} - \sum (n \Delta H_{h.b.})_{\text{dast.}}$$

bu yerda $n\Delta H_{h.b.}$ mahsulot va dastlabki moddalarning stexiometrik koeffitsienti va hosil bo'lish issiqliklardir.

Reaksiyaning issiqlik effektini yonish issiqlik effektidan ham hisoblab chiqarish mumkin.

4.3. ISSIQLIK SIG'IMI

Issiqlik sig'imi ham issiqlik effekti bilan bir qatorda kimyoviy jarayonlarni harakatlantiruvchi kattalik hisoblanadi. **Bir birlik massadan iborat sistemaning temperaturasi bir gradusga oshirish uchun sarf bo'lgan issiqlik miqdoriga issiqlik sig'imi deyiladi.**

C – solishtirma issiqlik sig'imi 1 kg yoki 1 g moddani,

C – bir mol moddani,

C_v – turg'un hajmda bir mol moddaning,

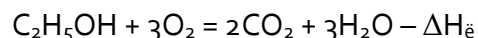
C_p – turg'un bosimda 1 mol modda temperaturasi bir gradusga isitish uchun talab qilingan issiq miqdori (j yoki $kall$).

Isitish jarayoni turg'un hajmda olib borilganda, termodinamikaning birinchi qonuni asosiy tenglamasiga muvofiq:

standart sharoitda ($T = 293^{\circ}\text{K}$, $P = 1 \text{ atm}$) barqaror agregat holatda olinadi.

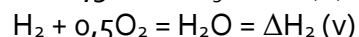
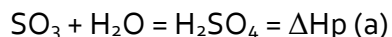
Yonish issiqligi

Yonish issiqligi ΔH_{yo} ishorasi bilan belgilanib, **1 mol modda to'la yonganda (yuqori oksidlar hosil qilish bilan) ajralgan issiqlikdir**. Masalan,



Reaksiyaning issiqlik effektini (ΔH_{p} ni) – kimyoviy reaksiyalarda ajralgan (yoki yutilgan) issiqlikni va umuman, turli jarayonlar – erish, bug'lanish, kristallanish va xokazolarning issiqlik effektini muayyan ma'lumotlar asosida Gess qonuniga muvofiq hisoblab topish mumkin. Yuqorida bayon etilgan issiqlik effektlari orasida reaksiyaning issiqlik effekti amaliy ahamiyatga egadir. Yonish issiqligi esa yoqilg'i moddalar (neft mahsulotlari, ko'mir va hokazo) uchun ahamiyatlidir. Hamma reaksiyalarning issiqlik effektini ma'lumotnomalarda keltirish juda katta hajmni oladi, ba'zi reaksiyalarning issiqlik effektini tajribada aniq o'lchash juda qiyin yoki o'lchash mumkin bo'lmaydi. Shunga ko'ra, reaksiyaning issiqlik effektini molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti yoki yonish issiqlik effektlaridan foydalanib Gess qonuni asosida hisoblash mumkin. Ko'p moddalar uchun molekulaning hosil bo'lish va yonish issiqlik effekti qiymatlari standart sharoitda ma'lumotnoma jadvalarida berilgan.

$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ reaksiyaning issiqlik effektini hosil bo'lish issiqligidan foydalanib hisoblash mumkin, u quyidagicha amalga oshiriladi:



miqdoriy o'lchash mumkin bo'lgan kattaliklarda yoki ana shunday kattaliklarga bog'liq miqdorlardan foydalanadi. Dastlabki klassik termodinamika aniq ifoda va tushunchalarga olib keladi, lekin masalaning kelib chiqishi to'g'risida hech qanday ma'lumot bera olmaydi. Ammo, hozirgi zamo statistik termodinamika bunday savollarga to'liq javob bera oladi.

2) kinetik nazariya uslubida tekshirilayotgan modda yoki hodisa haqida avval biror gipoteza aytiladi, bu gipoteza asosida xulosa chiqarilib, u tajriba natijalari bilan solishtiriladi. Bu uslub aniqlik jihatidan termodinamik uslubdan ustun emas, lekin masalaning mohiyati haqida tasavvur bera oladi.

3) kvantlar mexanikasi uslubi asosida fizikaviy – kimyoviy jarayonlar haqida aniq tasavvur olinadi. Bu uslubda kuchli matematikaviy vositalardan foydalanib aniq formulalar chiqariladi. Kvantlar mexanikasi uslubi atom energiyani ayrim – ayrim kvantlar holida yutadi va kvantlar holida chiqaradi degan tushunchaga asoslanadi.

1.5. FIZIKAVIY KIMYONING XALQ XO'JALIGIDA AHAMIYATI

Fizikaviy kimyo nafaqat toza nazariy fan sifatida, balki ko'pgina jarayonlarning vujudga kelishi va takommilashuviga ko'mak bergan holda rivojlanib kelgan. Apparatlarni ratsional tanlash va ularda kechadigan jarayonlarni anchagina qulay sharoitlarda o'tkazishni aniqlash uchun fizikaviy kimyo uslublaridan foydalaniladi. Fizikaviy kimyo bilimiga ega bo'lgan texnologda kimyoviy tushunish, ularni ongli ravishda boshqarish, ishlab chiqarish vazifalari va maqsadlariga mos bo'lgan sharoitni tanlash kaliti mavjud bo'ladi. Fizikaviy – kimyoviy tadqiqot uslublari ko'pchilik va har xil turdagi ishlab chiqarishlar uchun juda qimmatli, hamda unumli uslublar hisoblanadi. Fizikaviy kimyo bizni o'rab turgan olam to'g'risidagi bilimlarimizni, tabiat to'g'risidagi fanlarni boyitadi, uning

xulosalari esa umum ilmiy ahamiyatga ega.

Qishloq xo'jaligining ko'p sohalarida, chunochi agronomiyada, agrokimyoda, tuproqshunoslikda, zoomuxandislikda fizikaviy kimyoning zamonaviy analiz uslublaridan muvaffaqiyatli foydalanilmoqda. Masalan, xromotografiya, radioxromatografiya, rentgenografiya, krioskopiya, fotometriya va boshqa usullar keng qo'llanilmoqda.

Fizikaviy kimyo materiyani tekshirishning fizika ishlab chiqqan nazariy va eksperimental uslublaridan keng foydalaniladi. Bular orasida gazlarning molekulyar kinetik nazariyasi, kvantlar mexanikasi, kimyoviy termodinamika, nishonlangan atomlar uslublari ayniqsa ahamiyatlidir.

Fizikaviy kimyoning amaliy ahamiyati ham katta. Masalan, qishloq xo'jaligida samarali yangi o'g'itlar chiqarish, o'simliklarning kasallik va zarrakunandalariga qarshi kurashning kimyoviy usullarini takomillashtirish, tuproqning agronomik xususyatlarini yaxshilash va boshqalarda fizikaviy kimyoning muhim roli bor.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Fizikaviy kimyo nimalarni o'rganadi? Uni o'rganish ob'ektlarini ko'rsating.
2. Yangi zamonaviy fizikaviy asbob uskunalar qaysi sohada ko'p qo'llaniladi.
3. Fizikaviy kimyoning asoschisi kim? Bu fan qachon vujudga kelgan?
4. Fizikaviy kimyoni rivojlanishida Rossiyalik olimlaridan kimlar va qaysi ishlari bilan o'z xissalarini qo'shganlar?
5. Fizikaviy kimyoni rivojlanishida CHet ellik olimlaridan kimlar va qaysi ishlari bilan o'z xissalarini qo'shganlar?
6. Fizikaviy kimyoni rivojlanishida O'zbek olimlaridan kimlar va qaysi ishlari bilan o'z xissalarini qo'shganlar?
7. Fizikaviy kimyoning tekshirish uslublari nimalardan

6) molekullarning dissostilanish reaksiyalarida: $\text{PCl}_5 = \text{Cl}_2 + \text{PCl}_3$, $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ kabi reaksiyalarda $\Delta n > 0$, demak, $dH > dU$.

b) $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$, $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, kabi reaksiyalarda $\Delta H < 0$ (manfiy qiymat) ga teng, demak, bu xil reaksiyalarda sistema ustidan ish bajariladi, shunga ko'ra, $\Delta H < dU$ bo'ladi.

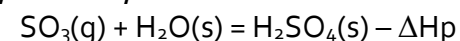
4.2. ISSIQLIK EFFEKTI TURLARI

Kimyoviy reaksiyalarda uch xil issiqlik effekti ifodasi mavjud:

- a) reaksiya issiqlik effekti;
- b) molekulaning hosil bo'lish issiqligi;
- v) yonish issiqligi.

Reaksiya issiqlik effekti

Reaksiya issiqlik effekti ΔH_p ishorasi bilan **belgilanib ma'lum reaksiyada ajralgan (yo yutilgan) issiqlik miqdori** bilan ifodalanadi, masalan,

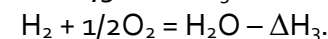
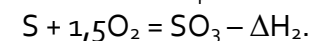


Bu yerda, g – gaz, s – suyuq holatdir.

Molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti

Hosil bo'lish issiqligi $\Delta H_{h.b.}$ ishorasi bilan belgilanib, quyidagicha ta'rifga ega, ya'ni **1 mol molekula oddiy moddalardan hosil bo'lganda ajralgan (yoki yutilgan) issiqlik miqdoridir.**

Masalan, $\text{H}_2 + \text{S} + 2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 - \Delta H_1.$



Bu yerda ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 – sulfat kislota, oltingugurt (VI) – oksid va H_2O ning hosil bo'lish issiqlik effektidir.

Oddiy modda molekula (H_2 , O_2 , N_2 va hokazo) larining hosil bo'lish effekti nolga teng deb qabul qilingan. Oddiy modda

jarayonlarda issiqlik effektning qiymati jarayonning borish yo'liga bog'liq emas.

2) **izobarik** ($P = \text{const}$) jarayondagi issiqlik effekti Q_p (4.1) tenglama bo'yicha integrallansa:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Agar $H = U + PV$ deb ishoralansa, unda (H – **entalpiya** deyiladi):

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \text{ bo'ladi.} \quad (4.2)$$

U , P , V – holat funksiyasi bo'lganligidan ΔH – ham holat funksiyasi – energiya o'lchamidir. U sistemaning ichki energiyasi bilan hajmiy energiya (PV) lar yig'indisi bo'lib, u sistemaning to'liq energiyasi hisoblanadi. H – izobarik jarayonda sistema energiya zaxirasini o'zgarishini karakterlaydi.

Izobarik jarayonda issiqlik effekti (Q_p) sistema entalpiyasi zaxirasining o'zgarishi ichki energiyaning o'zgarishiga teng. Izoxorik sharoitda boradigan jarayonlarda sistemaning energiyaning o'zgarishiga (ΔU), izobarik ravishda boradigan jarayonlarda entalpiyaning o'zgarishiga (ΔH) teng.

$$H = U + Pv \quad (4.3)$$

$$\text{va } \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (4.4)$$

Ideal gazlar uchun, $P\Delta V = nRT$ bo'lganligidan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (4.5)$$

Δn – mollar soni.

Agar sistema ish bajarsa, $dH > dU$ bo'ladi, agar sistema ustida ish bajarilsa $dH < dU$ bo'ladi va ish bajarilmasa $dH = dU$ bo'ladi.

Masalan:

a) reaksiya natijasida molekular soni o'zgarmagan reaksiyalarda $H_2 + J_2 = 2HJ$ da $\Delta n = 0$ ga teng, demak, $dH = dU$;

iborat?

8. Fizikaviy kimyo xalq xo'jaligida qanday ahamiyatga ega?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Fizikaviy kimyo – atom, molekula, kimyoviy hodisalar, o'zgarishlar va tuzilishlarni fizika usullarida o'rganib, fizika qonun – qoidalari asosida yechib beradigan fan sifatida 18 asrning o'rtalarida vujudga kelgan.

Eritma – M.V. Lomonosov ta'riflashicha, eritma – erigan modda molekulari bilan erituvchi modda molekularining o'zaro ta'siri mahsulotidir.

Gess qonuni – 1836 yili Rossiya olimi G.I. Gess kimyoviy reaksiyalar vaqtida umumiy issiqlik effekti doimiy qiymatga ega bo'lib, u orqali reaksiyalar issiqlik effektlarining yig'indisiga teng bo'lishi qonunini kashf etdi.

Agrokimyo – qishloq xo'jaligini rivojlantirishda qo'llaniladigan kimyoviy vositalar, materiallar va ularga bog'liq kimyoviy jarayonlarni o'rganadigan fandır. D.I. Mendeleev birinchi bo'lib qishloq xo'jaligini rivojlantirish uchun kimyodan keng foydalanish kerakligini vazifa qilib qo'ydi va shu bilan agrokimyo faniga asos soldi.

Gidratlar nazariyasi – modda suvda eritilganda kimyoviy ta'sir sodir bo'lib, gidratlar hosil bo'lishi, bunda issiqlik chiqishi yoki yutilishi to'g'risidagi nazariya bo'lib, bu nazariyani D.I. Mendeleev yaratgan.

Elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasi – elektrolitlar suvda eritilganda qarama – qarsha zaryadli ionlarga parchalanishi to'g'risidagi nazariya bo'lib, unga shved olimi S. Arrenius asos solgan.

Termodinamika uslubi – bu uslubda moddalarni holati holat parametrlari yoki ana shunday kattaliklarga bog'liq moddalardan foydalaniladi.

Kinetik nazariya usulibi – bu uslubda tekshirilayotgan modda yoki hodisa haqida avval biror gipoteza aytiladi, so'ngra

bu gepoteza asosida xulosa chiqarilib, u tajriba natijalari bilan solishtiriladi.

Kvantlar mexanikasi uslubi – bu uslub asosida fizikaviy – kimyoviy jarayonlar haqida aniq tasavvur olinadi. Bu uslubda kuchli matematikaviy vositalardan foydalanib aniq formulalar chiqariladi. Kvantlar mexanikasi uslubi atom energiyani ayrim – ayrim kvantlar holida yutadi va kvantlar holida chiqaradi degan tushunchaga asoslanadi.

II. MOLEKULALARNING TUZILISHI

Ma'ruza rejasi

- 2.1. Molekula tuzilishiga oid umumiy ma'lumotlar.
- 2.2. Kvant nazariyasi.
- 2.3. Kvant mexanika nazariyasi.
- 2.4. Shredinger tenglamalari.
- 2.5. Ossilyator va rotator sistemalari.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Molekula, kvant, kvant nazariyasi, kvant mexanika nazariyasi, faza to'liqini, atom orbitali, bosh kvant son, magnit kvant son, spin kvant son, ossilyator, rotator.

Adabiyotlar: 1, 2, 3, 5.

2.1. MOLEKULA TUZILISHIGA OID UMUMIY MA'LUMOTLAR

Atomlardan molekularning hosil bo'lish masalasi, molekularlarning tuzilishi va kimyoviy bog'lanish tabiati fizikaviy kimyodagi eng muhim muammolardan birini tashkil etadi. Atomning murakkab strukturasi aniqlangandan so'ng, valentlik tushunchasining ma'nosi ochilgandan keyin bu masalalarni yechish yuzasidagi ishlar ancha ilgari ketdi. XIX

tarzida bir – biriga aylanadigan jarayonlarda energiyani o'zgarishini ifodalaydi.

IV. TERMOKIMYO

Ma'ruza rejasi

- 4.1. Turli jarayonlardagi issiqlik effektlari.
- 4.2. Issiqlik effekti turlari.
- 4.3. Issiqlik sig'imi.
- 4.4. Gess qonuni.
- 4.5. Kirxgof qonuni.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Issiqlik effekti, reaksiya issiqlik effekti, molekulaning hosil bo'lish issiqligi, yonish issiqligi, issiqlik sig'imi, o'rtacha issiqlik sig'imi, chin issiqlik sig'imi, Gess qonuni, Kirxgof qonuni.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

4.1. TURLI JARAYONLARDAGI ISSIQLIK EFFEKTLARI

Turli jarayonlarda, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlikka reaksiyaning **issiqlik effekti** deyiladi. Issiqlik noto'liq funktsiya bo'lganligidan issiqlik effektining qiymati jarayonning borish sharoitiga bog'liq.

1) **izoxorik** ($v = \text{const}$) jarayondagi issiqlik effekti Q_v termodinamikaning birinchi qonunini asosiy tenglamasiga muvofiq, $d(Q = dU + PdV$ va $V = \text{const}$, $dv = 0$ bo'lganligidan $dQ_v = dU$ bo'ladi. (4.1.)

Demak, izoxorik jarayonlarda reaksiyaning issiqlik effekti ichki energiyani o'zgarishiga teng. U – to'liq funktsiya bo'lganligidan, bu holda Q_v ham to'liq funktsiyadir, ya'ni izoxorik

Termodinamika – turli jarayonlarda energiyaning bir turdan ikkinchi turga va sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga o'tishi, shuningdek, berilgan sharoitda jarayonlarning o'z – o'zicha borish yo'nalishi va chegarasini o'rganadigan fandır.

Jarayon – termodinamikaviy sistemaning bir holatdan boshqa holatga o'tishidir.

Issiqlik – jismdagi nihoyatda mayda zarrachalarning ichki harakatidan iborat va jism harakati undagi zarrachalarning harakat tezligi bilan aniqlanadi (bu ta'rifni 1620 yilda ingliz faylasufi F. Bekon bergan).

Ish – qarshilikni, molekulyar kuchlarni, og'irlik kuchini va boshqa kuchlarni yengish demakdir.

Ichki energiya – harakatlanayotgan molekulalarning kinetikaviy energiyasi, ularning potentsial energiyasi, elektronlar energiyasi, atom yadrolari energiyasi va nur energiyasining yig'indisidan iboratdir.

Sistema – bir – biri bilan o'zaro ta'sirlashib turadigan atrof muhitdan fikran ajratilgan jismlar yoki alohida jismdir.

Gomogen sistema – ichida ajralish sirti bo'lmagan va hamma nuqtalaridagi xossalari o'zaro farq qilmaydigan sistemadir.

Geterogen sistema – ichida ajralish sirti bo'lgan va hamma nuqtalarigadi xossalari o'zaro farq qiladigan sistemadir.

Izolyatsiyalangan sistema – tashqi muhit bilan modda va energiya almashina olmaydigan va hajmi o'zgarmaydigan sistemadir.

Izoxorik jarayon – o'zgarmas hajmda boradigan jarayondir.

Izobarik jarayon – o'zgarmas bosimda boradigan jarayondir.

Izotermik jarayon – o'zgarmas haroratda boradigan jarayondir

Adiabatik jarayon – jarayon vaqtida sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashinmaydigan jarayondir.

Termodinamikaning birinchi qounni – energiyaning saqlanish qonunining hususiy holi bo'lib, energiya ish va issiqlik

asrning boshlarida kimyoda elektroliz jarayonlarning o'rganish natijasida valentlik kuchlarining elektr tabiati to'g'risidagi tasavvurlar vujudga keldi. Katodda ajraladigan elementlar musbat zaryadga va musbat valentlikka, anodda ajraladigan elementlar esa manfiy zaryadga va manfiy valentlikka ega bo'lishi aniqlandi.

Masalalarni bunday qo'yilishi organikaviy kimyoga to'g'ri kelmasligi ma'lum bo'ldi. Organikaviy birikmalar kimyosining asosi sifatida organik kimyoning asosiy elementlari, uglerod, kislorod, vodorod va boshqalarga xos doimiy valentlik tasavvurlari qo'yiladi. Bu holatni taraqqiy etdirib, Rossiya olimi A.M. Butlerov XIX asrning 60 – yillarida organikaviy birikmalarning tuzilishi to'g'risida o'zining struktura nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga muvofiq har qanday turdagi molekula muayyan turdagi bog'lanish orqali atomlardan tashkil topadi. Atomlarning fazoda turlicha joylashishi natijasida hosil bo'lgan molekulalar xossalari jihatidan bir – biridan farq qilishini aniqladi.

Har qaysi organikaviy birikma uchun atomlar turi, soni va bir – biriga nisbatan joylashuvini tasvirolovchi yagona ratsional formulani keltirib chiqarishi mumkin. A.M. Butlerovning organikaviy birikmalarning tuzilish nazariyasi keyinchalik o'z taraqqiqiyoti natijasida organikaviy kimyoning butun asosini tashkil etdi. Lekin organikaviy birikmalardagi kimyoviy bog'lanish mohiyati faqat XX asrda tushuntirib berildi.

XIX asrning oxiriga kelib ikki turdagi kimyoviy bog'lanish va ikki turdagi kimyoviy birikmalar mavjudligi aniqlandi. Birinchi turdagi molekulalarda atomlar har xil turdagi zaryadga ega bo'ladi, boshqa turdagi birikmalarda esa zaryad bo'lmaydi. Birinchi turdagi birikmalarga **geteropolyar**, ikkinchi turdagilariga – **gomepolyar** birikmalar deyiladi.

Molekulalar tuzilishi to'g'risida ta'limot va kimyoviy bog'lanish tabiati XX asrda o'z taraqqiyotini davom ettirdi. Kimyoviy bog'ning vujudga kelishida bir atomdan ikkinchisiga

elektron o'tishi yoki atomlar orasida elektronlar siljib elektron juftlab hosil qilishi ma'lum bo'ldi. Elektronlarning joy almashinuvi, u yoki bu kimyoviy bog'ning vujudga kelishi **elektronga moillik kattaligi** va atomlarning elektr manfiyligi nisbati bilan aniqlanadi.

2.2. KVANT NAZARIYASI

1900 yilda M. Plank o'zining kvant nazariyasini yaratib, unda **nur energiyasi uzluksiz emas, balki ma'lum ulushlar bilan yutiladi va chiqariladi** degan g'oyani ilgari suradi.

Nurning yutiladigan eng kichik ulushi:

$$E = h\nu \quad (2.1.)$$

bo'lib, bu miqdorga **kvant** deyiladi. Yutilgan yoki chiqarilgan nur energiyasining umumiy miqdori quyidagicha bo'ladi:

$$E = nh\nu \quad (2.2.)$$

Bu yerda $n = 1, 2, 3, \dots$,

ν – tebranish chastotasi,

h – Plank doimiysi $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Ж} \cdot \text{S}$
 $(6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s})$ ga teng.

Kvant nazariyasining diskret tabiatiga ega bo'lgan tebranish, aylanish va shunga o'xshash boshqa davriy hodisalarga tatbiq etish mumkin.

1905 yilda A. Eynshteyn kvant nazariyasini mukammallashtirib unga quyidagicha ta'rif berdi: **nur energiyasi ma'lum ulushlar bilan, ya'ni kvantlar holida yutilsa yoki chiqarilsa, uning manbai bo'lgan elektr magnit maydoni, nur energiyasining o'zi ham kvantlangan (bo'laklangan) dir.** Nur energiyasi, nur kvantlari yoki fotonlar to'plamidan (tutamidan) iborat. Foton go'yo nur energiyasining atomi hisoblanib, chastotasiga bog'liq va ma'lum og'irlikka egadir.

yig'indisi to'liq funksiyadir. Agar ish faqatgina gazning kengayishi (torayishi) jarayonida bajarilgan ish bo'lsa, (3.3., 3.6.) tenglamalaridan:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (3.4.)$$

(3.3., 3.4) tenglamalarga muvofiq, sistemaga tashqaridan berilgan issiqlik, uning ichki energiyasini oshirishga va sistemaning ish bajarishiga sarflanadi.

(3.1., 3.2., 3.3.) va (3.4) tenglamalar termodinamikaning 1 qonunining matematik ifodasidir.

1 qonunni – ichki energiyaning holat funksiyasi ekanligini, izolirlangan sistema ichki energiyasining o'zgarmasligini, ekvivalentlik qonunini, bir xil abadiy dvigatelning yaratish mumkin emasligini – umumiy qonun bo'lmish energiyaning saqlanish qonunidan va aksincha 1 qonunning qonun – postulatidan energiyaning saqlanish qonunini mantiqiy keltirib chiqarish mumkin, shunga ko'ra 1 qonun energiyaning saqlanish qonunining xususiy ko'rinishidir va uning miqdoriy ifodasidir.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Qanday energiya turlari mavjud.
2. Bir turdagi energiyaning boshqa turdagi energiyaga aylanishi yuzasidan misollar keltiring?
3. Termodinamika fani nimani o'rganadi?
4. Issiqlik to'g'risida qanday fikrlar mavjud?
5. Ish nima, u qanday amalga oshiriladi.
6. Ichki energiyaga qanday energiyalar kiradi?
7. Termodinamikaning 1 qonuni qanday ta'rifga ega?
8. Qanday termodinamik sistemalar mavjud.
9. Jarayonlar turlarini ko'rsating?
10. Birinchi qonun qanday matematik ifodaga ega.

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

jarayon **adiabatik** jarayon deyiladi. Izoxorik jarayonda boshqa har qanday termodinamikaviy jarayonda energiyaning bir qismi kengayish ishiga sarflanadi.

Izobarik jarayonlarni harakterlash uchun **entalpiya** (H) degan funktsiya kiritilgan.

$$H = U + PV$$

Bunday jarayonlarda berilgan issiqlik ichki energiyaning o'zgarishi bilan kengayish ishiga sarflanadi. Entalpiya ham ichki energiya kabi holat funktsiyasidir, uning o'zgarishi sistemaning faqat boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq. Demak, ichki energiya va entalpiyaning qiymati qanday o'zgarishiga qarab sistemaning kimyoviy energiyasi ortadi yoki kamayadi.

3.5. BIRINCHI BOSH QONUNNING MATEMATIK IFODASI

Termodinamikaning 1 qonuniga muvofiq, sistemaga issiqlik (Q) berilsa, u sistemaning ichki energiyasini oshirishga va foydali ish bajarishga sarf bo'ladi:

$$Q = \Delta U + A \quad (3.1.)$$

$$\text{yoki } \Delta U = Q - A \quad (3.2.)$$

Ya'ni ichki energiya sistemaga tashqaridan issiqlik berilganda yoki olinganda va sistema ustidan ish bajarilganda (yoki sistema ish bajarganda) o'zgaradi. Ichki energiyaning o'zgarishini bevosita o'lchash mumkin bo'lmaganligi uchun, berilgan (olingan) issiqlik va bajarilgan ishlar yig'indisini o'lchab ichki energiyaning o'zgarishi aniqlanadi.

ΔU – to'liq funktsiya, issiqlik va ish (A) noto'liq funktsiyalardir.

Odatda bajarilgan ish va sarf qilingan issiqlik differensial holda beriladi:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (3.3.)$$

bu yerda d – to'liq funktsiyaning,

δ – noto'liq funktsiyaning cheksiz kichik o'zgarishidir.

Demak, issiqlik va ish noto'liq funktsiyalardir, lekin ularning

Shunday qilib, nur moddiydir.

Kvant nazariyasi nurning yutilishi va chiqarishilishi bilan bog'liq bo'lgan jarayonlarni izohlab berdi, lekin nurning tarqalishida sodir bo'ladigan jarayonlarni – **difraktsiya, qutblanish, interferensiya** singari to'liqin tabiatiga ega bo'lishi bilan izohlanadi. Kvant nazariyasidagi bu tushunmovchilikni kvant mexanika nazariyasi hal etadi.

2.3. KVANT MEXANIKA NAZARIYASI

1927 yilda elektronning ikki xil tabiatli ekanligi, ya'ni uning zarracha va to'liqin xossalarga ega ekanligi tajribada tasdiqlanganidan keyin atomlar tuzilishi haqida **to'liqin mexanikasiga** asoslangan yangi nazariya – **kvant mexanika nazariyasi** yaratildi.

Kvant nazariyasi vodorod atomining tuzilishini birmuncha tushuntirib berdi, ammo uni ko'p atomli molekulalarga nisbatan qo'llab bo'lmaydi.

Kvant mexanika nazariyasiga ko'ra, **nur dualistik (qo'sh) tabiatiga, ya'ni ma'lum massaga ega bo'lgan, zarracha (korpuskulyar) tabiatiga va to'liqin tabiatiga ega**. Bunday tabiat faqat nur uchun xos bo'lmasdan, balki elektron, proton, neytron singari elementar zarrachalarga ham xos ekanligi aniqlangan. Bu zarrachalar oqimi kristallarga yo'naltirilsa, ular difraktsiyaga uchraydi. Shunday qilib, ularning ham korpuskulyar (moddiy), ham to'liqin tabiatiga ega bo'lishi, ya'ni dualistik tabiatda ekanligi tasdiqlangan.

Bu nazariyani yaratgan (1924 y.) fransuz olimi De – Broyl harakatning to'liqin uzunligi (λ - lyamda) bilan zarra massasi o'rtasida quyidagicha bog'lanish bor ekanligini qayd etdi:

$$\lambda = h/mv \quad (2.3.)$$

bu yerda: λ - Plank doimiysi,

m – massa va

v – tezlik.

SHu bilan De – Broyl kvant mexanikasining asosiy nazariyasiga asos soldi. Keyinchalik Shredinger, Geyzenberg va Dirak bu nazariyani yanada mukammal o'rgandilar. Bu nazariyaga muvofiq, har qanday mikrozarrachaning harakatini qandaydir davriy (takrorlanuvchi) jarayonga o'xshatish, u bilan bog'lash mumkin.

2.4. SHRYODINGER TENGLAMASI

Har qanday zarracha harakatlenganda, bu davriy jarayon uch o'lchamli (uch koordinatli) fazoda tarqaluvchi to'lqin ko'rinishida bo'ladi. Bu to'lqin **faza to'lqini** deyiladi. Avstriya fizik nazariyotchisi E. Shryodinrep 1926 yilda faza to'lqinining tarqalish tenglamasini tuzishga muvaffaq bo'lgan. Bu tenglama kvant mexanikasi (yoki to'lqin mexanikasi) ning asosiy tenglamasi bo'lib qoldi.

N. Bor nazariyasiga muvofiq, elektron yadro atrofida ma'lum orbitada aylanadi, deb hisoblanar edi. Shryodinger tenglamasiga muvofiq esa elektron atom yoki molekulaning turli joylarida ma'lum ehtimollik bilan paydo bo'lib turishi mumkinligi to'g'risida gap yuritish mumkin. Natijada elektronning zaryadi ma'lum bir joyda emas, ma'lum ehtimollik bilan yadro atrofidagi fazoda tarqalgan va uning zichligi har joyda har xil bo'ladi. Shunday qilib **elektron bulutli paydo bo'ladi**. Shunga ko'ra, **elektron bulut (yoki elektron zaryadining zichligi) ham ma'lum ehtimollik bilan ta'riflanadi**. Ma'lum elektronning atomdagi holatini va zaryadi zichligining taqsimlanishini, elektron atom atrofida turli joylarda bo'lishi ehtimolligini ifodalaydigan to'lqin funksiyasi **atom orbitali** deyiladi. Shryodinger tenglamasi bittagina moddiy nuqta uchun quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$\Delta^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + U) = 0$$

Bu tenglamadagi ψ ga to'lqin funksiyasi deyiladi, u fazoviy koordinatalar x, y, z ning funksiyasi bo'lib, elektron bulutining

sistimalarga tatbiq qilinsa shunday ifodalanadi: **izolyatsiyalangan sistemaning energiyasi o'zgarmaydi, faqat ekvivalent nisbatlarda bir turdan ikkinchi turga aylanishi mumkin**.

Termodinamikaning birinchi qonuni matematikaviy tarzda qo'yidagicha ifodalanadi:

$$Q = \Delta U + A \text{ yoki } \Delta U = Q - A \text{ ya'ni}$$

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

Termodinamikaning birinchi qonunidan muhim xulosa kelib chiqadi: **issiqlik sarflamay turib ish bajarib bo'lmaydi**. Bu qonunning boshqacha ta'rifi ham bor: **izolyatsiyalangan sistemada barcha turdagi energiyalar yig'indisi o'zgarmas miqdordir**.

Bir – biri bilan o'zaro ta'sirlashib turadigan, atrof muhitdan fikran ajratilgan jismlar guruhi yoki alohida jism **sistema** deyiladi. Ichida ajralish sirti bo'lmagan va hamma nuqtalaridagi xossalari o'zaro farq qilmaydigan sistema **gomogen**, ichida ajralish sirti bo'lgan sistema esa **geterogen sistema** deyiladi. Masalan, suyuq suv va muzdan iborat sistema geterogen sistema bo'ladi, chunki u ikki fazadan – muz (qattiq) va suvdan (suyuq faza) tarkib topgan. Gomogen sistema faqat bitta fazadan iborat bo'ladi (havo, sut va hokazo). Tashqi muhit bilan modda va energiya almashina olmaydigan va hajmi o'zgarmaydigan sistema **izolyatsiyalangan** sistema deb qaraladi.

O'zgarmas hajmda boradigan jarayonlar **izoxorik** jarayon, o'zgarmas bosimdagisi **izobarik**, o'zgarmas haroratda boradiganlari **izotermik** jarayon deyiladi. Jarayon vaqtida sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashinmasa, bunday

jismning kinetikaviy energiyasi va jism holatining potentsial energiyasi kirmaydi. Ichki energiya moddaning tabiati va miqdoriga, shuningdek, uning mavjud bo'lish sharoitlariga bog'liq. Ichki energiya odatda U harfi bilan ifodalanadi. Kimyoviy jarayonlarda ichki energiyaning hammasi to'liq namoyon bo'lmaydi, shuning uchun bir real jarayonlarda ichki energiya zaxirasining o'zgarishinigina o'rganamiz. Ichki energiya jismning holati bilan aniqlanadi, ya'ni u **holat funktsiyasidir**, shu jihatdan u ish bilan issiqlikdan farqlanadi. Ish bilan issiqlik jarayoning qanday o'tganligiga bog'liq, ichki energiyaning o'zgarishi esa moddaning bir holatdan ikkinchi holatga qanday yo'l bilan o'tganligidan qat'iy nazar ana shu holatlarning o'ziga bog'liq. Masalan, moddaning boshlang'ich holatida ichki energiyasi U_1 , oxirgi holatida U_2 bo'lsa, ichki energiyaning o'zgarishi

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ bo'ladi.}$$

SHunday qilib, moddaning har qaysi holatiga muayyan ichki energiya muvofiq keladi.

Sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning ichki energiyasi ortishi yoki kamayishi mumkin, shunga ko'ra ichki energiyaning o'zgarishi ΔU musbat yoki manfiy ishorali bo'ladi. ΔU musbat bo'lsa sistemaga issiqlik yutilgan, manfiy bo'lsa sistemadan issiqlik olingan deyiladi.

3.4. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. ASOSIY TUSHUNCHALAR

Birinchi qonun 1842 yilda nemis olimi R. Meyer tomonidan kashf etilgan va ta'riflangan.

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

Energiyaning saqlanish qonuni termodinamikaviy

taqsimlanish zichligini ko'rsatadi.

Δ^2 – Laplas operatori (Δ – operator ishorasi bo'lib, funksiya bilan o'tkazilishi kerak bo'lgan operatsiyalarning ma'lum to'plamini ko'rsatadi), ya'ni

$$\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

E, U – ma'lum sharoitda zarrachaning to'liq va potentsial energiyasi,

U – yadro va elektron nuqtaviy zaryad deb faraz qilinganda, ular kulon kuchi bilan bir – birlariga tortishib turadilar va

U –ularning potentsial energiyasi, E –elektron ma'lum energiya darajasida bo'gandagi to'liq energiya, m –zarracha massasi.

$\psi(x, y, z)$ – x, y va z nuqtalardagi faza to'liqining uch o'lchamli amplitudasidir. $\psi^2 dx dy dz$ ($\psi^2 dv$) tekshirilayotgan zarrachaning berilgan kichik dv hajmda bo'lish ehtimolligini ifodalaydi. Shu sababdan $\psi^2 dv$ shu hajm elementidagi zarracha (elektron) zaryadi zichligining kattaligidir.

SHryodinger tenglamasini yechish shuni ko'rsatadiki, atom orbitallar uch xil bo'ladi, ular **kvant sonlar** deb ataladigan raqamlar bilan ifodalanadi. Dastlab, quyidagi keltirilgan uch xil kvant soni: **bosh kvant soni (n), orbital kvant soni (l), magnit (yoki azimutal) kvant soni (m)** kiritiladi. Elektronning atomdagi holatini tasvirlovchi to'liqin funksiyasi uchta kvant soni **n, l, m** ga bog'liq. Elektronning energetik holati esa **n, l** qiymatlarga bog'liq, bu sonlarning qiymati yaxlit sonlarga teng bo'ladi va demak, elektr energiyasi diskret qiymatga ega bo'ladi. So'ng to'rtinchi kvant soni – **spin kvant soni (s)** borligi kuzatiladi. Bu kvant soni Shryodinger tenglamasida e'tiborga olinmagan.

Hozircha Shryodinger tenglamasi faqat H_2^+ ioni uchun

aniq yechilgan.

Biror sistemani kvant mexanika yordamida tekshirish, eng

avvalo uning to'liq funksiyasini tuzish va uni yechish yo'li bilan sistemaning energiyasini topishdan iborat. Mazkur sistemaning holatiga mos keladigan **funksiyalar xususiy funksiyalar**, unga mos kelgan energiyaning qiymati esa **xususiy qiymat** deyiladi.

Shryodinger tenglamasini yechishda, asosan, ikki usuldan – valent, bog'lanishlar (VB) va molekulyar orbitallar (MO) usullaridan foydalaniladi. Bu usullarning asosiy mohiyati bir xil – bir elektronli to'liq funksiyalari vositasida molekulaning to'liq funksiyasini, so'ngra Shryodinger tenglamasidan foydalanib, to'liq funksiyasi ψ orqali molekulaning energiyasini hisoblashdan iborat. Shryodinger tenglamasining yechish matematik jihatdan anchagina murakkab hisoblanadi.

2.5. OSSILYATOR VA ROTATOR SISTEMALARI

Atom va molekullarning tuzilishini o'rganishda turli holatdagi energiyaning hisoblash uchun model sifatida ossilyator va rotator sistemalaridan foydalaniladi, chunki bu sistemalarning mexanikaviy xususiyatlari mukammal o'rganilgan.

Ossilyator – lotincha **tebranish** so'zidan olingan bo'lib, uni ifodalaydigan kataliklar vaqt o'tishi bilan davriy ravishda o'zgaradi. Muvozanat holatida sistemaning potentsial energiyasi minimum qiymatga ega bo'ladi. Agar sistema muvozanat holatidan bir oz cheklansa, ossilyator harakati to'g'ri chiziqli tenglamasi bilan ifodalanadi (bunga garmonik ossilyator deyiladi). Agar sistema muvozanat holatidan ko'proq cheklansa, uning harakatini to'g'ri chiziqli tenglamasi bilan ifodalab bo'lmaydi (bunday ossilyatorga nogarmonik ossilyator deyiladi).

Ossilyator energiyasi $E_{oc} = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right)$ ga teng, n – butun sonlar ($0 \rightarrow \infty$), ν – chastota.

Rotator – lotincha so'z bo'lib, **aylanish** demakdir, u moddiy nuqtadan iborat mexanikaviy sistema hisoblanadi. Harakatsiz fazoda bu nuqta rotator markazida ma'lum

zarrachalarning harakat tezligi bilan aniqlanadi, degan xulosaga keldi. Bu nazariya fanda issiqlikning mexanikaviy nazariyasi degan nom oldi. Keyinchalik bu nazariya ko'pchilik olimlar tomonidan tajriba yo'llari bilan tasdiqlandi.

Ish deganda nimani tushinish kerak? Mexanik ish bajarish – qarshilikni, molekulyar kuchlarni, og'irlik kuchini va boshqa kuchlarni yengish demakdir. Jismni qismlarga bo'lish, yukni ko'tarish, relslardan poezdlarni tortish, prujinani siqish – bularning hammasi ish bajarish, ma'lum vaqt oralig'ida qarshilikni yengish demakdir. Gazni, suyuqlikni, qattiq jismni siqish – ish bajarishdir. Bu ishlar bir – biriga o'xshamasa ham, ularda birta umumiylik bor, ish harakat bilan bog'liqdir; yuk ko'tariladi, poezd siljiydi va hokazo. Harakatsiz ish yo'q, lekin ish tartibli harakat bilan bog'liq. Demak, ish tartibli harakatning bir sistemadan boshqa sistemaga uzatilishidan iborat. Issiqlik ham harakatning bir sistemadan boshqa sistemaga uzatilishidan iborat. Shu jihatdan ular bir – biriga o'xshaydi. Lekin ular orasida muhim farq bor. Issiqlik – molekullarning tartibsiz harakatining uzatilishi. Ish – tartibli, bir tomonga yo'nalgan harakatning uzatilishidir.

Tartibsiz harakatning iloji boricha ko'p qismini qanday qilib tartibli harakatga aylantirish, issiqlik yordamida qanday qilib eng ko'p ish bajarish mumkin – termodinamikaning muhim vazifasi ana shu masalani hal etishdan iborat.

3.3. ICHKI ENERGIYA VA ENTALPIYA

Turli xil termodinamikaviy jarayonlarda jism ichidagi energiya o'zgarishlari uning ichki energiyasining o'zgarishi bilan bog'lab tushuntiriladi. Ichki energiya moddaning to'liq zapas energiyasini ifodalaydi. Ichki energiya harakatlanayotgan molekullarning kinetikaviy energiyasi, ularning potentsial energiyasi, elektronlar energiyasi, atom yadrolari energiyasi va nur energiyasining yig'indisidan iborat, lekin bunga umuman

metall parmalanganda parma qiziydi – mexanik energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylanadi, elektr oqimi motorni harakatga keltiradi. – elektr energiyasi mexanikaviy energiyaga aylanadi va hokazolar. Ammo, bunday o'zgarishlarda, bir turdagi energiyaning qancha miqdori ikkinchi turdagi energiyaga aylanganini bila olmaymiz. Buni bilishda bizga termodinamika yordam beradi.

3.2. TERMODINAMIKA FANI

Termodinamika turli jarayonlarda energiyaning bir turdan ikkinchi turga va sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga o'tishini, shuningdek, berilgan sharoitda jarayonlarning o'z – o'zicha borish yo'nalishi va chegarasini o'rganadigan fandir.

Termodinamikaviy sistemaning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishi termodinamikada **protsess** yoki **jarayon** deyiladi. Termodinamika yunoncha «**termi**» va «**dinamis**», ya'ni «**issiqlik**» va «**ish**» so'zlaridan olingan bo'lib, issiqlik va ishning bir – biriga aylanishi haqidagi fandir.

Demak, biz termodinamikani o'rganish uchun issiqlik va ishning o'zi nima ekanligini bilib olmog'imiz kerak.

Uzoq vaqtlarga qadar issiqlikning tabiati haqida ikki xil fikr hukm surib keladi. **Birinchi gipotezaga** ko'ra jism qizdirilganda u issiqlik oladi. Sovitilganda esa issiqlik beradi, ya'ni qizigan jism shu jism moddasi bilan issiqlik aralashmasidan iborat.

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

Ikkinchi gipotezani 1620 yilda ingliz faylasufi F. Bekon ilgari surdi. Uningcha, issiqlik jismdagi nihoyatda mayda zarrachalarning ichki harakatidan iborat va jism harorati undagi

masofada vaznsiz qattiq simda tutib turiladi. Kvant mexanikasi bo'yicha rotatorning harakat miqdori orbital momenti kvadratining chekli (diskret) qiymati bilan ifodalanadi.

Rotator molekullarning aylanma harakatini matematik ifodalashda ideallashtirilgan model sifatida qo'llaniladi. Agar ikki atomli molekulada atomlar orasidagi masofa juda kichik bo'lsa, molekulaning aylanma harakat energiyasi kvantlangan rotator tenglamasi bilan ifodalanadi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Molekulalar atomlardan qanday hosil qilinadi?
2. Organikaviy birikmalarning tuzilishi nazariyasining mohiyati nimadan iborat?
3. Qanday turdagi kimyoviy bog'lanishlarni bilasiz?
4. Kvant nazariyasi nimani tushuntiradi?
5. A. Eynshteyn kvant nazariyasiga qanday ta'rif bergan edi?
6. Kvant mexanika nimalarni tushuntiradi? Uning kvant nazariyasidan farqi nimada?
7. Shryodinger tenglamasi qanday yaratilgan va uni yechish qanday amalga oshiriladi.
8. Kvant sonlari to'g'risida qisqacha ma'lumot bering.
9. Ossilyator nima, u qanday vazifani bajarishda qo'llaniladi?
10. Rotator nima va u qanday maqsadlarda qo'llaniladi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Molekula – bu berilgan moddaning kimyoviy xossalari ega bo'lgan eng kichik zarrachasi bo'lib, uning kimyoviy xossalari uning tarkibi va kimyoviy tuzilishi bilan aniqlanadi.

Kvant – nurning energiyasi uzluksiz emas, balki ma'lum ulushlar bilan yutiladi va chiqariladi, bu g'oyani 1900 yilda M. Plank ilgari surgan va shu nazriyani yaratgan.

Kvant mexanika nazariyasi – nur dualistik (qo'sh) tabiatga, ya'ni ma'lum massaga ega bo'lgan zaracha tabiatiga

va to'liqin tabiatiga ega. Bu nazariya 1927 yilda elektronning ikki xil tabiatli ekanligi, ya'ni uning zarracha va to'liqin xossalarga ega ekanligi tajribada tasdiqlanganidan keyin yaratilgan.

Atom orbitali – ma'lum elektronning atomdagi holatini va zaryadi zichligining taqsimlanishini, elektron atom atrofida turli joylarda bo'lishi ehtimolini ifodalaydigan to'liqin funksiyasidir.

Bosh kvant son – elektron energiyasining kattaligini ko'rsatuvchi harakat bo'lib, **n** harfi bilan belgilanadi, uning son qiymati 1, 2, 3, 4, ... ∞ ga teng butun sonlar bo'la oladi va pog'onaning raqamini ko'rsatuvchi butun sonlardir

Orbital kvant son – elektron orbitallarning shakli bo'lib, **l** harfi bilan tasvirlanadi, **n** – qavatda orbital kvant son **l** ning qiymatlari 0 dan **n** – 1 gacha bo'lishi mumkin. **l** ning qiymatlari odatda lotin alifbosining kichik harflari (s, p, d, f, g, h...) bilan ko'rsatiladi.

Magnit kvant son – elektron orbitallarning fazodagi vaziyatini xarakterlovchi son bo'lib, **m** harfi bilan belgilanadi, uning qiymatlari – **l** dan + **l** gacha bo'la oladi, **nol** ham bo'lishi mumkin.

Spin kvant son – maxsus kvant – mexanik miqdor bo'lib, ilgari vaqtlarda uni elektronning o'z o'qi atrofida aylanishini xarakterlovchi kvant son deb aytilar edi va **ms** harflari bilan ifodalanadi. Uning son qiymatlari +1/2 va -1/2 bo'lishi mumkin.

Ossilyator – lotincha so'z bo'lib, tebranish degan ma'noni anglatadi, atom va molekulalarning tuzilishini o'rganishda turli holatdagi enegriyani hisoblash uchun model sifatida foydalaniladi.

Rotator – lotincha so'z bo'lib, aylanish demakdir, u moddiy nuqtadan iborat mexanikaviy sistema hisoblanadi. Rotator molekulalarning aylanma harakatini matematik ifodalashda ideallashtirilgan model sifatida qo'llaniladi.

III. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI

Ma'ruza rejasi

- 3.1. Energiya va uning mavjud bo'lish shakllari.
- 3.2. Termodinamika fani.
- 3.3. Ichki energiya.
- 3.4. Termodinamikaning birinchi qonuni va asosiy tushunchalar.
- 3.5. Birinchi bosh qonunning matematik ifodasi.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Termodinamika, jarayon, issiqlik, ish, energiya, sistema, gomogen sistema, geterogen sistema, izolyatsiyalangan sistema, izoxorik jarayon, izobarik jarayon, izotermik jarayon, adiabatik jarayon, termodinamikannig birinchi qonuni.

Adabiyotlar: 1, 2, 3.

3.1. ENERGIYA VA UNING MAVJUD BO'LISH SHAKLLARI

Har qanday jismda molekula va atomlar to'xtovsiz harakatda bo'ladi. Ularning kinetik enegiyalari yig'indisi jismning issiqlik energiyasini tashkil etadi. Molekulalardagi yoki jismning kristall panjarasidagi o'zaro ta'sirlashuv potentsial energiyasi uning kimyoviy energiya zapasidir. Umuman, sodda qilib aytganda, kinetik energiya – jismning harakatdagi ish bajarish energiyasi, deyish mumkin. Energiyaning bu ikki turi – kinetikaviy va potentsial energiya bir – biriga o'tib turishi mumkin. Masalan, biror jism yuqoriga ko'tarilganda uning kinetikaviy energiyasi kamayib, potentsial energiyasi ortadi. Bunda yerning tortish kuchiga qarshi ish bajarilgan sari, kinetikaviy energiya potentsial energiyaga aylana boradi.

Biz kundalik turmushda doim bir turdagi energiyaning boshqa turdagi enegiyaga aylanishiga duch kelamiz. Masalan,

ideal eritmalarga mos keladi. Masalan, izotoplar aralashmasi, izomerlar aralashmasi, bir gomologik qatordagi moddalar aralashmasi va hokazo.

8.2.2. Cheksiz suyultirilgan eritmalar

Bunday eritmalarda erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kichik bo'ladi. Ideal bo'lmagan har qanday cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonuniga bo'yso'nadi, erigan modda esa bo'y so'nmaydi. Demak, cheksiz suyultirilgan eritmalarda erituvchiga nisbatan, ideal eritmalarning hamma tenglamalarini qo'llash mumkin.

8.2.3. Real eritmalar

Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalar termodinamikasiga bo'ysunmaydigan eritmalar real eritmalar jumlasiga kiradi. Real eritmalarning xossalari eritma konsentratsiyasidan tashqari eritmaning komponentlari orasidagi o'zaro ta'sirga ham bog'liq. Lyuisning real eritmalar nazariyasida eritmaning xossalari bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni o'rganishda ular orasidagi o'zaro ta'sirni ham e'tiborga olingan. Real eritmada konsentratsiya (C , N) o'rniga termodinamikaviy faollik a qo'llaniladi. Lyuis ta'rifiga ko'ra:

$$a = \gamma C \quad (8.3.)$$

bu yerda a – termodinamikaviy faollik,

γ – termodinamikaviy faollik koeffitsienti,

C – konsentratsiya (mol/l)

Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarda $v = 1$ va $a = cv$ – zarrachalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini aks ettiradi, termodinamikaviy faollik koeffitsienti ma'lum real eritma xossalarining qabul qilingan standart holatdan (ideal gaz, ideal eritma va hokazo holatlardan) chetlanishini harakterlaydi.

Termodinamikaviy tenglamalar real eritmalarga to'g'ri

jihatdan ko'rsatib beradi.

Tabiatda shunday jarayonlar borki, ular bir tomonga boradi; birinchi qonunga zid bo'lmasada, teskari tomonga bormaydi. Masalan, eritma o'z – o'zicha hosil bo'ladi, lekin eritmani tashkil etuvchi komponentlarga o'z – o'zicha ajralmaydi. Issiqlik energiyasi faqat issiq jismdan sovuq jismga o'z – o'zicha o'tadi, elektr energiyasi yuqori potentsialli joydan past potentsialli joyga o'z – o'zicha boradi, suv yuqoridan pastga o'z – o'zicha oqib tushadi. Boshqacha aytganda, energiya intensivlik faktori katta joydan intensivlik faktori kichikroq joyga o'z – o'zicha uzatiladi.

Ikkinchi qonunga ko'ra izolyatsiyalangan sistemalarda o'z – o'zicha boradigan jarayonlar energiyaning yuqori darajadan past darajaga o'tish yo'nalishidagina borishi mumkin va jarayon sistemaning barcha qismlarida energiya tenlashgunga qadar davom etadi. Ikkinchi qonunga shunday ta'rif berish mumkin: **har qanday sistema energiyaning intensivlik omili tenglashadigan muvozanat holatiga kelishga harakat qiladi.** Bu qoidani issiqlikka tatbiq etilsa, shunday ifodalash mumkin: **issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z – o'zicha o'tishi mumkin emas.** Nima uchun bir jarayon mumkin – u, boshqasi mumkin emas? Jarayonlarni atroflicha, to'liq o'rganishda birinchi qonun yetarli emas, bu esa, yangi qonunga murojaat qilish kerakligini taqozo qiladi. Mana shunday yangi qonun – termodinamikaning ikkinchi qonunidir.

5.2. IKKINCHI QONUNNING ASOSIY VAZIFASI

Termodinamikani ikkinchi qonunining asosiy vazifasi jarayonning yo'nalish va borish chegarasini oldindan nazariy ya'ni tajriba o'tkazmasdan aytib berishdan iboratdir.

Agar biror jarayonning tashqi belgilariga qarab, u qaysi jarayonga mansubligi aniqlansa, termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini oldindan aytish mumkin. Buni aniqlashda **termodinamik funksiyalar** deb atalgan kattaliklar – **Gelmgols funksiyasi, Gibbs funksiyasi**, kimyoviy potensial qiymatlarining o'zgarishidan foydalaniladi. Bu funksiyalarning o'zgarishi kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini ko'rsatadi, ya'ni muvozanatning termodinamikaviy shartlarini aniqlab beradi. Shunga ko'ra, termodinamikaning ikkinchi qonuni asosan, yuqorida nomlari keltirilgan funksiyalarning turli jarayonlardagi o'zgarishini o'rganadi. Shunga ko'ra, termodinamikaviy jarayonlarning ba'zi xillari bilan quyida tanishtirilib o'tiladi.

5.3 TERMODINAMIKAVIY JARAYONLAR

Termodinamikaviy jarayonlar bir necha sinfga bo'linadi: o'z – o'zicha boruvchi, o'z – o'zicha bormaydigan, muvozanat va nomuvozanat, termodinamikaviy qaytar va qaytmas jarayonlar va hokazo.

5.3.1. O'z – o'zicha boruvchi va o'z – o'zicha bormaydigan jarayonlar

Tabiatda mavjud bo'lgan jarayonlar ma'lum tomonga yo'nalgan bo'ladi, ularni orqaga qaytarish uchun energiya sarflash kerak bo'ladi. Masalan, doimo issiqlik issiq jismdan sovuq jisimga o'z – o'zicha o'tadi, turli bosimdagi gazlar o'z bosimini tenglashtirishga intiladi, ishqalanish jarayonlarida ish issiqlikka aylanadi, elektr yuqori potensialdan past potensial tomon o'tadi, idihslarga solingan suyuqlikning sirti tenglashadi, turli bosimdagi gazlar yuqori bosimdan past bosim tomon, ya'ni bosimlar tenglashish tomoniga boradi va hokazo. Bu xildagi jarayonlar ma'lum tezlik bilan muvozanat tomon harakat qiladi.

Suyultirilgan eritmalarda erigan modda zarrachalari orasida eruvchining juda ko'p molekullari bo'lganligidan bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir shu qadar kuchsizki, u eritmaning xossalari deyarli ta'sir etmaydi. Suyultirilgan eritmalarning xossalari erigan modda zarrachalarining tarkibiga va ularning o'lchamiga bog'liq bo'lmaydi, shu jihatdan suyultiri lgan eritmalar gazlarga o'xshaydi. Bunday eritmalarning xossalari hajm birligidagi zarrachalar soniga, ya'ni konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, xolos.

8.2. ERITMALARNING SINFLARI

Eritmalar xossalari ko'ra uch sinfga bo'linadi: ideal eritmalar, cheksiz suyultirilgan eritmalar va real eritmalar.

8.2.1. Ideal eritmalar

Bir xil agregat holatdagi va istalgan nisbatdagi tarkibiy qismlardan hosil bo'ladigan, issiqlik effekti ajralmaydigan, hajmi o'zgarmaydigan, ideal gazlar aralashganda entropiyaning o'zgarishi sodir bo'lgan o'zgarishga $\Delta S = \Delta S_{ideal}$ hamda $\Delta V=0$, ΔH (VIII.1) teng bo'lgan eritmalarga **ideal eritmalar** deb ataladi.

Ideal eritmalarning termodinamikaviy xossasi parsial molyar kattaliklar yordamida ifodalanadi. Masalan, bir mol eritma uchun

$$\Delta V = N_1 \Delta \bar{V}_1 + N_2 \Delta \bar{V}_2$$

$$\Delta H = N_1 \Delta \bar{H}_1 + N_2 \Delta \bar{H}_2$$

$$\Delta S_{uo} = N_1 \Delta \bar{S}_{1,uo} + N_2 \Delta \bar{S}_{2,uo} \text{ va hokazo.} \quad (8.2.)$$

Ideal eritmalarni ideal gazlardan farqi shundaki, ideal gazlarda zarrachalar orasida o'zaro ta'sir (tortishuv) yo'q, lekin ideal eritmalarning zarrachalari orasida o'zaro ta'sir bor, ammo bu ta'sir turli xil zarrachalarda bir xil bo'ladi.

O'xshash xossali moddalardan tashkil topgan eritmalar

Maruza rejası

- 8.1. Suyultirilgan noelektrolit eritmalar.
- 8.2. Eritmalarning sinflanishi.
- 8.3. Termodinamik faollik.
- 8.4. Eritma ustidagi bug' bosimi va Raul qonuni.
- 8.5. Eruvchanlik. Gaz va qattiq moddalarning suyuqlikda va suyuqliklarning bir – birida erishi.
- 8.6. Ekstraksiya. Eritmalarinng qaynash temperaturasining ko'tarilishi va muzlash temperaturasining pasayishi.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Suyultirilgan noelektrolit eritmalar, elektrolitlar, noelektrolitlar, ideal eritmalar, cheksiz suyultirilgan eritmalar, krioskopiya va ebulioskopiya konstantalar, Genri qonuni, Raul qonuni.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

8.1. SUYULTIRILGAN NOELEKTROLIT ERITMALAR

Eritmada erigan modda molekullari bilan erituvchi molekullari orasida fizikaviy va kimyoviy o'zaro ta'sirlar bo'lgani sababli eritmaning xossalari erigan moddaning va toza erituvchining xossalaridan farq qiladi. Bundan tashqari, eritmada erigan modda miqdori ko'p, ya'ni eritmaning konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, erigan modda molekullarining bir – biri bilan o'zaro ta'siri ham kuchli bo'lib, bu ham eritmaning xossalarini anchagina o'zgartirib yuboradi va ularni o'rganish qiyinlashadi. Shu sababli eritmalarning ko'p xossalari suyultirilgan eritmalarida o'rganiladigan va eritmalariga doir ko'p qonunlar ham suyultirilgan eritmalar uchun keltirib chiqarilgan.

Ular «o'z – o'zicha» boradigan yoki musbat jarayonlar deyiladi. Bu xil jarayonlarda sistema ish bajaradi, ya'ni energiya ajraladi.

Lekin yuqorida keltirilgan jarayonlar teskari yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunday jarayonlar ko'p. Masalan, issiqlikni sovuq jismdan issiq jismga o'tkazib (masalan, muzlatgichlarda) issiqlikni ishga aylantirish mumkin. Bu xildagi jarayonlar energetika sanoatida keng qo'llaniladi. Lekin bu xildagi jarayonlar «o'z – o'zicha» bormaydi, ularning borishi uchun sistemaga tashqaridan qo'shimcha energiya berish, ya'ni sarflash kerak bo'ladi. Ular **o'z – o'zicha bormaydigan yoki manfiy jarayonlar** deyiladi.

O'z – o'zicha bormaydigan jarayonlarning sodir bo'lishi uchun ular o'z – o'zicha boradigan jarayonlar bilan birgalikda olib borilishi kerak. Masalan, o'z – o'zicha bormaydigan issiqlikning ishga aylanish jarayoni o'z – o'zicha sodir bo'ladigan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi. Shunday qilib, **o'z – o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun kompensatsiya zarur, ya'ni ular o'z – o'zicha boradigan jarayonlar bilan birlashtirilishi, tashqaridan energiya sarf qilinishi kerak.**

5.3.2. Termodinamikaviy qaytar jarayonlar

fizikaviy kimyo faniga ideal gaz, ideal eritma tushunchalari kiritilgan. Termodinamikada ham ideal jarayon tushunchasi ishlatiladi. Bu **termodinamikaviy qaytar jarayon (TQJ) deb ataladi.**

Ideal holat tushunchasini qo'llash va ularning qonunyatlarini o'rganish amaliy va nazariy ahamiyatga egadir. Nazariy ahamiyati shundan iboratki, ideal holat real holat qonunlarini aniqlashga yordam beradi. Masalan, ideal gazlarning holat tenglamasi – Klapeyron – Mendeleev tenglamasi – $PV = nRT$ asosida real gazlarning holat tenglamasi

bo'lmish – Van – der – Waals tenglamasi keltirib chiqarilgan. Amaliy ahamiyati ba'zan, ma'lum sharoitda real holat ideal holatga yaqinlashadi (masalan, siyraklashgan gazlar), aniq hisoblash talab qilinmaganda esa real holatga ideal holatning oddiy qonunlarini qo'llash mumkin. Shunday qilib, «ideal» tushunchasining kiritilishi bir qancha afzalliklarga ega.

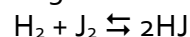
TQJ ideal bo'lib, haqiqatda u tabiatda uchramaydigan jarayon, lekin unga ma'lum aniqlik bilan yondoshish mumkin. **Agar jarayonni faqat to'g'ri tomonga emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bu vaqtda faqat sistemagina emas, balki atrofdagi muhit ham o'zining oldingi holatiga qaytsa, bunday jarayonga termodinamikaviy qaytar jarayon deb ataladi**, ya'ni bu jarayondan so'ng undan dunyoda hech qanday nom – nishon kolmasligi shart.

Muvozanat holatdan, cheksiz kichik farq qilgan holatga – kvazistatik holat deyiladi. Kvazistatik holatda cheksiz kichik o'zgarish shu jarayonni to'g'ri va teskari tomonga borishiga olib kelishi mumkin. Jarayon termodinamikaviy qaytar bo'ladi.

SHunday qilib, jarayon termodinamikaviy qaytar bo'lishi uchun: **a) jarayon bir yo'ldan borib, shu yo'ldan qaytishi; b) jarayonning hamma bosqichi qaytar bo'lishi; v) jarayonning hamma bosqichi muvozanat holatidan cheksiz kichik farq qilishi; g) qarama – qarshi kuchlarning farqi cheksiz kichik bo'lishi kerak.**

O'lchab bo'ladigan tezlikda boradigan jarayon termodinamikaviy qaytmas bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlarni termodinamikaviy qaytar ravishda olib borish usullari bilan quyidagi misolda tanishish mumkin.



Reaksiya muvozanatda turgan bo'lsin. Reaksiyani chapdan o'ngga olib borish uchun sistemaga H_2 , J_2 (yoki bittasini) ni qo'shish yoki sistemadan HJ ni chetlatish kerak. O'ngdan chapga siljitish uchun esa bu tadbirning teskarisini qilish kerak.

konsentratsiyalari ko'paytmasini reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari ko'ypaytmasi nisbatiga teng. U har qaysi reaksiya uchun ma'lum qiymatga ega. U haroratga, reaksiyaga kirishayotgan moddalar tabiatiga bog'liq, moddalar konsentratsiyalari va katalizatorning bor yo'qligiga to'g'ri reaksiya teskari reaksiyaga nisbatan qancha tez yoki sekin borishini ko'rsatadi.

Le – Shatele prinsipi – kimyoviy muvozanat holatidagi sistemaga tashqaridan ta'sir etilib, uning biror sharoiti o'zgartirilsa, sistemada o'sha tashqi ta'sirni kamaytirishga intiladigan jarayon kuchayadi.

Kimyoviy muvozanatga konsentratsiya o'zgarishini ta'siri – Le – SHatele tamoiliga muvofiq, kimyoviy muvozanatdagi sistemada moddalardan birining konsentratsiyasi oshirilsa, sistemada mumkin bo'lgan reaksiyalardan shunday reaksiya kuchayadiki, natijada konsentratsiyasi oshirilgan modda sarf bo'ladi.

Kimyoviy muvozanatga haroratning ta'siri – Le – Shatele prinsipiga muvofiq, kimyoviy muvozanatdagi sistemaning harorati oshirilganda, kimyoviy muvozanat harorat pasayadigan, ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiya tomonga siljiydi, aksincha, haroratning pasaytirilishi, kimyoviy muvozanatni issiqlik ajralib chiqadigan reaksiya tomonga siljitadi.

Kimyoviy muvozanatga bosimning ta'siri – Le – Shatele pirsipiga muvofiq, agar muvozanat holatdagi sistemaning bosimi oshirilsa, kimyoviy muvozanat bosimni pasaytiradigan reaksiya tomonga siljiydi, aksincha, bosim pasaytirilsa, muvozanat bosimni oshiruvchi reaksiya tomonga suriladi. Faqat gaz modda ishtirok etadigan muvozanat sistemalarda bosim o'zgarishi bilan kimyoviy muvozanat o'zgaradi.

VIII. ERITMALAR. NOELEKTROLIT ERITMALAR

3. Kimyoviy muvozanat qaysi qonunga asoslangan?
4. Massalar ta'siri qonuni to'g'risida ma'lumot bering.
5. Har qanday qaytar reaksiya umumiy holda qanday yoziladi?
6. To'g'ri reaksiya tezligi umumiy holda qanday yoziladi?
7. Teskari reaksiya tezligini umumiy holda yozib ko'rsating.
9. Kimyoviy muvozanatni siljitish uchun qanday omillardan foydalaniladi?
10. Vant – Goff izotermasi to'g'risida ma'lumot bering.
11. Kimyoviy reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalari qanday yoziladi?
12. Geterogen sistemalarda muvozanat qanday kechadi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Gomogen muvozanat – reaksiya boradigan muhit bir jinsli bo'lganda kechadigan muvozanatdir. Gomogen muvozanatga spirt va sirka kislota dan murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasi misol bo'la oladi.

Geterogen muvozanat – reaksiya boradigan muhit ko'p jinsli bo'lganda kechadigan muvozanatdir, ya'ni bir – biridan chegara sirtlar bilan ajralgan geterogen moddalar sistemasida bo'ladigan muvozanatdir.

Sovunlanish reaksiyasi – murakkab efir bilan ekvimolekulyar miqdorda suv aralashtirilganda, ular o'zaro birikib spirt va karbon kislota hosil qilish reaksiyasidir. Masalan, sirka etil efiri suv bilan birikib etil spirti va sirka kislota hosil bo'ladi.

Massalar ta'siri qonuni – bu qonunni A.K. Guldberg va P. Vaage (1867) quyidagicha ta'riflagan: kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi ko'paytmasiga to'g'ri proporsionaldir.

Muvozanat konstantasi – reaksiya mahsulotlari

Jarayon termodinamik qaytar bo'lishi uchun qo'shiladigan yoki olinadigan moddalarning miqdori har xil muvozanat konsentratsiyasidan (muvozanat holat qaror topgan paytdagi konsentratsiyadan) cheksiz kam farq qilishi kerak.

5.3.3. Muvozanat va nomuvozanat jarayonlar

Muvozanat jarayon sistemaning ichida boradi. Agarda, sistemaning holatini belgilovchi parametrlar – temperatura, bosim, konsentratsiya va umuman intensiv xossalar (sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan xossalar) sistemaning turli joylarida turlicha bo'lsa, bu parametrlar, massa va energiyaning tenglashishiga intilib, muvozanat tomon harakat qiladi. Bu xil jarayon izolirlangan sistemada boradi. Bunga o'z – o'zicha boruvchi jarayonlar misol bo'la oladi.

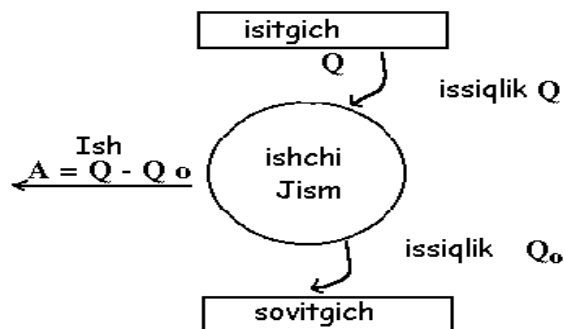
Nomuvozanat jarayon sistema bilan tashqi ta'sir o'rtasida boradi – sistemaning holatini belgilovchi tashqi ta'sirlar o'zgargan vaqtda sodir bo'ladi. Tashqi ta'sir o'zgarganda, sistema shu ta'sirga mos ravishda muvozanat holatiga keladi, demak, har qaysi vaqtda sistemaning parametrlari tashqi ta'sir bilan muvozanatda turadi. Agar tashqi ta'sirning o'zgarishi to'xtatilsa, shu on sistemadagi muvozanat jarayoni ham to'xtaydi. Bu xil jarayonlar qaytar va qaytmas borishi mumkin.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni bir necha xil postulatlar yordamida ta'riflanadi. Bu postulatlarining hammasi bir xil natijaga olib keladi. Xoxlagan postulatdan boshqa postulatlarni mantiqiy keltirib chiqarish mumkin.

Amaliyotda ko'p amalga oshiriladigan energetik o'zgarishlarni bo'lishi, ya'ni issiqlikni ishga aylanish jarayoni Klauzius postulati asosida amalga oshadi. **Klauzius postulatiga muvoviq – issiqlik issiq jismdan sovuq jismga o'z – o'zicha o'tadi.**

Issiqlik manbainig o'zida ishga aylanmaydi. Buning uchun

issiqlikni issiqlik manбайдan olib, ishga aylantiradigan ishchi jism bo'lishi kerak. Masalan, issiqlik gazga (ishchi jism) berilsa, u kengayib ish bajaradi. Davomli ish qilish uchun gazni uzluksiz kengaytirish kerak, lekin bu mumkin emas. Demak, gaz yana kengayib – siqilib o'zgarishi kerak. Agar gaz biror temperaturada kengaytirilsa va natijada ish bajarsa, u yana shu temperaturada siqilishi, kengaytirilganda bajarilgan ishga teng ish sarflanishi kerak. Demak, hech qanday foydali ish bajarilmaydi. Foydali ish bajarilishi uchun siqilishda sarflangan ish gazning kengayib bajargan ishidan kam bo'lishi kerak. Buning uchun siqilish jarayonini kengayishdagiga nisbatan pastroq temperaturada olib borish kerak. Demak, ishchi jism sovitilishi kerak, ya'ni issiqlik manbaining issiqligini ishga aylantirish uchun sovitgich ham bo'lishi shart (V. 1 – rasm)



V. 1 – rasm. Issiqlikning ishga aylanishi

Bunday holda Klauzius postultiga muvofiq, issiqlik manбайдan o'z – o'zicha sovitgichga o'taveradi. Shunday qilib, issiqlik manбайдan olingan Q issiqlikning hammasi ishga aylanmaydi, uning bir qismi issiq holida Q_0 sovitkichga beriladi, $A = Q - Q_0$ qismi esa ishga aylanadi. Issiqlikning ishga aylangan qismini Q ga nisbati $\eta = \frac{Q - Q_0}{Q}$ foydali ish koeffitsientidir.

5.4. KARNO SIKLI

etishda qo'shimcha kiritishga to'g'ri keladi. Bu qonun bir jinsli moddalar orasida bo'ladigan muvozanatlar uchungina tatbiq etiladi. Ko'p jinsli moddalar orasidagi muvozanat massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi. Massalar ta'siri qonuni bunday muvozanatlarga tatbiq etish uchun qattiq modda (suyuq modda) va gazlardan iborat sistemalarda qattiq moddalar bug'ining konsentratsiyasini ma'lum bir haroratda o'zgarmas kattalik deb qabul qilish kerak, chunki muvozanatdagi sistemada bo'lgan va o'zaro hamda reaksiyaning boshqa komponentlari bilan eritma hosil qilmaydigan qattiq va suyuq moddalarning muvozanat holatdagi bug' bosimi ularning shu haroratda to'yingan bug'i bosimiga teng. Ularning qiymatlari muvozanat konstantasi qiymatiga kiritiladi, lekin massalar ta'siri qonuni tenglamasiga yozilmaydi; u tenglamaga sistemadagi gomogen qismning parsial bosimigina yoziladi. Shu bilan geterogen muvozanatlar uchun massalar ta'siri qonunini tatbiq etish masalasi osonlashadi. Quyidagi misol geterogen sistemadagi muvozanatga ta'luqlidir. Domna pechida boradigan jarayonlardan eng muhimi quyidagicha tenglama bilan ifodalanadi: $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$. Bu jarayon uchun muvozanat konstantalarini topish kerak bo'lsa, FeO va Fe larni konstanta ifodasiga kiritishning hojati yo'q; shuningdek bu reaksiyada Δn nolga teng bo'lgani uchun $K_C = K_P$; K_P esa:

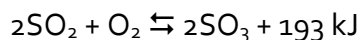
$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (7.21)$$

bo'ladi. Demak, bu sistemada muvozanat holati faqat CO va CO₂ ning parsial bosimiga bog'liq.

NAZORAT SAVOLLARI.

1. Qanday muvozanatga gomogen va geterogen muvozanat deyiladi?
2. Sovunlanish reaksiyasi qanday amalga oshadi?

Misol tariqasida:



tenglama bilan ifodalangan muvozanat sistemani olsak, SO_3 ning hosil bo'lishi ekzotermikaviy reaksiya bo'lganligi uchun Le –SHatele tamoiliga muvofiq, harorat oshirilganda SO_3 ajaraladi, ya'ni muvozanat $2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ reaksiya tomonga siljiydi; aksincha, harorat pasaytirilganda SO_2 bilan O_2 birikib, SO_3 hosil qiladi, ya'ni muvozanat $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ reaksiya tomonga siljiydi.

7.5.3. Kimyoviy muvozanatga bosimning ta'siri

Faqat gaz moddalar ishtirok etadigan muvozanat sistemalarda bosim o'zgarishi bilan kimyoviy muvozanat o'zgaradi. Le–SHatele tamoiliga muvofiq, agar muvozanat holatidagi sistemaning bosimi oshirilsa, kimyoviy muvozanat bosimini pasaytiradigan reaksiya tomonga siljiydi; aksincha, bosim pasaytirilsa, muvozanat bosimni oshiruvchi reaksiya tomonga suriladi. Lekin shuni ham esda tutish kerakki, o'zgarmas haroratda va reaksiya olib borilayotgan berk idishda bosim o'zgarishi uchun molekullarning umumiy soni kimyoviy reaksiya natijasida o'zgarishi lozim.

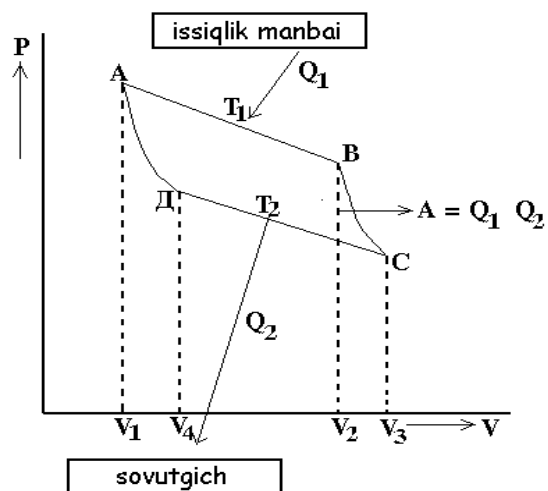
Bosim oshirilganda kimyoviy muvozanat gazning oz sondagi molekullari hosil bo'ladigan reaksiya tomonga suriladi; bosim pasaytirilganda esa ko'p sondagi molekullar hosil bo'ladigan reaksiya tomonga siljiydi.

7.6. GETEROGEN SISTEMALARDA BO'LADIGAN MUVOZANAT

Bir – biridan chegara sirtlari bilan ajralgan geterogen (ko'p jinsli) moddalar sistemasida bo'ladigan muvozanat **geterogen muvozanat** deyiladi. Le – Shatele tamoyili geterogen sistemalar uchun ham qo'llanilaveradi, lekin massalar ta'siri qonunini tatbiq

Termodinamikaning ikkinchi bosh qonuni 1824 yilda S. Karno tomonidan ochilgan va Karno sikli bilan bog'langan. Shunga ko'ra, bu sikl amaliy hamda tarixiy ahamiyatga egadir. Karno siklida, o'z – o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni o'z – o'zicha boruvchi jarayon bilan qo'shib birgalikda olib borish kerakligi yaqqol ko'rsatilgan. Karno siklida, o'z – o'zicha bormaydigan – issiqlikni ishga aylanish jarayoni o'z – o'zicha boruvchi jarayonni issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'z – o'zicha o'tish jarayoni bilan qo'shib birgalikda olib borganda amalga oshishi mumkinligi ko'rsatilgan. Shu bilan birga texnikada amaliy ahamiyatga ega bo'lgan foydali ish koeffitsienti (η) ning nimalarga bog'liqligi va uni oshirish usullari ko'rsatilgan.

Karno sikli T_1 – temperaturali issiqlik manbai va T_2 – temperaturali sovutkich rezervuaridan iborat. Ular juda katta hajmda bo'lib, isitgichdan issiqlik olinganda va sovutgichga issiqlik berilganda, ularning temperaturasi deyarli o'zgarmaydi. Hamma jarayonlar kvazistatik muvozanat holatidan cheksiz kichik farq qiladigan holatda bosqichlab olib boriladi. Bular esa hamma jarayonni termodinamik qaytar ravishda olib borishni ta'min qiladi. Karno sikli aylanma jarayon bo'lib, jarayondan so'ng sistema va tashqi muhit o'zining oldingi holatiga qaytadi. Ikki rezervuar o'rtasida ishchi jism – ideal gaz o'rnatilgan, gaz kengaygan – qislganda porshen ideal holatda harakat qiladi. Karno sikli V.2 – rasmda tasvirlangan



V. 2 – rasm. Karno sikli.

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

- a) gazning izotermik kengayishi – AB izotermasi;
- b) gazning adiabatik kengayib, sovishi – BC adiabatasi;
- v) gazning izotermik siqilishi – CD izotermasi;
- d) gazning adiabatik siqilib, isishi – DA adiabatasi.

5.5 ENTROPIYA

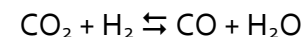
Agar Karno sikli bir qancha kichik sikllardan tashkil topgan deb faraz qilinsa, bunda siklning sovutkichi ikkinchi siklning issiqlik manbai bo'lib, bu manba olgan issiqlikning hammasini ikkinchi siklga bersa, ikkinchi siklning sovutgichi uchinchi siklning issiqlik manbai bo'ladi va hokazo, u holda tenglama quyidagicha yoziladi:

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

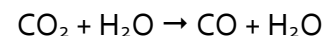
intiladigan jarayon kuchayadi.

7.5.1. Kimyoviy muvozanatga konsentratsiya o'zgarishning ta'siri

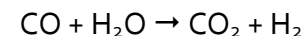
Le – Shatele tamoiliga ko'ra, kimyoviy muvozanatdagi sistemada moddalardan birining konsentratsiyasi oshirilsa, sistemada mumkin bo'lgan reaksiyalardan shunday reaksiya kuchayadiki, natijada konsentratsiyasi oshirilgan modda sarf bo'ladi. Masalan:



tenglama bilan ifodalanadigan sistema berilgan bo'lsa, bu sistemaga qo'shimcha CO_2 berilsa, sistema CO_2 ning konsentratsiyasini kamaytirishga intiladi, ya'ni kimyoviy muvozanat:



reaksiya tomonga siljiydi. Aksincha, agar CO_2 ning miqdori kamaytirilsa, sistema uni ko'paytirishga intiladi, ya'ni kimyoviy muvozanat:



reaksiya tomonga siljiydi.

7.5.2. Kimyoviy muvozanatga haroratning ta'siri

Le – Shatele tamoiliga muvofiq, kimyoviy muvozanatdagi sistemaning harorati oshirilganda, kimyoviy muvozanat harorat pasayganda, ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiya tomonga siljishi kerak. Aksincha, haroratning pasaytirilishi, kimyoviy muvozanatni issiqlik ajralib chiqadigan reaksiya tomonga siljitadi.

Demak, haroratning ko'tarilishi endotermikaviy reaksiyaning borishiga, pasayishi ekzotermikaviy reaksiyaning borishiga yordam beradi.

izoxora – izobara tenglamasi

$$\frac{d \ln Kc}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (7.19)$$

ko'rinishda bo'ladi.

Bu tenglamadan quyidagi xulosalarni keltirib chiqarish mumkin: a) agar reaksiya ekzotermik bo'lsa, issiqlik musbat ishorali bo'ladi, demak, $\frac{d \ln K}{dT} < 0$ bo'ladi, ya'ni K bilan T teskari proporsional ravishda bog'lanadi, demak, Tortishi bilan K kamayadi, ya'ni reaksiya unumi kamayadi. Shunga ko'ra, ekzotermik reaksiyalarning unumini oshirish uchun ularni mumkin qadar past temperaturada olib borish kerak. Endotermik reaksiyada aksincha K bilan T orasidagi miqdoriy bog'lanishni bilish va zaruriy amaliy hisoblarni bajarish uchun izoxora – izobara tenglamasini integrallash kerak. (7.19) tenglama integrallansa:

$$\ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q}{RT^2} dT; \quad \ln Kc = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U}{RT^2} dT;$$

$$\ln Kp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (7.20)$$

Bu integralni yechish uchun issiqlik effektining temperaturaga bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak.

7.5. KIMYOVIY MUVOZANATNING SILJISHI. LE – SHATELE TAMOILI

Kimyoviy reaksiyalar muvozanatiga moddalar konsentratsiyasi, bosim va haroratning ta'siri, 1884 yilda ta'riflangan Le – Shatele tamoiliga bo'ysunadi. Bu tamoil quyidagicha ta'riflanadi: **Kimyoviy muvozanat holatidagi sistemaga tashqaridan ta'sir etilib, uning biror sharoiti o'zgartirilsa, sistemada o'sha tashqi ta'sirni kamaytirishga**

$$\text{yoki} \quad \sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (V.1)$$

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

bu yerda $\oint$ - ishorasi yopiq kontur bo'yicha olingan integralni ifodalaydi. Matematik nazariyaga muvofiq agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa shunday bir funksiya borki uning to'la differensial integral ostidagi ifodaga teng bo'ladi. Bu funksiya S bilan belgilanadi. Bu funktsiyani Klauzius **entropiya** deb atagan. S ning to'la differensial

$$ds \frac{\delta Q}{T} \text{ bo'ladi} \quad (V.2)$$

Entropiya qiymati J/k mol · grad bilan ifodalanadi.

Entropiya ham, **huddi sistemaning ichki energiyasi singari sistemaning holat funksiyasi (to'liq funksiya) bo'lib, uning o'zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq jarayonning yo'liga bog'liq emas.** SHunga ko'ra, sistema bir holatdan ikkinchi holatga kelsa, entropiyaning o'zgarishi

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

bilan ifodalanadi. 1909 yilda yunon matematiki Karateodor entropiyaning haqiqatda ham mavjudligini isbotladi va termodinamikaning ikkinchi bosh qonuni hech qanday farqsiz matematik usullar bilan ta'riflanadi.

Entropiya moddaning miqdoriga bog'liq, demak, ekstensiv miqdordir. **Entropiya additiv (yig'indi) miqdordir**, ya'ni sistema entropiyasi uni tashkil etgan tarkibiy qismlar entropiyasi yig'indisiga teng, uning o'zgarishi esa ayrim bo'laklar entropiyasi o'zgarishi yig'indisiga teng; murakkab jarayon entropiyasining o'zgarishi jarayonni tashkil etuvchi ayrim jarayonlar entropiyalarining o'zgarishlari yig'indisiga teng.

5.6. IKINCHI QONUNNING ASOSIY TENGLAMASI

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

$$ds \frac{\delta Q}{T} \quad (V.3)$$

$$\text{yoki} \quad \delta Q = TdS \quad (V.4)$$

shaklida ifodalanadi.

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

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_2} \text{ bo'ladi.}$$

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

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{T} \right)_{\text{QAYTAR}} > \left(\frac{Q_1 - Q_2}{T} \right)_{\text{QAYTMAS}} \quad (V.5)$$

$$\delta Q_{\text{Qaytar}} > \delta Q_{\text{Qaytmas}} \quad (V.6)$$

Demak (V.3) va (V.4) tenglamalardan har qanday qaytmas jarayon uchun:

$$ds \frac{dQ}{T} \quad (V.7)$$

$$\text{yoki} \quad TdS \geq dQ \quad (V.8)$$

bo'ladi.

(V.3) va (V.7) tenglamalarni birlashtirib quyidagicha yozish mumkin:

tenglamasi (7.10) ni temperatura bo'yicha differensiallansa:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) = R \ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} - R \ln Kp - RT \frac{d \ln Kp}{dT}$$

(7.13)

ga ega bo'linadi:

$$\text{Gibbs - Gelmgols tenglamasi} \left[\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \right]:$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad (7.14)$$

dagi ΔG o'rniga uning qiymati (7.10) tenglamadan va $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)$ ning qiymati (7.13) tenglamadan olib quyilsa:

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7.15)$$

yoki $Qp = \Delta H$ bo'lganligidan

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{Qp}{RT^2} \quad (7.16)$$

kelib chiqadi.

(7.15) **tenglamalari reaksiyaning izobara** tenglamasi deyiladi. Agar jarayon izotermik – izoxorik ravishda borsa:

$$\frac{d \ln Kc}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (7.17)$$

$$\frac{d \ln Kc}{dT} = \frac{Qv}{RT^2} \quad (7.18)$$

(7.17), (7.18) tenglamalar izoxora (7.17) va izobara (7.18) tenglamalari deyiladi. Agar bu tenglamalar umumlashtirilsa,

$$A_{\max} = RT \left(\ln Kp \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \right) \quad (7.12)$$

(7.10.), (7.11.) va (7.12.) tenglamalar **kimyoviy reaksiyalar izotermasi** yoki **Vant – Goff izotermasi** deyiladi. Real sistemalar uchun bosim o'rniga uchuvchanlik, konsentratsiya o'rniga termodinamik aktivlik ifodalarini qo'yish kerak bo'ladi.

Turg'un temperatura va turg'un hajmda, yoki turg'un temperatura va turg'un bosimda reaksiyalar faqat ΔT yoki ΔG kamayadigan yo'nalishda boradi va ular minimal qiymatga ega bo'lganida muvozanat qaror topadi. Reaksiyaning izoterma tenglamasi har qanday reaksiya uchun ΔT va ΔG qiymatlarni hisoblashga va demak, reaksiya qaysi yo'nalishda borishini aniqlashga imkon beradi.

Ma'lum moddaning kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati uning kimyoviy moyilligi bilan o'lchanadi. Bertlo prinsipiga ko'ra, kimyoviy moyillik o'lchovi sifatida reaksiya davrida ajralib chiqqan issiqlik qabul qilinishi kerak. Endotermik reaksiyalarning mavjudligi bu fikrning mutlaq nolga yaqin temperaturada o'z kuchini saqlaydi. Kimyoviy reaksiyalarning o'z – o'zicha borish – bormasligini aniqlashda reaksiyaning issiqlik effekti bilan bir qatorda entropiyaning o'zgarishiga, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq ekanligi ham e'tiborga olinishi kerak. Izoterma tenglamasiga muvofiq, reaksiyalarning o'z – o'zicha borish – bormasligi umumiy sharti reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari orasidagi nisbatga ham bog'liq.

7.4. KIMYOVIY REAKTSIYALARNING IZOXORA VA IZOBARIK TENGLAMALARI

Muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liq holda o'zgarishini izoxora – izobara tenglamalari ifodalaydi. Izoterma

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (V.9)$$

$$\text{yoki} \quad TdS \geq \delta Q \quad (V.10)$$

tenglik ishorasi (=) qaytar va tengsizlik ishorasi (><) qaytmas, o'z – o'zicha boradigan jarayonlarga mansub. Bu (V.9) va (V.10) tenglamalar ikkinchi qonunning asosiy tenglamasi bo'lib, uning matematikaviy ifodasidir.

5.7. JARAYONLARNING YO'NALISHI VA MUVOZANATNING SHARTI

Izolirlangan sistemada jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini va qaysi sharoitda muvozanat qaror topishini entropiyaning o'zgarishidan bilish mumkin. Izolirlangan sistema atrofidan energiya olmaydi va bormaydi, ya'ni bu xildagi almashinish bo'lmaydi. Shunga ko'ra, izolirlangan sistemada $U = \text{const}$, $du = 0$ va $V = \text{const}$ bo'ladi.

(V.9) va (V.10) tenglamalar izolirlangan sistemaga nisbatan qo'llanilsa va bu sistema $Q = \text{const}$ ekanligi ko'zda, tutilsa, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$ds \geq 0; \quad S_2 - S_1 \leq 0 \quad (V.11)$$

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

$$ds = 0 \text{ va } \Delta S = 0 \quad (V.12)$$

Demak, **izolirlangan sistema qaytar jarayon borganda entropiya o'zgarmaydi.** Qaytmas jarayon borganda (V.11) tenglamaga muvofiq:

$$dS > 0 \text{ yoki } \Delta S > 0 \quad (V.13)$$

O'z – o'zicha boradigan barcha jarayonlar qaytmas bo'lganligidan sistema entropiyasi ortadi. Buni quyidagicha ta'riflash mumkin: **izolirlangan sistemada jarayonning ikki tomonga borishi mumkin bo'lsa, faqat sistemaning**

entropiyasi ortadi va o'z – o'zicha boradigan jarayonlar sodir bo'ladi, ya'ni sistema entropiyasini oshiradigan jarayonlarga o'z – o'zicha borishi mumkin. Agar entropiya kamaysa $\Delta S < 0$ jarayon bormaydi.

Izolirlangan sistema jarayon borishi bilan uning entropiyasi ham orta boradi, shu bilan bir qatorda u muvozanat holatiga yaqinlasha boradi. Entropiya maksimal qiymatga yetganda, muvozanat qaror topadi. SHunday qilib, izolirlangan sistemada boradigan jarayonlarda termodinamik muvozanat shartini quyidagicha yozish mumkin:

$$ds = 0; \quad d^2S < 0 \quad (V.14)$$

5.8. GIBBS VA GELMGOLS ENERGIYALARI

Izolirlangan sistemada jarayonning yo'nalishi va muvozanatning qaror topishi shartini entropiya qiymatlarining o'zgarishi ifodalaydi. Izolirlanmagan sistemada turg'un temperaturada boradigan jarayonlarda bu vazifani Gibbs energiyasi (funktsiyasi) va Gelmgols energiyasi (funktsiyasi) bajaradi (1960 y.). Bu ikkala funktsiya – 1960 yilgacha **izotermik potentsiallar** deb, Gelmgols energiyasi **izoxorik potentsial** yoki erkin energiya, Gibbs energiyasi – **izobarik potentsial** yoki termodinamik potentsial deb, yuritilar edi. Hozir ham «Izotermik potentsial» atamasi ishlatilib turiladi. Gelmgols va Gibbs energiyalari holat funktsiyasi, ya'ni to'liq funktsiya bo'lganligidan Gelmgols funktsiyasi, Gibbs funktsiyasi deb ham ataladi.

Ko'p jarayonlar izotermik – izoxorik ravishda – turg'un temperatura va turg'un hajmda ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$) yoki izotermik – izobarik ravishda – turg'un temperatura va turg'un bosimda ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$) boradi. Shunga ko'ra, izotermik – izoxorik jarayonlarda Gelmgols funktsiyasi, izotermik – izobarik jarayonlarda Gibbs funktsiyasi qo'llaniladi. Gelmgol energiyasi

moddalar reaksiyaga kirishsa va reaksiya izotermik – izobarik sharoitda borayotgan bo'lsa, Gibbs funksitasining o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G = \Sigma M_{idni} = (d_{MD} + g_{MG}) - (aM_a + e_{MB}) \quad (7.8.)$$

bu tenglamaga M qiymati o'rniga $M_O + RT \ln P$ quyilsa:

$$\Delta G = (dMO, D + gMO, G - aMO, A - b_{MO}, B) + RT(d \ln P_D + g \ln P_G - a \ln P_A - b \ln P_B)$$

$\Sigma_{MO,i} = -RT \ln K_p$ va (8) tenglamalardan:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (7.9.)$$

yoki

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right) \quad (7.10)$$

Xuddi shunday mulohazalar bilan Gelmgols funktsiyasining o'zgarishi:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_c \right) \quad (7.11)$$

demak, $A_{\max} = -\Delta F$ bo'lganligidan, maksimal ishning o'zgarishi:

reaksiyalar tezligi tenglashadi:

$$V_1 = V_2 \quad K_1[A]^m[B]^n = K_2[C]^p \cdot [D]^q \quad (7.5.)$$

Bundan

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} \quad (7.6.)$$

kelib chiqadi.

Ma'lum haroratda K_1 va K_2 o'zgarmas qiymat bo'lgani uchun ularning nisbati ham o'zgarmasdir.

$$\frac{K_1}{K_2} = K_C \text{ yoki } K_C = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} \quad (7.7.)$$

bu yerda, K_C muvozanat konstantasi bo'lib, u reaksiya mahsulotlari konsentratsiyalari ko'paytmasining reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasi nisbatiga teng. K_C har qaysi reaksiya uchun ma'lum qiymatga ega. U haroratga, reaksiyaga kirishayotgan moddalar tabiatiga bog'liq, moddalar konsentratsiyalari va katalizatorning bor – yo'qligiga bog'liq emas. K_C ayni sharoitda to'g'ri reaksiya teskari reaksiyaga nisbatan qancha tez yoki sekin borishini ko'rsatadi. Agar $K_C > 1$ bo'lsa, to'g'ri reaksiya tezroq, agar $K_C < 1$ bo'lsa, teskari reaksiya tezroq boradi. $K_C = 1$ bo'lsa, ikkala reaksiyaning tezligi o'zaro teng bo'ladi.

7.3. VANT – GOFF IZOTERMASI

$aA + bB \rightleftharpoons dD + gG$ reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilinsa, P_A , P_B , P_D , P_G tegishli moddalarning boshlang'ich parsial bosimlari bo'lsa, A, B, D va G moddalar shunchalik ko'p bo'ladi deb faraz qilinsa, A moddadan **a mol** B moddadan **b mol** reaksiyaga kirishib **d mol** D va **g mol** G modda hosil qilganda, sistemaning tarkibi deyarli o'zgarmasdan qoladi deb hisoblanadi. Reaksiya bu yo'sinda o'tkazilganda, jarayon termodinamikaviy qaytar bo'ladi. Agar ko'rsatilgan miqdordagi

yoki funksiyasi ortadi, G_1 ba'zan Φ harfi bilan belgilanadi.

Izotermik – izoxorik jarayonlarda uning yo'nalishini va muvozanat shartini Gelmgols energiyasini qiymati, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi qiymatiing o'zgarishi ifodalaydi.

Izotermik – izoxorik jarayonda bajarilgan ish Gelmgols funksiyasining kamayishiga teng yoki undan kichik bo'ladi.

Agar jarayon qaytar bo'lsa, maksimal ish – $A_{\max}$ bajariladi va u Gelmgols funksiyasining kamayishiga teng bo'ladi.

$$A_{\max} = -\Delta F \quad (V.15)$$

Agar jarayon qaytar bo'lmasa, bajarilgan ish Gelmgols funksiyasining kamayishidan kam bo'ladi:

$$A < -\Delta F \quad (V.16)$$

$\bar{B} = U - TS$ tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = F + TS$$

Sistemaning ichki energiyasini ikki energiya yig'indisidan-Gelmgols funksiyasini F va bog'langan energiya TS dan iborat deb qarash mumkin.

Turg'un temperatura va turg'un hajmda qaytar jarayon borganda Gelmgols funksiyasini qiymati o'zgarmaydi, qaytmas, o'z-o'zicha boradigan jarayon sodir bo'lganda Gelmgols funksiyasining qiymati kamayadi, ya'ni bu sharoitda jarayon Gelmgols funksiyasi kamayadigan yo'nalishda boradi. Gelmgols funksiyasining qiymati minimumga yetganda, muvozanat qaror topadi. Demak, muvozanat shartining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$dF = 0 \quad dF > 0 \quad (V.17)$$

Turg'un temperatura va turg'un bosimda boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartini Gibbs funksiyasi (G) qiymatining o'zgarishi ifodalaydi.

O'z – o'zicha boradigan jarayonlarda Gibbs

funktsiyasining qiymati kamayadi, ya'ni jarayon Gibbs funktsiyasining kamayishi tomon boradi. Gibbs funktsiyasi minimum qiymatga ega bo'lganda, muvozanat qaror topadi.

5.9. QAYTMAS JARAYONLAR TERMODINAMIKASI

Qaytar jarayonlarga mansub matematikaviy ifodalarda tenglik belgisi (=), qaytmas jarayonlarda notenglik belgisi (>) mavjud. Shunga ko'ra, ikkinchi qonunning termodinamikaviy parametrlarini qaytmas jarayonlarni hisoblashda qo'llab bo'lmaydi. Bu imkoniyatni qaytmas (nostatsionar) jarayonlar termodinamikasi yaratadi.

Klassik termodinamika, uning I va II qonunlari, asosan, qaytar yoki muvozanat holatdagi jarayonlarni o'rganish bilan shug'ullanadi. Lekin tabiatda ko'pchilik jarayonlar ba'zan ochiq sistemalar deb ham ataladi. Muvozanat (qaytar) jarayonlarning borish tezligi cheksiz kichik bo'lganligidan, klassik termodinamikada jarayonning borishiga vaqtning ta'siri tekshirilgan emas. Nomuvozanat sistemalardagi jarayon o'lchash mumkin bo'lgan aniq tezlik bilan sodir bo'ladi. Shunga kura jarayonning borishiga vaqtning ta'sirini o'rganish asosiy vazifalardan biridir.

Qaytmas jarayonlar bir necha sinfga bo'linadi. Qaytmas jarayonlar turli oqimlar paydo bo'lishi natijasida vujudga keladi. **Sistemada intensiv xossalarning hamma joyda bir xil bo'lmazligi (gradientining mavjudligi) natijasida turli oqimlar hosil bo'ladi.** Masalan, sistemaning turli joyida temperaturaning turlicha bo'lishi, ya'ni temperatura gradientining mavjudligi tabiatda issiqlik oqimini yuzaga chiqaradi. Agar metall simning bir uchi qizdirilib, ikkinchi uchi sovitsa, sim bo'ylab issiqlik oqimi o'ta boshlaydi. Sistemaning ikki joyida moddalar kotsentratsiyasi har xil bo'lsa, ya'ni kotsentratsiya gradienti mavjud bo'lsa, modda bir joydan ikkinchi joyga kela boshlaydi – diffuziyaviy oqim vujudga

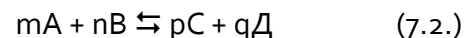
moddalar soni hajm birligida qancha ko'p bo'lsa, reaksiya shuncha tez boradi. $A + B \rightleftharpoons AB$ reaksiya uchun massalar ta'siri qonunining matematik ifodasi:

$$V = K \cdot C_A \cdot C_B \quad (7.1.)$$

bu yerda, V – AB modda hosil bo'lish reaksiyasining tezligi; C_A , C_B – moddalarning konsentratsiyalari, K – kimyoviy reaksiyaning tezlik konstantasi bo'lib, vaqt birligi ichida dastlabki moddalarning qancha qismi reaksiyaga kirishganini ko'rsatadi. Kimyoviy reaksiyaning tezlik konstantasi (K) reaksiyaga kirishayotgan moddalar tabiatiga, haroratga, katalizatorning bor – yo'qligiga bog'liq bo'lib, reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasiga bog'liq emas. Yuqorida aytilgan qaytar reaksiyalar qatoriga quyidagi reaksiyalarni kiritish mumkin: 1) yodning ajralishi, 2) HI ning ajralishi, 3) HCl ning ajralishi, 4) ammiakning hosil bo'lishi va hokazo. Bu reaksiyalar gomogen sistemalar uchun misol bo'la oladi, chunki bu holda moddalar yo faqat gaz holatida yoki faqat eritmada bo'ladi.

7.2. KIMYOVIY MUVOZANAT KONSTANTASI

Har qanday qaytar reaksiyani umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



Bu yerda m, n, p, q – reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning stexiometrik koeffitsienti. Bunda to'g'ri reaksiya, ya'ni chapdan o'ngga boradigan reaksiya tezligi:

$$V_1 = K_1 [A]^m \cdot [B]^n \quad (7.3.)$$

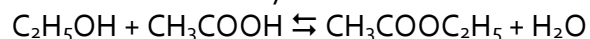
SHunga o'xshash teskari, ya'ni o'ngdan chapga tomon boradigan reaksiya tezligi:

$$V_2 = K_2 [C]^p [D]^q \quad (7.4.)$$

Bu tenglamalarda, K_1 va K_2 to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari.

Kimyoviy muvozanat qaror topganda to'g'ri va teskari

Umumiy kimyo kursidan ma'lumki, qaytar reaksiyalar oxirigacha bormaydi, biror muvozanat holatiga o'tadi. Bunday muvozanatlar reaksiya boradigan muhitning bir jinsli yoki ko'p jinsli bo'lishiga qarab, **gomogen** yoki **geterogen muvozanat** deb ataladi. Gomogen muvozanatga, spirt va sirka kislotadan murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasi misol bo'ladi:



Agar spirt bilan sirka kislotani ekvimolekulyar miqdorlarda aralashtirilsa, ular o'zaro birikib, murakkab efir va suv hosil qiladi; olingan moddalarning 2/3 qismi reaksiyaga «kirishadi», 1/3 qismi reaksiyaga «kirishmay» qoladi. Bu reaksiya eterifikatsiya reaksiyasi deyiladi. Aksincha, murakkab efir bilan ekvimolekulyar miqdorda suv aralashtirilsa, ular o'zaro birikib, spirt va sirka kislota hosil qiladi, olingan miqdorlarning 1/3 qismi reaksiyaga kirishadi. Reaksiya o'ngdan chapga tomon boradi. Bu reaksiya **sovunlanish** reaksiyasi deyiladi. Bu reaksiya qarama – qarshi ikki tomonga boradi, shu sababli, qaytar reaksiyadir. O'ngga va chapga boruvchi bu ikki reaksiya tezliklari baravarlashdi deguncha kimyoviy muvozanat qaror topadi. Agar kislotadan bir xil miqdorda olinib, spirtning miqdori doimo oshirib borilsa, kimyoviy muvozanat siljiy boshlaydi. Bu reaksiyani tekshirib, shunday natijaga kelish mumkinki, kislotadan 1 mol, spirtidan 50 mol olinsa, hamma kislotani murakkab efirga aylantirish mumkin bo'ladi. Demak, kimyoviy reaksiyaning borishi uchun moddalarning konsentratsiyasi katta ahamiyatga ega.

Kimyoviy muvozanat ta'limoti massalar ta'siri qonuniga asoslangan. Bu qonunni A.K. Guldberg va P. Vaage (1867) quyidagicha ta'riflangan: **kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi ko'paytmasiga to'g'ri proportsionaldir.**

Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, ularning o'zaro to'qnashish ehtimoli shuncha yuqori bo'ladi. Shunday qilib, reaksiyaga kirishuvchi

keladi. Potentsiallar gradienti borligi natijasida termoelektr oqimi hosil bo'ladi va hokazo. Oqimlarning paydo bo'lishiga temperaturalar farqi – gradienti, konsentratsiyalar farqi, potentsiallar farqi, kimyoviy moyilliklar farqi singari omillar sabab bo'lishi mumkin. Ular qaytmas jarayonlarda **kuch (yoki termodinamikaviy kuch)** deb ataladi. Bu kuchlar ta'sirida turli oqimlar – issiqlik oqimi, moddalar oqimi (diffuziya), elektr oqimi **kimyoviy oqim** (reaksiya) vujudga keladi.

5.10. ENTROPIYA VA EHTIMOLLIK

Termodinamikaning asosiy potentsiallarini ifodalaydigan parametrlar – temperatura va bosim juda ko'p sondagi zarrachalarning xossalriga bog'liq ravishda o'zgaradi. Masalan, gazlardan iborat sistemaning temperaturasi molekulalarning kinetik energiyasiga, binobarin ularning harakat tezligiga bog'liq. Lekin ayrim molekulalarning tezligi juda katta, ba'zilarining tezligi esa, aksincha, juda kichik bulishi mumkin. Lekin kuzatilgan temperatura ko'p sondagi molekulalarning o'rtacha tezligi bilan o'lchanadi. Agar molekulalarning soni kam bo'lsa, bunda o'rtacha tezlik o'z ma'nosini yo'qotadi.

SHuningdek, gazlar bosimi ham juda ko'p sondagi molekulalarning idish devoriga urilishi impulsi bilan o'lchanadi. Bunda uchta koordinata o'qi bo'yicha harakatlanuvchi molekulalarning soni teng, ya'ni har qaysi yo'nalishda umumiy molekulalarning 1/3 qismi harakatlanadi deb faraz qilinadi. Kam sondagi molekulaga bu to'g'ri kelmasligi mumkin. Agar sistema 3 molekuladan iborat bo'lsa, shu molekulalarning (uchchalasining) bir tomonga harakatlanish ehtimolligi ancha katta, lekin bir million molekula bo'lsa, hamma molekulalarning bir tomonga harakatlanishi ehtimoldan uzoq bo'ladi. Ana shu bayon etilganlarga asoslangan holda **temperatura va bosim statistik tabiatiga ega** deyiladi, ya'ni temperatura, bosim tushunchasi faqat juda ko'p sondagi zarrachalarda iborat sistemalar uchun xosdir.

Termodinamikaning ikkinchi bosh qonuniga muvofiq, izolirlangan sistemada barcha qaytmas jarayonlarda entropiya oshadi. Ikkinchi tomondan shu sharoitda sistema ehtimoli kam holatdan ehtimoli ko'p holatga o'tadi. Masalan, gaz molekulalarining idish hajmining bir chekkasida to'planib turish ehtimolligi kam hodisa, lekin butun idish hajmiga bir tekis tarqalish ehtimolliligi ko'p xodisadir. Shunday qilib, qaytmas jarayonlarda entropiya ortadi va sistema ehtimolligi kam holatdan ehtimolligi ko'p holatga o'tadi.

Ehtimollik nazariyasi faqat ko'p sondagi tarkibiy zarrachalardan iborat sistemalar yoki ko'p marta qaytariladigan jarayonlar uchun qo'llanilishi mumkin. Shunga ko'ra, ehtimollik bilan bog'langan temperatura, bosim va **entropiyalar statistik tabiatga ega**, ya'ni ko'p sonli zarrachalardan iborat sistemalaraga mansub. Shunga ko'ra, **termodinamikaning II bosh qonuni ham statistik tabiatga ega va uning qo'llanilishi ham uning statistik tabiati bilan chegaralanadi**. Birinchi qonun hamma joyda va har qanday sistemaga qo'llanaveradi, ya'ni u universaldir. **Ikkinchi bosh qonun esa faqat statistik sistemalar uchun qo'llanilishi mumkin.**

NAZORAT SAVOLLARI

1. Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari bir – biridan nima bilan farq qiladi?
2. Termodinamikaning ikkinchi qonuni qanday ta'riflarga ega?
3. Termodinamikaning ikkinchi qonunining asosiy vazifalari nimalardan iborat?
4. Termodinamikaviy jarayonlarga nimalar kiradi?
5. O'z – o'zicha boradigan jarayonlarga misollar keltiring.
6. O'z – o'zicha bormaydigan jarayonlarga misollar keltiring.
7. Qanday jarayonlarga termodinamikaviy qaytar

qiymatlarini hisoblash mumkin.

Termodinamikaning o'chinchi qonuni postulati – har qanday moddani mutlaq nolgacha sovutish mumkin emas, ya'ni mutlaq nol temperaturaga eritish mumkin emas.

VII. KIMYOVIY MUVOZANAT

Maruza rejası

- 7.1. Massalar ta'siri qonuni.
- 7.2. Kimyoviy muvozanat konstantasi.
- 7.3. Vant – Goff izotermasi.
- 7.4. Kimyoviy reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalari.
- 7.5. Kimyoviy muvozanatning siljishi. Le – Shatele tamoyili.
- 7.6. Geterogen sistemalarda bo'ladigan muvozanat.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Gomogen muvozanat, geterogen muvozanat, sovinlanish reaksiyasi, massalar ta'siri qonuni, muvozanat konstantasi, Vant – Goff izotermasi, Le – Shatele printsipi, kimyoviy muvozanatga kontsentratsiya o'zgarishining ta'siri, kimyoviy muvozanatga haroratning ta'siri, kimyoviy muvozanatga bosimning ta'siri.

Adabiyotlar: 1, 3, 4, 5.

7.1. MASSALAR TA'SIRI QONUNI

3. Qaysi nazariya termodinamikaning uchinchi qonuni deb ham ataladi?
4. Qanday postulatga Nernst postulati deyiladi?
5. Nimaga asosanib Plank sof holdagi kristalning entropiyasi nolga teng degan.
6. Plank postulati to'g'risida qisqacha tushuncha bering.
7. Entropiyaning mutlaq qiymati deganda nimani tushunasiz?
8. Termodinamikaning uchinchi qonuni postulati nimani ta'riflaydi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Termodinamikaviy funksiyalar – entalpiya (H), entropiya (S), Gibbs (G), va Gelmgols (F) funksiyalari hamda energiya (U) funksiyalari majmuasidir. Bu funksiyalarning faqat ma'lum jarayonda o'zgarishini aniqlashga termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari imkon beradi. Bu qonunlardan foydalanib termodinamikaviy funksiyalarning mutlaq qiymatini hisoblab topish mumkin emas, uchinchi qonundan foydalanib esa termodinamikaviy funksiyalarning mutlaq qiymatlarini topish mumkin bo'ladi.

Nernst postulati – temperatura pasaygan sari ΔH va ΔG ning qiymatlari bir – biriga yaqinlashib boradi va mutlaq nolda ΔH va ΔG o'zgarish chiziqlari bitta urinmaga ega bo'ladi va bu urinma T o'qiga parallel bo'ladi.

Plank postulati – mutlaq nolda har qanday element yoki birikmaning to'g'ri tashkil topgan sof holdagi kristalining entropiyasi nolga teng, moddaning boshqa hamma holatlardagi entropiyasi esa noldan kattadir.

Entropiyaning mutlaq qiymati – moddalarning har qanday holat va temperaturadagi entropiyasining mutlaq qiymati ma'lum bo'lsa, termodinamikaning tegishli tenglamalaridan foydalanib Gelmgols va Gibbs funksiyasi

jarayonlar deyiladi?

8. Qanday jarayonga muvozanat jarayon deyiladi?
9. Qanday jarayonga nomuvozanat jarayon deyiladi?
10. Karno sikli to'g'risida qisqacha ma'lumot bering.
11. Entropiya nima, u qanday funktsiyaga ega?
12. Ikkinchi qonunning asosiy tenglamasini tushuntiring.
13. Gibbs va Gelmgols energiyalari to'g'risida qisqacha ma'lumot bering.

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Termodinamikaning ikkinchi qonuni – har qanday sistema energiyaning intensivlik omili tenglashadigan muvozanat holatiga kelishiga harakat qiladi, bu qoida issiqlikka tatbiq etilsa, issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z – o'zicha o'tishi mumkin emas.

Termodinamik funktsiyalari – kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini ko'rsatuvchi funktsiyalardir, ular muvozanatning termodinamikaviy shartlarini aniqlab beradi.

O'z – o'zicha boruvchi jarayonlar (musbat jarayonlar) – tabitda mavjud bo'lgan jarayonlar bo'lib, ular ma'lum tomonga yo'nalgan bo'ladi, ularni orqaga qaytarish uchun energiya sarflash kerak bo'ladi. Masalan, doimo issiqlik issiq jismdan sovuq jismga o'z – o'zicha o'tadi, turli bosimdagi gazlar o'z bosimini tenglashtirishga intiladi, elektr yuqori potentsialdan past potentsial tomon o'tadi va boshqalar.

O'z – o'zicha bormaydigan jarayonlar (manfiy jarayonlar) – issiqlikni sovuq jismdan issiq jismga o'tkazish uchun, sistemaga tashqaridan qo'shimcha energiya berish kerak bo'ladi, bu xildagi jarayonlar energitika sanoatida keng qo'llaniladi.

Termodinamikaviy qaytar jarayonlar – fizikaviy kimyo faniga ideal gaz, ideal eritma tushunchalari kiritilgan,

termodinamikada ham ideal jarayon tushunchasi qo'llaniladi va u termodinamikaviy qaytar jarayon deb ataladi. Unga quyidagicha ta'rif berish mumkin: agar jarayonni faqat to'g'ri tomonga emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bu vaqtda faqat sistemagina emas, balki atrofdagi muhit ham o'zining oldingi holatiga qaytishidir.

Kvazistatik holat – muvozanat holatdan, cheksiz kichik farq qilgan holat bo'lib, bu holatda cheksiz kichik o'zgarish shu jarayonni to'g'ri va teskari tomonga borishiga olib kelishi mumkin.

Muvozanat jarayon – sistemaning holatini belgilovchi parametrlar – harorat, bosim, konsentratsiya sistemaning turli joylarida turlicha bo'lsa, bu parametrlar, massa va energiyaning tenglashishiga intilib, muvozanat tomon harakat qiladi, bu xil jarayon izolirlangan sistemada borib, o'z – o'zicha boruvchi jarayonlar misol bo'la oladi.

Klazius postulati – unga muvofiq, issiqlik issiq jismdan sovuq jismga o'z – o'zicha o'tadi. Amaliyotda ko'p amalga oshiriladigan energetik o'zgarishlarni bo'lishi, ya'ni issiqlikni ishga aylantirish jarayoni Klazius postulati asosida amalga oshadi.

Ishchi jism – issiqlikni issiqlik manбайдan olib, ishga aylantiradigan jism bo'lib, u davriy ravishda kengayib siqilib o'zgarishi kerak.

Karno sikli – unda o'z – o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni o'z – o'zicha boruvchi jarayon bilan qo'shib birgalikda olib borish kerakligini ko'rsatuvchi sikldir.

VI. TERMODINAMIKANING UCHINCHI QONUNI

Ma'ruza rejasi

- 6.1. Umumiy ma'lumot.
- 6.2. Nernst – Plank postulatlar.
- 6.3. Entropiyaning mutlaq qiymati.

Plank postulatidan foydalanib, moddalar termodinamik funksiyalarning turli holat va turli temperaturaga bog'liq holda o'zgarishini, bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi yashirin issiqlik effekti (suyuqlanish, bug'lanish, polimorf o'zgarish va hokazo issiqliklari) qiymatlarini bilish kerak bo'ladi.

Moddalarning har qanday holat va temperaturadagi entropiyasining mutlaq qiymati ma'lum bo'lsa, termodinamikaning tegishli tenglamalaridan foydalanib Gelmgols va Gibbs funksiyasi (G) qiymatlarini hisoblash mumkin.

6.4. MUTLAQ NOL TEMPERATURAGA ERISHISH MUMKIN EMASLIGI TO'G'RISDAGI POSTULAT

Aniqlanishicha mutlaq nol temperaturada hamma moddalar bir xil xossaga ega bo'ladilar, demak moddalar o'zlariga xos xususyatlarni yo'qotadilar, moddani xossasiz tasavvur qilish mumkin emas.

Karno siklida sovitgichlarning temperaturasi $T = 0$ ga teng bo'lsa, isitgichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin bo'lar edi. Bu esa termodinamikaning ikkinchi qonuniga ziddir.

Yuqorida bayon etilganlarga asoslangan holda termodinamikaning uchinchi qonunining **postulati** qo'yidagicha ta'riflanadi: **har qanday moddani mutlaq nolgacha sovutish mumkin emas, ya'ni mutlaq nol temperaturaga erishish mumkin emas.**

NAZORAT SAVOLLARI

1. Qanday funksiyalar, termodinamikaviy funksiyalarga mansub bo'ladi?
2. Termodinamikaning qaysi qonunlaridan foydalanib termodinamikaviy funksiyalarning mutlaq qiymatini topish mumkin?

Bu nazariyaning matematikaviy ifodasi quyidagicha

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{T \rightarrow O} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T \rightarrow O} \quad (6.6.)$$

$T \rightarrow O$ mutlaq nolga yaqinlashish ishorasidir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \Delta S \quad (6.7)$$

tenglamaga muvofiq:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S, \text{ demak } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = -\Delta S \quad (6.8)$$

(VI.6.) (VI.7.) tenglamalardan:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T \rightarrow O} = -(\Delta S)_{T \rightarrow O} = 0 \quad (6.9)$$

Bu (6.9.) tenglama bo'yicha, **mutlaq nolda kondensatlangan sistemalarda boradigan jarayonlarda entropiya o'zgarmaydi.**

SHularga asoslangan holda, yuqoridagi mulohazani davom ettirib Plank «Mutlaq nolda kondensatlangan sistemada reaksiyaga kirishuvchi moddalarning entropiyasi nolga teng bo'ladi» deb aytgan.

$$\lim_{T \rightarrow O} S_{T \rightarrow O} = 0 \quad (6.10.)$$

Bu holat aniqlashtirilib quyidagicha ta'riflanadi: **«Mutlaq nolda har qanday element yoki birikmaning to'g'ri tashkil topgan sof holdagi kristalining entropiyasi nolga teng, moddaning boshqa hamma holatlardagi entropiyasi esa noldan kattadir»** (Plank postulati).

«Boshqa holatlar» to'g'ri topmagan kristall, shishasimon holat, suyuq, gaz holatdagi eritma va aralashmalardir. Bu holatlardagi moddalarning mutlaq noldagi entropiyasi noldan katta bo'ladi.

6.3. ENTROPIYANING MUTLAQ QIYMATI

6.4. Mutlaq nol temperaturani olish mumkin emasligi postulati.

6.5. Entropiyaning mutlaq qiymatini hisoblash.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Termodinamikaviy funksiyalar, Nernst postulati, plank postulati, entropiyaning mutlaq qiymati, termodinamikaning uchinchi qonuni postulati.

Adabiyotlar; 1, 2, 5.

6.1. UMUMIY MA'LUMOT

Muvozanat konstantasining qiymatini nazariy xisoblashda va boshqa ba'zi bir hisoblashlarda termodinamikaviy funktsiyalarning [entalpiya (H), entropiya (S), Gibbs funksiyasi (G), ichki energiya (U) va Gelmgols funktsiyasi (T)] mutlaq qiymatini bilish kerak bo'ladi. Bu qonunlardan foydalanib termodinamikaviy funksiyalarining mutlaq qiymatini hisoblab topish mumkin emas. Termodinamikaning uchinchi qonuni (va postulatleri) dan foydalanib termodinamikaviy funktsiyalarning mutlaq qiymatlarini topish mumkin bo'ladi. Masalan, entalpiya (H) va entropiya (S) funktsiyalarning mutlaq qiymatini quyidagicha tasavvur qilish mumkin.

$$H = H_O - H_X \quad S = S_O + S_X \quad (6.1.)$$

Bu yerda H, S – mutloq qiymatlar

H_O, S_O – mutlaq nol temperatura $T = O$ dagi qiymat,

H_X, S_X – ma'lum temperaturadagi qiymat bilan mutlaq noldagi qiymatning farqi.

Bu tenglamalardan:

$$G = (H_O + H_X) - T (S_O + S_X) \quad (6.2.)$$

Yoki H_O, S_O temperaturaga bog'liq bo'lmagan kattalik

$$dG = dH_X - TdS_X - (S_O + S_X)dT \quad (6.3.)$$

bo'ladi.

SHunday qilib, bu kattaliklarning mutlaq qiymatini hisoblash uchun ularning $T = 0$ dagi mutlaq noldagi qiymatini bilish kerak.

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarida turli funksiyalarning temperaturaga bog'liq holda o'zgarishi integral tarzida berilgan, masalan:

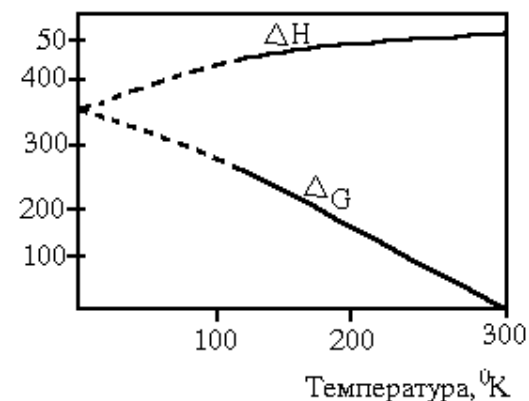
$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT; \quad \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT; \quad U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT; \quad H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (6.4.)$$

va boshqalar. Funksiyalarning ma'lum temperaturadagi qiymatini topish uchun ularning boshqa bir temperaturadagi qiymatini bilish kerak. Bu esa noqulay bo'lib, har doim integrallarni yechishga imkon beravermaydi. Agar bu integrallarda integralning pastki chegarasi $T = 0$ (mutlaq nol) bo'lsa, integrallash konstantasi shu funksiyaning $T = 0$ dagi qiymati bo'lib, u turg'un son bo'lar edi. Funksiyaning $T = 0$ dagi qiymatini bilish yuqorida bayon etilgan noqulaylikdan qutqarar edi.

6.2. NERNST – PLANK POSTULATLARI

Yuqorida bayon etilgan nazariyadan olingan natija va xulosalarni termodinamikaning I va II qonunlardan keltirib chiqarib bo'lmaydi, shunga muvofiq ba'zida bu nazariya termodinamikaning III qonuni deb ham ataladi. Bu nazariya natijasida termodinamikaviy funksiyalarning mutlaq qiymatini hisoblashga imkon topildi. (VI. 1 – rasm):



VI. 1 – rasm. ΔH , ΔG larni temperaturaga bog'liq holda o'zgarishi.

$$Q = -\Delta H$$

bilan $A = -\Delta G$ ning temperatura bilan o'zgarishi Gibbs–Gelmgols tenglamasi

$$\frac{A}{T} = S \frac{\Delta H}{T^2} dT + C \quad (6.5.)$$

va tajriba natijasi asosida, integral konstanta «C» ning qiymatiga qarab, ma'lum temperaturada ΔG (yoki A) bir necha qiymatga ega bo'lishi mumkin (punktir egri chiziqlar). Demak, bu holda Gibbs – Gelmgols tenglamasini integrallash yagona aniq javobga olib kelmaydi.

Bu muammolarni yechimi Nernst – Plank postulatlarini yordamida topiladi. Mutlaq temperaturaga yaqin temperaturada tajribalarni davom ettirish mumkin emas. Bu temperaturalar chegarasida temperatura o'zgarishi bilan $-\Delta H$, ΔG qanday o'zgarishi to'g'risida faqat faraz qilish mumkin. Nernstning fikricha, temperatura pasaygan sari ΔH va ΔG ning qiymatlari bir – biriga yaqinlashib boradi va nolga ular bir xil qiymatga ega bo'ladi va mutlaq nolda ΔH va ΔG o'zgarish chiziqlari bitta urinmaga ega bo'ladi va bu urinma T o'qiga parallel bo'ladi (bu Nernst postulati).

qo'yilsa:

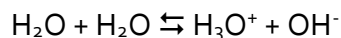
$$K_D = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1-\alpha)} = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{V} \quad (12.3.)$$

12.2. SUVNING DISSOTSILANISHI

Oz bo'lsada suvning bir qism molekulalari vodorod va gidroksil ionlariga dissotsilanadi:



Suvdagi eritmalarda H^+ ioni doimo gidratlangan holda $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ bo'ladi H_3O^+ oksoniy (yoki gidroksoniy) ioni deyiladi. Shunga ko'ra, dissotsilanish reaksiyasi quyidagicha bo'ladi:



Qulaylik uchun H_3O^+ o'rniga H^+ belgisi yoziladi, lekin aslida (H^+) yozilganda u (H_3O^+) ekanligini esda tutish kerak.

$$K_{H_2O} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} \text{ yoki } K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \text{ bo'ladi (12.4.)}$$

Suv juda kam dissotsilanadi, suvning dissotsilanish darajasi $293^\circ K$ ($25^\circ C$) da $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ ga teng. Dissotsilanish natijasida suvning konsentratsiyasi amalda uncha o'zgarmaydi. Shunga ko'ra C_{H_2O} ni amalda turg'n deb qabul qilish mumkin va 12.4. tenglama quyidagicha yoziladi:

$$K_D \cdot C_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = \text{const} = K_b$$

Bu yerda, K_b – **suv ionlarining ko'paytmasi** deyiladi.

Suvda H^+ va OH^- ionlarinig aktivligi va konsentratsiyasi baravar bo'lganligidan $[H^+] = [OH^-] = \text{const}$, $\alpha_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-9}$,

$$C_{H_2O} = \frac{1000}{18} = 55,56$$

$$[H^+] [OH^-] = K_b, [H^+] = [OH^-] = \alpha, C_{H_2O} = 18 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 =$$

kelishi uchun, ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarga mansub termodinamik tenglamalarda konsentratsiya ifodasi o'rniga termodinamik faollik ifodasini qo'llash kerak.

8.3. TERMODINAMIKAVIY FAOLLIK

Kimyoviy potensialni hisoblashda, eritmani tashkil qilgan moddalarning xossasiga qarab ikki xil standart holat qabul qilinadi.

Birinci standart holat – agar komponentlari bir – biriga har xil nisbatda aralashsa, standart holat sifatida toza moddalar qabul qilinadi va faollik koeffitsienti birga teng bo'ladi, ya'ni $v = 1$ ba $a_1 = 1$; $a_2 = 1$. Demak, bunday holatda

$$M_1 = M_1^{0,1}; M_2 = M_2^{0,2} \quad (8.4.)$$

«1» raqami 1 standart bo'yicha hisoblanganini ko'rsatadi.

Ikkinchi standart holat agar komponentlardan bittasi boshqasida chegarali nisbatda erisa (masalan, qattiq modda va gazlarning suyuqlikda erishi), erituvchi uchun birinci standart holat qabul qilinadi. Eruvchi modda uchun shu moddaning konsentratsiyasi birga teng bo'lgan eritma qabul qilinadi. Bu holatda faollik koeffitsienti birga teng ($\gamma = 1$) deb qabul qilinadi. Demak $a_2 = c = 1$ va

$$M_2 = M_2^{0,2} \text{ bo'ladi.}$$

8.4. ERITMA USTIDAGI BUG' BOSIMI VA RAUL QONUNI

Har bir suyuq va qattiq jism biror haroratda ma'lum bug' bosimiga ega bo'ladi. Bu bosimni qattiq va suyuq modda sirtidan chiqayotgan molekulalar vujudga keltiradi. Moddaning sirtida bunga qarshi jarayon (kondensatsiya) ham bo'ladi.

Moddadan ajralib chiqqan bug' yana qattiq yoki suyuq jismga aylanishi mumkin. Ma'lum haroratda hamma vaqt qattiq yoki suyuq jism sirtida ma'lum miqdorda bug' bo'ladi. Harorat

ko'tarilishi bilan bug'ning bosimi orta boradi va **suyuqlikning qaynash haroratida uning tuyingan bug' bosimi atmosfera bosimiga teng bo'lib qoladi**. Ikkinchidan, **ayni moddaning suyuqlik va qattiq holatdagi to'yingan bug'i bosimlari bir – biriga baravar bo'lganda suyuqlik qota boshlaydi**, ya'ni bir vaqtda ham suyuqlik, ham qattiq jism mavjud bo'ladi. Bug' bosimi **barometrik nay** yoki **manometr** bilan o'lchanadi.

Eritmalar bug'ining bosimini ko'rib chiqishda, avval, uchuvchan bo'lmagan, ya'ni oddiy haroratda bug' hosil qilmaydigan moddalarning masalan, qand, glitserin va shu kabilar eritmaları bilan tanishamiz. Bunday eritmaların to'yingan bug'i bosimi hamma vaqt toza erituvchining to'yingan bug'i bosimidan kam bo'ladi. Buning sababi shundaki, suyuqlikda biror modda eritilsa, eruvchi va erituvchi modda molekulalari bir – biriga ta'sir etishi tufayli, suyuqlikning bug'lanishi qiyinlashadi. Shuning uchun vaqt birligida eritma sirtidan ajralib chiqadigan suv molekulalarining soni toza suv sirtidan ajralib chiqadigan suv molekulalarining soni toza suv sirtidan chiqadigan molekulalar soniga qaraganda oz bo'ladi. Har qanday haroratda ham eritma bug'ining bosimi toza suvnikidan past bo'ladi. 100°C da suv bug'ining bosimi atmosfera bosimiga tenglashadi, shuning uchun suv 100°C da qaynaydi. Lekin eritma bug'ining bosimi 100°C da atmosfera bosimiga tenglashmaydi; shuning uchun eritma 100°C da qaynamaydi. Eritma qaynashi uchun uning bug' bosimi atmosfera bosimiga teng bo'lishi kerak; buning uchun uni 100°C dan ortiqroq haroratgacha qizdirish lozim.

Fransuz olimi Fransua Mari Raul 1887 yilda juda ko'p tajribalar o'tkazib, kam uchuvchan moddalarning suyultirilgan eritmaları uchun quyidagi qonunni kashf etdi: erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng:

Tayanch iboralar va tushunchalar

Dissotsilanish konstatasi, oksoniy ioni, ionlarning ko'paytmasi, vodorod ko'rsatgich, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik, kuchli elektrolitlar, ion kuchi.

Adabiyotlar: 1, 3, 5, 6.

12.1. DISSOTSILANISH KONSTANTASI

Elektrolitlarning dissotsilanishi qaytar jarayon bo'lib, molekulalardan hosil bo'lgan ionlar o'zaro uchrashuvi natijasida qaytadan molekulalar hosil qilishi mumkin. Shuning uchun, masalan, binar AB elektrolitning dissotsilanish muvozanatining konstantasi quyidagicha bo'ladi, $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ reaksiya uchun:

$$K_D = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}} \quad (12.1)$$

yoki suyultirilgan eritma uchun:

$$K_D = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (12.2.)$$

bu yerda, a_{AB} , a_{A^+} , a_{B^-} – dissotsilanmagan molekula,

kation va anionlarning muvozanat qaror topgan paytdagi termodinamikaviy faolligi suyultirilgan eritmalar uchun $[A^+]$, $[B^-]$, $[AB]$ konsentratsiyalardan foydalanish mumkin. Bu konsentratsiya muvozanat konsentratsiyasi deyiladi.

Dissotsilanish konstantasining qiymatini Vant – Goffning izoterma tenglamasidan foydalanib hisoblab chiqarish mumkin:

$$\Delta G_D = -RT \ln K_D$$

Muvozanat konstantasining dissotsilanish darajasini α bilan ifodalash ham mumkin. Agar binar elektrolit AB ning dastlabki konsentratsiyasi C dissotsilanish darajasi α bo'lsa, kation va anionning konsentratsiyasi $[A^+] = [B^-] = \alpha C$ bo'ladi, dissotsilanmagan molekulalar konsentratsiyasi $[AB] = C - \alpha C = (1 - \alpha) C$ bo'ladi. Bu qiymatlar muvozanat konstanta ifodasiga

Elektrolitik dissotsilanish – molekulalarning ionlarga (parçalanishidir) ajralishidir.

Elektrolitik dissotsiatsiya nazariya – bu nazariyaga muvofiq kislota, asos va tuzlar suvda erigan vaqtda qarama – qarshi zaryadli ionlarga ajraladi.

Dissotsilanish darajasi – ionlarga dissotsilangan molekulalar sonining eritilgan moddaning barcha molekulalari soniga bo'lgan nisbatidir, α harfi bilan belgilanadi.

Kuchsiz elektrolitlar – suyultirilgan eritmalarida ham oz darajada dissotsilanadigan elektrolitlar bo'lib, ular qatoriga ba'zi kislotalar (masalan, sirka kislota, sianid kislota, karbonat kislota va xokazo), ba'zi asoslar (masalan, ammoniy gidroksid, organikaviy asoslar, suvda yomon eriydigan asoslar va hokazo) va ba'zi tuzlar (masalan, simob sianid, simob xlorid, FeF_3 va hokazo) kiradi.

Kuchli elektrolitlar nazariyasi – bu nazariyaga muvofiq ionlardan tuzilgan moddalar suvda erigan vaqtda ionlarga batamom ajraladi. Bundan ko'rinib turibdiki, kuchli elektrolitlar uchun dissotsilanish darajasi degan tushuncha o'z ma'nosini yo'qotadi, chunki kuchli elektrolit eritmalarida dissotsilanmagan molekulalar bo'lmaydi.

Eritmaning buferligi – eritmaning o'z tarkibidagi vodorod ionlari konsentratsiyasini o'zgartirmay turish xususiyatidir.

XII. KUCHSIZ VA KUCHLI ELEKTROLITLAR

Maruza rejası

- 12.1. Dissotsilanish konstantasi.
- 12.2. Suvning dissotsilanishi, vodorod ko'rsatgich.
- 12.3. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik.
- 12.4. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.
- 12.5. Kuchli elektrolitlar.
- 12.6. Termodinamikaviy faoliyat. Ion kuchi.

$$\frac{P_I^0 - P_I}{P_I^0} = N_2 \quad (8.4.)$$

bunda P_I^0 - toza erituvchining to'yingan bug' bosimi,

P_I – uning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi.

N_2 – erigan moddaning molyar qismi.

8.5. GAZ VA QATTIQ MODDALARNING SUYUQLIKDA VA SUYUQLIKLARNING BIR – BIRIDA ERISHI

Biror berk idishga suyuqlik solinib, ustiga gaz yuborilsa, gaz suyuqlikda eriy boshlaydi va nihoyat, suyuqlik gazga to'yinadi. Gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi o'sha gaz va suyuqlikning tabiatiga, bosim va haroratga bog'liq. Harorat ko'tarilgan sari gazning eruvchanligi kamaya boradi. Ayni haroratda gaz eruvchanligining bosim o'zgarishi bilan o'zgarishi Genri qonuniga bo'ysunadi. Bu qonun juda muhim qonun bo'lib, quyidagicha ta'riflanadi: **Ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning og'irlik miqdori gaz bosimiga to'g'ri proportsional bo'ladi:**

$$\frac{C}{P} = K \text{ yoki } C = K \cdot P \quad (8.6.)$$

bu yerda: C – suyuqlikda erigan gazning og'irligi,

P – bosimi,

K – o'zgarmas kattalik;

Masalan, 1 atm bosim va 0° haroratda 1 l suvda 0,0654 g kislorod erisa, o'sha haroratda 2 atm bosimda 0,1308 g kislorod eriydi. Bosim ortgan sari gazning zichligi ham ortishi sababli 0,1308 g kislorodning 2 atm dagi hajmi 0,0654 g kislorodning 1 atm dagi hajmiga teng bo'ladi. Demak, Genri qonuniga muvofiq,

ma'lum hajmdagi suyuqlikda erigan gazning hajmi bosimga bog'liq emas.

Gazlar aralashmasi eritilganda har qaysi gaz mustaqil ravishda eriydi, ya'ni bir gazning erishiga aralashmadagi boshqa gazlar hech qanday halal bermaydi, erish faqat gazning parsial bosimiga proporsional bo'ladi.

Genri va Genri – Dalton qonunlariga faqat suyuqliklar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmaydigan gazlar pastroq bosimlarda bo'ysunadi.

1 l erituvchida t° da va P bosimda eriy oladigan gazning hajmi uning **eruvchanlik koeffitsienti** yoki gazning adsorbtsiyaviy koeffitsienti deyiladi.

Gaz eritilgan suvga elektrolitlar qo'shilsa, gazning eruvchanligi kamayadi. Elektrolit qo'shilganda gaz eruvchanligining kamayish hodisasi «tuzlanish» deb ataladi.

Qattiq moddalarning suyuqlikda erishida eruvchanlik to'yingan eritma konsentratsiyasi bilan o'lchanadi. Qattiq moddalar eruvchanligining temperatura bilan o'zgarishini Shreder tenglamasi ifodalaydi:

$$\frac{d \ln N}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8.7.)$$

bu yerda N – to'yingan eritma konsentratsiyasi,

ΔH – yashirin suyuqlanish erish issiqligi.

Qattiq moddalar eriganda issiqlik yutilganda (ΔH) va Le – Shatele printsipiga binoan:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_O \quad (8.8.)$$

demak, temperatura oshishi bilan eruvchanlik oshadi.

Ikki suyuqlik bir – biri bilan aralashtirilganda tubandagi uch holat kuzatiladi: 1) suyuqliklar o'zaro istalgan nisbatda aralashadi (masalan, suv bilan spirt); 2) suyuqliklar o'zaro ma'lum chegaradagina aralashadi (masalan, suv bilan fenol); 3)

3. Izotonik koeffitsient nima va u qachon qo'llaniladi?
4. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasini tushuntiring?
5. Dissotsilanish darajasi nima va u qachon qo'llaniladi?
6. Qanday elektrolitlarga kuchli yoki kuchsiz elektrolitlar deyiladi?
7. Kuchli elektrolitlar nazariyasini tushuntiring.
8. Qanday eritmalarga bufer eritmalar deyiladi?
9. Bufer sig'imi nima? Qisqacha tushuntirib bering.
10. Tabiiy va sun'iy buferlarga misollar keltiring.

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

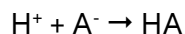
Elektrolitlar – suvdagi eritmaları elektr oqimini o'tkazuvchi moddalar bo'lib, ularga kislota, asos va tuzlar misol bo'la oladi.

Noelektrolitlar – suvdagi eritmaları elektr oqimini o'tkazmaydigan moddalar bo'lib, ularga qand, glitserin, spirt, mochevina misol bo'la oladi.

Genri qonuni – bu qonunga muvofiq o'zgarmas temperaturada ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning massasi shu gazning bosimiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi Genri qonuni bilan ifodalanadi. $m = k \cdot p$ (m – erigan gaz massasi, P – gaz bosimi, k – proporsionallik koeffitsienti).

Vant – Goff qonuni – agar erigan modda eritma haroratida gaz holatida bo'lib eritma hajmiga baravar hajmni egallasa, bu gazning bosimi eritmaning osmotik bosimiga teng bo'lar edi. Bu qonun eritmalarning osmotik bosimi konsentratsiyaga va mutlaq haroratga bog'liq bo'lib, eruvchi modda tabiatiga bog'liq emasligini ko'rsatadi.

Izotonik koeffitsient – Vant – Goff qonunini elektrolitlarga tatbiq etishda Vant – Goff tenglamasiga kiritiladigan koeffitsiendir, ya'ni $P = iCRT$, bu yerda i – Vant – Goff kiritgan izotonik koeffitsient; u tajribada topiladi.



Ixtiyorimizda sirka kislota bilan natriy atsetatning bufer eritmasi bor deb faraz qilaylik. Agar bu aralashmaga boshqa kislota yoki ishqor qo'shilsa, bufer eritma dastlabki pH qiymatini o'zgartirmaydi.

Bufer eritmalardan vodorod ionlarining konsentratsiyasini kolorimetrik usulda aniqlashda analitik va biokimyoviy ishlarda foydalaniladi.

Biologik jarayonlar muayyan pH li muhitda boradi. Shuning uchun fiziologik suyuqliklar (masalan, sut, qon va hokazolar) buferlik xususiyatiga ega bo'ladi, shuningdek, tuproqda bikarbonat, fosfat va boshqa moddalar borligidan tuproqdagi eritmalar ham buferlik xossasiga ega.

Tabiiy buferlardan tashqari, juda ko'p sun'iy buferlar ham ishlatiladi. Masalan, borat kislota + bura; limon kislota + uning natriyli tuzi; NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4 ; NH_4OH + NH_4Cl sun'iy buferlardir.

Eritmaning buferlik kuchini o'lchash uchun bufer sig'imi degan tushuncha qo'llaniladi. 1 e bufer eritmaga qo'shilganda eritmaning vodorod ko'rsatgichini 1 ga o'zgartira oladigan kuchli kislota yoki kuchli asosning gramm – ekvivalent miqdori bufer **sig'imi deb** ataladi;

$$B = \frac{\text{ishqorning } qo' shi lg an \text{ miqdori}}{pH_1 - pH_0}$$

bu yerda pH_0 bufer eritmaning ishqor qo'shilmagandagi vodorod ko'rsatgichi pH_1 – bufer eritmaning ishqor qo'shilgandan keyingi vodorod ko'rsatgichi, B – bufer sig'imi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Qanday moddalarga elektrolit va noelektrolitlar deyiladi?
2. Elektrolit eritmaları Vant – Goff va Raul qonunlariga qanday tatbiq etiladi?

suyuqliklar o'zaro aralashmaydi (masalan, suv bilan simob).

SHuni ham aytib o'tish kerakki, bir – birida mutlaqo erimaydigan suyuqliklar bo'lmaydi, bir suyuqlik ikkinchi suyuqlikda ozgina bo'lcha ham eriydi. O'zaro ma'lum chegaragacha eriydigan suyuqliklarning eruvchanligi haroratning o'zgarishi bilan o'zgaradi va ba'zan yuqoriroq haroratda ikki suyuqlik o'zaro cheksiz eriy boshlaydi. Bunga anilin bilan suvni misol qilib olish mumkin. Ozgina anilinga suv qushilsa, anilin erib ketadi. Agar anilin miqdori oshirilsa, aralashma tinigandan keyin, ustma – ust ikki qavat hosil bo'ladi; ustki qavat anilinning suvdagi eritmasi bo'lsa, pastki qavat suvning anilindagi eritmasi bo'ladi. Harorat ko'tarilgan sari anilin qavatidagi suv va suv qavatidagi anilin miqdorining orta borishi kuzatiladi. Harorat 167° ga yetganda ikkala qavatning tarkibi bir – biriga deyarli baravarlashadi. Bunda, kritik erish harorati amalga oshadi. Kritik haroratsdan yuqori haroratda anilin bilan suv istalgan nisbatda aralasha oladi. Kritik haroratsdan past haroratda esa ma'lum chegaradagina aralashadi.

Suyuqliklarning kritik erish haroratidan foydalanib, amalda moddalarni tahlil qilish mumkin.

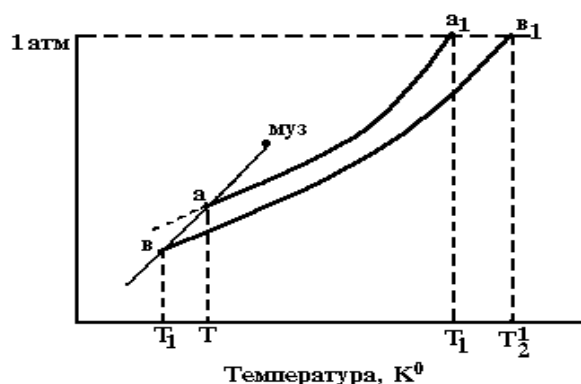
8.6. EKSTRAKTSIYA. ERITMALARNING QAYNASH TEMPERATURASINING KO'TARILISHI VA MUZLASH TEMPERATURASINING PASAYISHI

Ekstraksiya jarayoni moddaning bir – biri bilan amalda aralashmaydigan erituvchilar o'rtasida taqsimlanishiga asoslangan. **Moddalarni bir suyuqlikdan yoki qattiq moddalardan boshqa erituvchi (ekstragent) yordamida ajratib olishga ekstraksiya deyiladi.** Ekstraksiya sanoatda keng qo'llaniladi. Masalan, benzol (ekstragent) yordamida chigitdan yog' ajratib olinadi. Ekstraksiya bir necha bosqichda, partsial ekstraksiya yo'li bilan olib boriladi.

Sanoatda ekstraksiya qarshi oqim prinsipi bilan amalga

oshiriladi. Ekstraktsiya qilinayotgan suyuqlik kolonnada pastdan yuqoriga berilsa, ekstragent yuqoridan pastga tomon beriladi. Hamma qavatlarda ekstraktsiya qilinuvchi eritma va ekstragent o'rtasida muvozanat qaror topadi. Kolonnaning yuqori qismida toza ekstragent ekstraktsiya qilinuvchi eritma bilan uchrashib, undan ekstratsiya qilinuvchi moddaning so'ngi miqdorlarini ajratib oladi. Kolonnaning pastki qismida ekstragent eritmaning yangi ulushi bilan uchrashadi va ekstragentda modda miqdori ortadi.

Suyuq va qattiq moddalarning kimyoviy potentsiallari (yoki bug' bosimlari) bir – biriga tenglashganda muzlash (yoki suyuqlanish) ro'y beradi. (8. 1 – rasm.)



8.1. – rasm. Temperatura o'zgarishi bilan muz, suv, eritma bug' bosimlarining o'zgarishi.

Demak, **muzlash (suyuqlanish) temperaturasida suyuq va qattiq moddalarning bug' bosimlari bir – biriga tenglashadi**, **a** nuqtada erituvchi (suv) ning bug' bosimi, **b** nuqtada eritmaning bug' bosimi muzning bug' bosimi bilan tenglashadi. Demak, **a** nuqtada suv va **b** nuqtada eritma muzlaydi. Suvning bug' bosimi T temperaturada, eritmaning bug' bosimi esa T_1 temperaturada muzning bug' bosimiga tenglashadi. Demak, T suvning va T_1 eritmaning muzlash temperaturasidir. Diagrammada ko'rsatilishicha, T_1 hamma

11.6. BUFER ERITMALAR

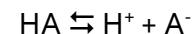
Kuchli kislota va ishqorlarning ma'lum pH li suyuq eritmalarini tayyorlash, nazariy jihatdan olganda, qiyin emas; lekin bunday eritmada pH juda tez o'zgarib turadi. Masalan, kislotaning $\text{pH} = 6$ bo'lgan eritmasi tayyorlangan bo'lsa, bu eritmaga idish shishasidan ishqor erib chiqishi sababli, eritmada pH tezda 6 dan 8 ga o'tadi. Toza suvda ham pH ba'zi sabablarga ko'ra o'zgaraveradi (masalan, suv havodagi CO_2 ni yutadi).

Masalan, sirka kislota bilan natriy atsetat eritmaları aralashmasi olinsa, u pH qiymatini o'zgarmay saqlay oladi. Bu aralashmaga ishqor, kislota qo'shilganda ham yoki eritma bir necha marta suyultirilganda ham pH qiymati o'zgarmay qoladi yoxud juda oz o'zgaradi. **Eritmaning o'z tarkibidagi vodorod ionlari kontsentratsiyasini o'zgartmay turish xususiyati eritmaning buferligi deyiladi.**

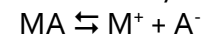
Kuchsiz kislotaning yoki kuchsiz asosning eritmasi bilan uning tuzi aralashmasi (masalan, limon kislota eritmasi bilan uning natriyli tuzi aralashmasi) juda yaxni buferliek xususiyatiga ega ekanligi aniqlangan.

Kuchsiz kislota eritmasiga ozgina ishqor qo'shilsa, kislota ishqorni neytrallab, o'zining dissotsilanmagan molekulari zapasi hisobiga pH qiymatini saqlash xususiyatiga ega.

Kislotanig dissotsilanishi;



tenglama bilan ifodalanadi. Agar bu eritmaga o'sha kislotaning tuzi MA qo'shilsa, eritmada anionlarning kontsentratsiyasi ortadi, chunki bu tuz yaxshi dossatsilanadi:



Natijada, kislotaning dissotsilanmagan molekulari soni ortib ketadi, eritmaning ishqorga qarshilik ko'rsatishi ham kuchayadi: $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Anionlar konsentratsiyasining ortishi bilan eritma vodorod ionlarining ko'payishiga tobora kuchli qarshilik ko'rsatadi;

o'tkazuvchanligi faqat eritmadagi ionlar sonigagina bog'liq; kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanishi uchun massalar ta'siri qonunini tatbiq etish mumkin.

Suvdagi eritmalarida batamom dissotsilanadigan birikmalar **kuchli elektrolitlar** deyiladi. Ularning dissotsilanish darajasi 1 ga yaqin bo'ladi. Kuchli elektrolitlar jumlasiga deyarli barcha tuzlar, kuchli kislota va kuchli asoslar kiradi. Kuchli elektrolit eritmalarida ionlar ko'p bo'lgani sababli ionlararo tortishuv kuchlarini nazarga olmasdan bo'lmaydi.

Atom tuzilishi va kristall panjaralarning tiplari aniqlangandan keyin, 1920 yilda Arrhenius nazariyasiga bir necha izoh va qo'shimchalar kiritishga to'g'ri keldi. So'ngra **kuchli elektrolitlar nazariyasi** yaratildi. Bu nazariyaga muvofiq ionlardan tuzilgan moddalar suvda erigan vaqtda ionlarga batmom ajraladi. Masalan, osh tuzining kristall panjarasida Na^+ va Cl^- ionlar borligidan, osh tuzi suvga solinganda suv molekulalari manfiy qutbini Na^+ ionga, musbat qutbini esa Cl^- ionga qaratadi. Suv molekulalari Na^+ va Cl^- ionlarni ikki qarama – qarshi tomonga torta boshlayli. Natijada Na^+ va Cl^- ionlar kristall panjaradan eritmaga o'tadi. Demak, osh tuzi eritmasida faqat Na^+ va Cl^- ionlari bo'lib, NaCl molekulalari bo'lmaydi. Binobarin, osh tuzi eritmada to'la (100%) dissotsilangan bo'lishi kerak. Boshqa tuzlar haqida ham xuddi shu fikrni aytsa bo'ladi. Bundan ko'rinib turibdiki, kuchli elektrolitlar uchun dissotsilanish darajasi degan tushuncha o'z ma'nosini yo'qotadi, chunki kuchli elektrolit eritmalarida dissotsilanmagan molekulalar bo'lmaydi. Lekin tajribada NaCl ning 0,1 n li eritmasi uchun $\alpha = 85\%$ ekanligini ko'ramiz. Agar eritmaning konsentratsiyasi oshirilsa, α yana kamayadi.

Demak, kuchli elektrolitlarnig tajribada topilgan dissotsilanish darajasi va Arrhenius nazariyasi asosida va yana to'la dissotsilanish nazariyasi asosida hisoblab topilgan α ga barvar bo'ladi.

vaqt T dan past bo'ladi. Shunday qilib, **eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan past temperaturada muzlaydi**: $T > T_1$; $\Delta T = T - T_1$; ΔT – eritma muzlash temperaturasi pasayishi, deb ataladi.

Suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda suyuqlik qaynay boshlaydi. Qaynash temperaturasida suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashadi. **Eritma hamma vaqt erituvchiga nisban yuqori temperaturada qaynaydi**: $T_1 > T$, $\Delta T = T_1 - T$, ΔT – eritma qaynash temperaturasi ko'tarilishi, deb ataladi.

Eritma muzlash temperaturasi pasayishi va qaynash temperaturasi ko'tarilishi eritmaning konsentratsiyasiga proporsionaldir. Eritmaning konsentratsiyasi ortgan sari erituvchi bilan eritmaning bug' bosimlari orasidagi tafovut kattalashadi, ΔT ham ortadi:

$$\Delta T = EC \quad (8.8.)$$

bunda, C – molyar konsentratsiya,

E – faqat erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lgan, mutanosiblik kattaligi

Agar $C = 1$ bo'lsa, $\Delta T = E$ bo'ladi. Demak, E bir molyar eritma muzlash temperaturasi pasayishi (yoki qaynash temperaturasi ko'tarilishi), E kattalik muzlash temperaturasi molyar pasayishi (yoki qaynash temperaturasi molyar ko'tarilishi), yoxud **krioskopik konstanta (ebulioskopik konstanta)** deyiladi. Turli erituvchilarning qanday bo'lmasin biror erituvchidagi bir molyar eritmasida erigan moddalarning molekulalar soni bir xil bo'ladi, demak, Raul qonuniga muvofiq bug' bosimini soni bir xil bo'ladi. Shunday qilib, E ning son qiymati erigan moddaning tabiatiga emas, balki erituvchining tabiatiga bog'liqdir. Masalan, suvning krioskopik konstantasi 1,86 ga, benzolning 5,12 ga teng. Suvning ebulioskopik konsantasi 0,52 ga, benzolniki 2,6 ga teng.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Eritmada erigan modda molekulari bilan erituvchi molekulari orasida qanday ta'sirlar bo'ladi?
2. Suyultirilgan eritmalarning xossalari nimalarga bog'liq bo'ladi?
3. Eritmalar qanday sinflarga bo'linadi? Bunday bo'linish nimalarga asoslangan?
4. Qanday eritmalarga ideal eritmalar deyiladi?
5. Cheksiz suyultirilgan eritmalar qanday bo'ladi?
6. Qanday eritmalarga real eritmalar deyiladi?
7. Suyuqliklar bug' bosimi nimalarga bog'liq bo'ladi?
8. Eritma va erituvchi bug' bosimlari qanday bo'ladi?
9. Raul qonunini ta'riflang va uning matematikaviy ifodasini ko'rsating.
10. Gaz va qattiq moddalarning suyuqliklarda va suyuqliklarning bir – birida erishi qanday amalga oshadi?
11. Ekstraksiya nima, u qaerlarda qo'llaniladi?
12. Eritmalarining qaynash va muzlash haroratlari qanday kechadi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Suyultirilgan noelektrolit eritmalar – Bunday eritmalarda erigan modda zarrachalari orasida eruvchining juda ko'p molekulari bo'lganligidan bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir juda kuchsiz bo'lib, u eritmaning xossalriga deyarli ta'sir etmaydi, shu jihatdan suyultirilgan eritmalar gazlarga o'xshaydi. Bunday eritmalarini xossalari hajm birligidagi zarrachalar soniga, ya'ni konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Elektrolitlar – eritmalar yoki suyuqlanmalarda ionlarga ajraladigan va shu sababli elektr oqimini o'tkazadigan moddalardir.

Noelektrolitlar – eritmalar yoki suyuqlanmalarda ionlarga ajralmaydigan va shu sababli elektr oqimini o'tkazmaydigan moddalardir.

Ideal eritmalar – bir xil agreget holatidagi va istalgan

dissotsilanish darajasi tushunchasi kiritilgan. **Ionlarga dissotsilangan molekular sonini eritilgan moddaning barcha molekulari soniga bo'lgan nisbati elektrolitning dissotsilanish darajasi deb ataladi.** Uni α bilan ishoralanadi. Dissotsilanish darajasi elektrolit tabiatiga, haroartga va konsentratsiyaga bog'liq. Eritma konsentratsiyasi pasayganda dissotsilanish darajasi ortadi.

SHu sababli, elektrolit eritmalarning dissotsilanish darajasini aytishda ular bilan birga, eritma konsentratsiyasini ham ko'rsatish kerak.

Elektrolitlarning dissotsilanish darajasini aniqlash uchun shu elektrolit eritmalarining muzlash va qaynash haroratini, osmotik bosimini, to'yingan bug'i bosimini yoki elektr o'tkazuvchanligini o'lchash natijalaridan foydalanish mumkin.

11.5. KUCHLI VA KUCHSIZ ELEKTROLITLAR

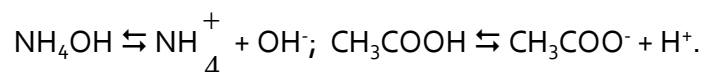
Suyultirilgan eritmalarda ham oz darajada dissotsilanadigan elektrolitlar **kuchsiz elektrolitlar** deyiladi. Ular qatoriga ba'zi kislotalar (masalan, sirka kislota, sianid kislota, karbonat kislota va hokazo), ba'zi asoslar (masalan, ammoniy gidroksid, organik asoslar, suvda yomon eriydigan asoslar va hokazo) va ba'zi tuzlar (masalan, simob sianid, simob xlorid, FeF_3 va hokazo) kiradi.

Kuchsiz elektrolitlarning suvdagi eritmalarida ionlar bir – biriga deyarli ta'sir ko'rsatmaydi. Ular o'z xossalari jihatidan suyultirilgan ideal eritmalarga o'xshab ketadi. Shuning uchun, ideal eritma qonunlarini kuchsiz elektrolitlar eritmalariga qo'llay olamiz; biroq bunda eritma ichida dissotsilanish sodir bo'lganligi tufayli zarrachalar sonining ortib ketishini nazarda tutish kerak; boshqacha aytganda, ideal eritmalar qonunlarini kuchsiz elektrolit eritmalarini uchun tatbiq etishda ularning ifodalariga izotonik koeffitsient i ni kiritish kerak.

Kuchsiz elektrolit eritmalarining ekvivalent elektr

tuzlar suvda erigan vaqtda qarama – qarshi zaryadli ionlarga ajraladi. Arreniusdan ilgari, Klauzius, Grotgus, Faradey, Gittorf va boshqa olimlar ham molekulalar ionlarga ajraladi, degan fikrni aytganlar. Ularning fikricha faqat eritmadan elektr oqimi o'tgan vaqtdagina molekulalar ionlarga ajraladi, elektr oqimi o'tish to'xtadi deguncha ionlar yana bir – biri bilan birikadi.

Arreniusning fikricha, molekulalarning ionlarga ajralish jarayoni uchun elektr oqimining hech qanday ahamiyati yo'q; elektrolitlar suvda erigandayoq ularning molekulalari ionlarga ajraladi. Natijada, eritmadagi zarrachalarning soni ortib, elektrolit eritmalarning osmotik bosimi noelektrolit modda eritmasining osmotik bosimidan 2, 3, 4 va hokazo marta ortiq (ya'ni izotonik koeffitsienti 1 ga ko'paytirilgan qymatga baravar) bo'ladi. Elektrolit molekulalarining ionlarga ajralishi qaytar jarayondir; tubandagi moddalarning dissotsilanishi bunga misol bo'la oladi;



Arrenius nazariyasi kimyo fanining rivojlanishiga katta foyda keltirdi va kuchsiz elektrolitlar uchun hozirga qadar tatbiq etilib kelinmoqda.

11.4. DISSOTSILANISH DARAJASI

Kuchsiz elektrolit eritmasida molekulalarning bir qismigina ionlarga ajraladi. Arrenus fikricha, to'la dissotsilanish bo'lmasligining sababi shuki, eritmada molekulalar ionlarga ajralishi bilan bir vaqtda hosil bo'lgan ionlar o'zaro birikib, yana molekulalarga aylanadi. Molekulalar ajralgan sari dissotsilanish tezligi kamayadi, lekin ionlarning o'zaro birikish tezligi ortadi. Nihoyat, ikki jarayon tezligi baravarlashadi; shu vaqtdan boshlab, eritmada molekulalar va ionlar orasida muvozanat qaror topadi. Shundan so'ng eritmada ion va molekulalarning soni o'zgarmay qoladi. Bu holatni xarakterlash uchun

nisbatdagi tarkibiy qismlardan hosil bo'ladigan, issiqlik effekti ajralmaydigan, hajmi o'zgarmaydigan eritmalaridir.

CHeksiz suyultirilgan eritmalar – bunday eritmalarda erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kichik bo'lib, ideal bo'lmagan har qanday cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonuniga bo'yso'nadi, erigan modda esa bo'yso'maydi.

Real eritmalar – ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalar termodinamikasiga bo'yso'nmaydigan eritmalar bo'lib, ularning xossalari eritma konsentratsiyasidan tashqari eritmaning komponentlari orasidagi o'zaro ta'sirga ham bog'liq.

Krioskopiyaviy va bulioskopiyaviy konstantalar – eritma muzlash temperaturasining pasayish va qaynash temperaturasining ko'tarilishi va eritmaning konsentratsiyasiga proporsional bo'lib, muzlash temperaturasining molyar pasayishi yoki qaynash temperaturasining molyar ko'tarilishidir.

Genri qonuni – ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning og'irlik miqdori gaz bosimiga to'g'ri proporsional bo'ladi.

Gazning eruvchanlik koeffitsienti – bir litr erituvchida t° da va P bosimda eriy oladigan gazning hajmi uning eruvchanlik koeffitsienti yoki gazning absorbsiya koeffitsienti deyiladi.

Raul qonuni – erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng.

IX. FAZALAR MUVOZANATI

Maruza rejasi

- 9.1. Faza, komponent va sistemaning erkinlik darajasi.
- 9.2. Fazalar qoidasi.
- 9.3. Bir komponentli sistemalar.
- 9.4. Klauzius – Klapeyron tenglamasi.
- 9.5. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Faza, tarkibiy qismlar, komponentlar, komponentlar soni, erkinlik darajasi, fazalar qoidasi, monovariantli sistema, bivariantli sistema, trivariantli sistema, invariantli sistema.

Adabiyotlar: 1, 3, 4, 5.

9.1. FAZA, KOMPONENT VA SISTEMANING ERKINLIK DARAJASI

Ko'p fazali geterogen sistemalardagi muvozanatlarni xarakterlash uchun V. Gibbs 1873 – 78 yillarda termodinamikaning I va II qonunlariga asoslanib, fazalar qoidasini taklif qildi. Fazalar qoidasini bir necha faza va bir qancha komponentlardan tuzilgan murakkab sistemalardagi muvozanatlarni sistemalashtiruvchi tamoil deb qarash lozim.

Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajraladigan va termodinamikaviy x-ossalari bilan farq qiladigan qismi faza deb ataladi; boshqacha aytganda, faza geterogen sistemaning bir moddadan ikki yoki bir necha moddalar aralashmasidan iborat gomogen qismidir. Masalan, gazlar aralashmasi bitta fazani tashkil qiladi, chunki bir gaz ikkinchi gazda cheksiz erigani uchun gazlar bir – biridan chegara sirtlar bilan ajralmaydi. Toza suyuqlik va chin eritmalar ham faqat bitta fazani tashkil qiladi. To'yingan eritmaning o'zi ham birgina fazadan iborat, lekin uning ustidagi to'yingan bug' ham nazarga olinsa, eritma va uning ustidagi bug', albatta, ikki fazadir. Agar eritma tagidagi qattiq tuz ham bo'lsa, bu sistema uch fazali bo'ladi. Toza qattiq jism qanchalik maydalangan bo'lishiga qaramay, baribir bir faza deb hisoblanadi, chunki ana shu qattiq jism kristallari bir – biridan ajralgan bo'lsa ham, termodinamikaviy xossalari jihatidan bir – biridan farq qilmaydi.

Komponentlar soni degan tushuncha bilan tanishishdan oldin, sistemaning tarkibiy qismlari nima ekanligini yaxshi bilib

eritma – 3,36°C da muzlaydi, Raul qonuniga muvofiq, - 1,85°C da muzlashi kerak edi. Agar bu natija asosida osh tuzining molekulyar massasi hisoblab topilsa, uning haqiqiy qiymatidan kam qiymat chiqadi.

$$M = \frac{K \cdot a \cdot 1000}{\phi \cdot \Delta T} = \frac{1,86 \cdot 58,5 \cdot 100}{1000 \cdot 3,36} = 30,1 \quad (11.1.)$$

Vant – Goff ko'pgina tuz, kuchli kislota va asoslarning osmotik bosimi qand, mochevina, glyukozaning xuddi shunday konsentratsiyadagi eritmalarining osmotik bosimiga qaraganda katta ekanligini ko'rsatdi.

Noelektrolit moddalarning eritmaları uchun Vant – Goff tenglamasi $P = CRT$ shaklida yoziladi. Bu tenglamani elektrolit eritmalariga tatbiq etish uchun, tenglamaga i koeffitsientini kiritish kerak:

$$P = iCRT$$

Bu yerda i – Vant – Goffning **izotonik koeffitsienti**. i quyidagi formuladan topiladi:

$$i = \frac{\text{elektrolit eritma sin ing kuzatilgan osmotik bosimi}}{\text{nazariy osmotik bosimi}} = \frac{P}{P_0} \quad (11.2.)$$

P – tajribada topiladi, P_0 nazariy esa Vant – Goff formulasi $P = CRT$ ga muvofiq hisoblab topiladi.

i ning qiymati konsentratsiyaning kamayishi bilan ko'payib boradi. Masalan, i ning qiymati NaCl kabi tuzlar eritmalarida 2 ga, natriy sulfat Na_2SO_4 eritmasida 3 ga, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ning eritmasida 4 ga (ya'ni elektrolitlarning molekulalaridagi ionlar soniga) yaqinlashadi.

11.3. ELEKTROLITIK DISSOTSILANISH NAZARIYASI

1887 yilda shved olimi Svante Arrenius eritmalarining elektr o'tkazuvchanliklarini o'lchab, elektrolitik dissotsilanish nazariyasini taklif qildi. Bu nazariyaga muvofiq kislota, asos va

Tayanch iboralar va tushunchalar

Elektrolitlar, noelektrolitlar, Genri qonuni, Vant – Goff qonuni, izotopik koeffitsien, elektrolitik dissotsilanish nazariyasi, dissotsilanish darajasi, kuchsiz elektrolitlar, kuchli elektrolitlar nazariyasi, eritmaning buferligi.

Adabiyotlar: 1, 2, 3, 5.

11.1. ELEKTROLITLAR VA NOELEKTROLITLAR

Moddalar suvdagi eritmalarining elektr oqimini o'tkazish yoki o'tkazmasligiga qarab ikki sinfga: elektrolit va noelektrolitlarga bo'linadi. Suvdagi eritmaları elektr oqimini o'tkazuvchi moddalar **elektrolitlar** deyiladi. Kislota, asos va tuzlar elektrolitlardir. Suvdagi eritmaları elektr oqini o'tkazmaydigan moddalar **noelektrolitlar** deyiladi. Qand, glitserin, spirt va mochevina shunday moddalar qatoriga kiradi.

11.2. ELEKTROLIT ERITMALARGA VANT – GOFF VA RAUL QONUNLARINING TATBIQ ETILISHI

Vant – Goff va Raul qonunlariga qand, glyukoza, mochevina kabi moddalarning suvdagi past konsentratsiyali eritmaları yaxshi bo'ysunadi, lekin tuz, kislota va asoslarning eritmaları bu qonunlardan chetga chiqadi, chunonchi, elektrolit eritmaları muzlash haroratining pasayishi Raul qonuni bo'yicha hisoblangan pasayishga qaraganda ortiqroq bo'ladi. Bunday eritmalar bug'i bosimi pasayishi ham, osmotik bosimi ham, qaynash haroratining ko'tarilishi ham nazariy kutilgandan ortiq bo'ladi. Lekin erigan moddaning eritma muzlash haroratining pasayishini o'lchash asosida topilgan molekulyar massasi uning haqiqiy qiymatidan kam bo'ladi.

Masalan, 1000g suvda 1 mol osh tuzi erigan bo'lsa, bu

olish lozim.

Har bir sistema bir yoki bir necha moddadan iborat bo'lib, bu moddalar sistemaning **tarkibiy qismlari** deb ataladi. Sistemaning tarkibiy qismlari kimyoviy jihatdan bir jinsli moddalar bo'lib, uzoq vaqt davomida alohida tura oladi. Masalan, kaltsiy xlorid eritmasidagi Ca^{2+} va Cl^- ionlarini sistemaning tarkibiy qismlari deb bo'lmaydi, chunki ular sistemadan ajralgan holda mavjud bo'lmaydi; lekin ular kaltsiy xlorid holda mavjud bo'ladi. Shuning uchun kaltsiy xlorid va suvni sistemaning tarkibiy qismlari deyish mumkin.

Sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari **komponentlar** deb ataladi. Komponentlar oddiy yoki murakkab moddalar bo'lishi mumkin. Masalan, tuzning suvdagi eritmasini tayyorlash uchun ikkita tarkibiy qism (suv va tuz) bo'lishi kerak. Bu holda ikki komponentli sistema hosil bo'ladi.

Sistemadagi har qaysi fazaning kimyoviy tarkibini xarakterlash uchun yetarli bo'lgan modda xillarining eng kichik soni sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari yoki **komponentlari soni** deb ataladi.

Kimyoviy sistemadagi komponentlar sonini topish uchun sistemadagi tarkibiy qismlar sonidan shu sharoitda borayotgan kimyoviy reaksiyalar sonini ayirib tashlash kerak. Bu qoida shuni ko'rsatadiki, kimyoviy reaksiya borayotgan muvozanat sistemalarda komponentlarning soni hamma vaqt sistemadagi tarkibiy qismlarning umumiy sonidan kam bo'ladi; kimyoviy jarayonlar bormayotgan fizikaviy sistemalarda esa komponentlar soni hamma vaqt sistemaning tarkibiy qismlari soniga teng bo'ladi. Masalan, qand va suvdan iborat sistemadagi ikkita tarkibiy qism (suv va qand) ikkita komponentdir. Ma'lum bir sistemaning termodinamikaviy holatini to'la xarakterlash yetarli bo'lgan mustaqil o'zgaruvchilar soni sistemaning **erkinlik darajasi deyiladi**. Boshqacha aytganda, fazalar soniga halal bermay turib, ma'lum chegarada ixtiyoriy o'zgartirish mumkin bo'lgan parametrlar soni

sistemaning erkinlik darajasi sonidir. Masalan, sistemani bosim, harorat va komponentlar konsentratsiyalari orqali xarakterlash mumkin. Shular ichida mustaqil o'zgara oladigan kattaliklar sistemaning erkinlik darajasini tashkil qiladi; ularni ixtiyoriy ravishda ma'lum chegarada o'zgartira olamiz; masalan, kimyoviy jihatdan bir jinsli ideal gaz harorat, hajm va bosim kabi termodinamikaviy o'zgaruvchilarga ega. Lekin bulardan har ikkisini mustaqil o'zgaruvchi deb qarash mumkin, chunki uchinchi $PV = RT$ tenglamadan aniqlanadi. Demak, ideal gazning erkinlik darajasi ikkiga teng; bosim va haroratni yoki hajm va haroratni yoxud bosim va hajmni ixtiyoriy ravishda o'zgartirish mumkin.

9.2. FAZALAR QOIDASI

Fazalar qoidasi komponent, faza, erkinlik darajasi kabi tushunchalar orasidagi munosabatni ko'rsatadi. Fazalar qoidasini faqat muvozanatda turgan sistemalariga tatbiq etish mumkin.

Fazalar qoidasi tubandagicha ta'riflanadi: **K komponentdan iborat sistemadagi fazalar soni (Φ) bilan sistemaning erkinlik darajasi (F) yig'indisi sistemaning komponentlar soni $-K$ plus 2 ga teng, ya'ni**

$$\Phi + F = K + 2$$

Bu yerda: F – sistemaning erkinlik darajasi. Bu tenglamadagi 2 – bosim va haroratni ko'rsatadi. Bundan:

$$F = K - \Phi + 2$$

Demak, murakkab sistemada erkinlik darajasini topish uchun komponent sonidan faza sonini ayirib, qoldiqqa 2 ni qo'shish kerak. Bosim kam ta'sir etadigan kodensatlangan, ya'ni qattiq va suyuq fazadan iborat sistema uchun faza qoidasi

$$F = K - \Phi + 1$$

o'lchov katakchalariga bo'linib qoladi. Bu qatorlar soni hisoblanib, tik chiziqlarning uzunligi topiladi.

Rozebum usuli–bu usul bilan teng tomonli uchburchakning quyidagi xossasiga asoslangan: teng tomonli uchburchak ichidagi har qanday nuqtadan uchburchak tomonlariga o'tkazilgan parallel chiziqlar uzunliklarining yig'indisi uchburchak biror tomonining uzunligiga teng.

Eruvchanlikning kritik nuqtasi – ikki komponent aralshamasiga uchinchi komponent qo'shilganda, uning cheksiz erishini xarakterlaydigan nuqtadir.

Spektrofometrik usul – tekshirilayotgan moddalar aralashmasi tomonidan yutilgan nurning intensivligi o'zgarishiga asoslangan. Spektrofometrik o'lchashlar asosan, uch sohada – spektrning ultrabinafsha, ko'rinadigan va infraqizil sohalarida olib boriladi.

Refraksion usul – nurning tekshirilayotgan sistemasida sinish koeffitsienti o'zgarishiga asoslangan.

Spektral usul – tekshirilayotgan moddalar aralashmasining yutilish spektrini o'zgarishiga asoslangan.

Lyuminissent usul – moddaga tushirilgan nur ta'sirida nur chiqaruvchi modda tarqatayotgan nurning intensivligi o'zgarishiga asoslangan.

XI. ELEKTROLIT ERITMALAR

Maruza rejasi

- 11.1. Elektrolitlar va noelektrolitlar.
- 11.2. Elektrolit eritmalariga Vant – Goff va Raul qonunlarining tatbiq etilishi
- 11.3. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi.
- 11.4. Dissotsilanish darajasi.
- 11.5. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar.
- 11.6. Bufer eritmalar.

Spektrofotometrik o'lchashlar asosan, uch sohada – spektrning ultrabinafsha, ko'rinadigan va infraqizil sohalarida olib boriladi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Uch komponentli sistemalarning holat diagrammasi qanday tasvirlanadi?
2. Figurativ nuqta qanday usullar yordamida topiladi?
3. Tuzlarning eruvchanlik diagrammasi qanday tuziladi?
4. Eruvchanlikning kritik nuqtasi deb nimaga aytiladi?
5. Uch komponentli suyuq sistemaning holat diagrammasi qanday tuziladi?
6. Birikma va fazalarning tarkibi qanday analiz yordamida o'rganiladi?
7. Fizik kimyoviy analiz qanday prinsiplarga asoslanadi?
8. Fizik kimyoviy analiz qaeirlarda qo'llaniladi?
9. Fizik kimyoviy analizning optik usullari qanday turlarga bo'linadi?
10. Optik usulning qaysi turi eng ko'p qo'llaniladi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Sistemaning holat diagrammasi – sistema holatining va undagi fazalar muvozanatini tashqi sharoit bilan yoki uning tarkibi bilan bog'langanligini tasvirlaydigan diagrammadir.

Uch komponentli sistemalar – holat diagrammasi us yoqli to'g'ri burchakli prizmada tasvirlanadigan sistema bo'lib, sistema tarkibini teng tomonli uchburchak yuzasida tasvirlash geometriyaning quyidagi qoidasiga asoslangan: «Teng tomonli uchburchakning istalgan nuqtasidan uch tomonga tushirilgan tik chiziqlar yig'indisi uchburchak balandligiga teng».

Gibbs usuli – teng tomonli uchburchakning uchala balandligini 100 bo'lakka bo'lib, bu nuqtalardan uchburchak tomonlariga parallel chiziqlar o'tkazilsa, uchburchakning yuzasi

SHaklida ifodalanadi.

Erkinlik darajasi 1 ga teng bo'lgan sistema **monovariantli sistema** deyiladi; erkinlik darajasi 2 ga teng bo'lsa **bivariantli**, boshqacha aytganda, **divariantli sistema** deb, erkinlik darajasi 3 ga teng bo'lsa, **trivariantli sistema** va nolga teng bo'lsa, **invariantli (nonvariantli) sistema** deb ataladi.

Muvozanatdagi sistemalar, bundan tashqari, komponentlar soniga qarab ham sinflarga bo'linadi, masalan, bir komponentli, ikki komponentli va hokazo komponentli sistemalar bo'ldi.

9.3. BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR

Suv, muz va bug'dan iborat muvozanat sistemada faqat bitta komponent – suv bor. Bu sistema uch fazalidir: muz, suv, bug'. Lekin fazalarning soni bosim va haroratga bog'liq. Masalan, haroratni oshirish bilan muzning hammasini suvga aylantirib yuborish mumkin bo'lganidek, bosimni oshirib, bug'ni ham suvga aylantira olamiz.

Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi tubandagicha yoziladi:

$$\overline{F} = 1 - \Phi + 2 \text{ yoki } \Phi + \overline{F} = 3$$

Agar fazalar soni 3 ga teng bo'lsa $\overline{F} = 0$

Agar fazalar soni 2 ga teng bo'lsa $\overline{F} = 1$

Agar fazalar soni 1 ga teng bo'lsa $\overline{F} = 2$ bo'ladi.

Demak, bir komponentli sistemalarda erkinlik darajasi ikkidandan ortiq bo'la olmaydi, fazalar soni esa uchdan ortiq bo'lmaydi. Shuning uchun bir komponentli sistemalarni tasvirlashda abtsissa va ordinata o'qlaridan foydalanish mumkin. Muvozanatdagi sistemalarni grafik usulda tasvirlab, sistemaning holat diagrammasi hosil qilinadi. Grafik tuzish uchun, avvalo, sistemaning xossalari yaxshi tekshiriladi va tekshirish natijalari asos qilib olinadi. Masalan, suv ustida

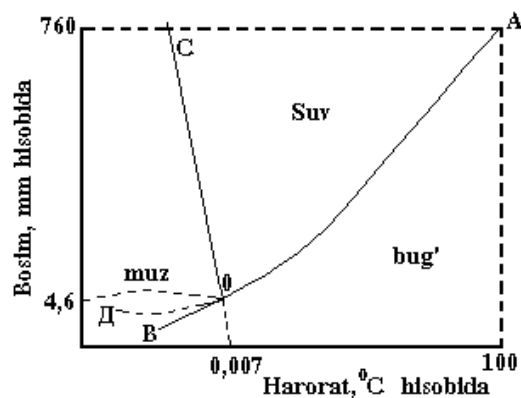
o'tkazilgan tajribalardan tubandagi natijalar olingan.

1. Harorat ko'tarilishi bilan suv bug'ining bosimi ortadi va bu ortish suvning kritik harorati 374°C ga yetguncha davom etadi.

2. Muz ham, garcha oz darajada bo'lsa – da, bug'lanib turadi va har qaysi haroratda ma'lum bug' bosimiga ega bo'ladi.

3. Muzning suyuqlanish harorati bosim ortgan sari (2000 atm gacha) pasayadi. Bosim 132 atmosfera ortganda, muzning suyuqlanish harorati taxminan 1° ga pasayadi. Masalan, 15 atmosfera bosimda muz – 5° da suyuqlanadi. Bosim 2000 atmosferadan oshgach, suvning muzlash harorati orta boshlaydi. Masalan 20760 atmosfera bosimda $+76^{\circ}$ da suyuqlanadigan muz borligi ma'lum bo'ldi. Lekin bu muz o'z strukturasi bilan oddiy muzdan (ya'ni 1 muzdan) farq qiladi va VI muz deb ataladi. Olingan bu natijalarga asosanib grafik tuzish mumkin.

Abstissalar o'qiga harorat, ordinatalar o'qiga suv bug'ining bosimi quyilib, 9.1 – rasmda ko'rsatilgan diagramma hosil qilinadi.



9.1. – rasm. Suv holatlarining diagrammasi.

Bu diagrammada OA chizig'i suv bug'i bosimining

birikmalar hosil bo'lsa va hokazo, bunda sistemaning holat diagrammasida xossaning keskin o'zgarishi kuzatiladi.

Muvofiqlik prinsipiga ko'ra har qaysi faza va fazalar muvozanatga – holat diagrammasida ma'lum geometrik ko'rinishga to'g'ri keladi.

Fizik–kimyoviy analiz usuli laboratoriyada va sanoatda, ayniqsa, metallurgiya, silikat sanoatida keng qo'llaniladi.

10.5. FIZIK – KIMYOVIY ANALIZNING OPTIK USULI

Bu usul moddalarning optik xossalaridan foydalanishga asoslangan, ya'ni xossa sifatida optik xossalar olinadi. Bu usul keyingi vaqtlarda, ayniqsa, nisbatan past haroratda boradigan jarayonlarda keng qo'llanilmoqda. Fizik – kimyoviy analizning optik usullarining bir necha turi ma'lum:

a) spektrofotometrik usul, bu usul tekshirilayotgan moddalar aralashmasi tomonidan yutilgan nurning intensivligi o'zgarishiga asoslangan;

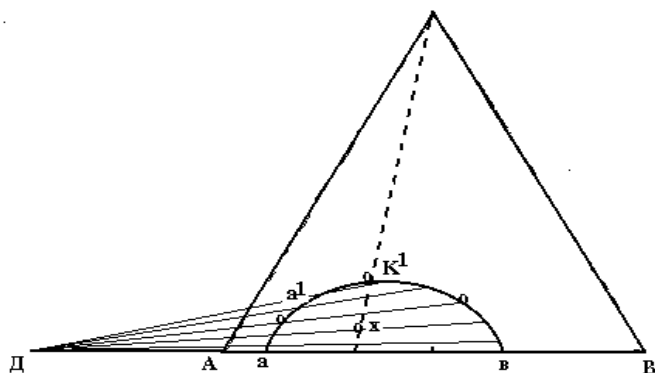
b) refraksion usul, bu usul nurning tekshirilayotgan sistemada sinish koeffitsienti o'zgarishiga asoslangan;

v) polyarometrik usul, bu usul qutblangan nurning qutblanish tekisligi o'zgarishiga asoslangan;

d) spektral usul, bu usul tekshirilayotgan moddalar aralashmasining yutilish spektrining o'zgarishiga asoslangan;

g) lyuminiscent usul, bu usul moddaga tushirilgan nur ta'sirida nur chiqaruvchi modda tarqatayotgan nurning intensivligi o'zgarishiga asoslangan.

Bular orasida eng ko'p qo'llaniladigani spektrofotometrik usul bo'lib, unda $C\Phi - 4$, $C\Phi - 4A$, $C\Phi - 16$, $C\Phi - 26M$ kabi asboblardan foydalaniladi. Bu usulda tarqalayotgan, yutilayotgan, cheklanayotgan (qaytgan) va yoyilayotgan nur intensivligining to'lqin uzunligi bilan o'zgarishi tekshiriladi va nurning qaysi to'lqin uzunligida eng ko'p yutilishi aniqlanadi. So'ng tajribalar shu to'lqin uzunligida olib boriladi.



8 – rasm. Uch komponentli suyuq sistemaning holat diagrammasi.

10.4. FIZIK – KIMYOVIY ANALIZ USULI

Fazalar o'zgarishi, komponentlarning o'zaro ta'sirlanishi natijasida turli birikmalar hosil bo'lishi singari xodisalar ikki va ko'p komponentli sistemalarda sodir bo'ladigan o'zgarishlardir. Birikma va fazalarning tarkibi fizik – kimyoviy analiz yordamida o'rganiladi. Bu usul akademik N.S. Kurnakov va uning shogirdlari tomonidan ishlab chiqilgan fizik – kimyoviy analiz usulida sistemaning tarkibi o'zgarishi bilan uning biror xossasi – suyuqlanish (qotish) temperaturasi, zichligi, elektr o'tkazuvchanligi, optik xossalari va hokazolarning o'zgarishi kuzatilib, «xossa – tarkib» bo'yicha holat diagrammasi chiziladi. Holat diagrammasida hosil qilingan tasvir asosida yuqorida bayon etilgan masala yechiladi.

Fizik kimyoviy analiz, asosan, ikki prinsipga – **uzluksiz va muvofiqlik prinsiplariga** asoslanadi. Uzluksizlik prinsipiga muvofiq, sistema holatini belgilovchi parametrlar – temperatura, bosim, konsentratsiyalar uzluksiz o'zgarishi bilan, fazalar soni (Φ) yoki fazalar xarakteri o'zgarguncha sistema xossasi ham uzluksiz ravishda o'zgaradi. Fazalar soni o'zgarsa, yangi faza hosil bo'lsa yoki mavjud faza yo'qolsa, kimyoviy

haroratga qarab o'zgarishini ko'rsatadi. OA chizig'iga to'g'ri keladigan harorat va bosimda ikki faza: suv hamda bug' muvozanatda bo'ladi. Bu chiziqdan yuqoridagi bosim va haroratlarda suv suyuq holatda bo'ladi. OA chizig'idan past nuqtalarga to'g'ri keladigan bosim va haroratda suv faqat bug' holatida mavjud bo'ladi. Bundan kurinib turadiki, bosim OA chizig'idan pastroq kamaytirilsa, hamma suv bug'ga aylanib ketadi; agar bosim OA chizig'idan balandroq ko'tarilsa, bug'ning hammasi suvga aylanadi.

OB chizig'i muz bug'i bosimining haroratga qarab o'zgarishini ko'rsatadi. OB ni chizish uchun turli haroratlarda muz bug'ining bosimini ko'rsatadigan ma'lumotlardan foydalaniladi.

OB chizig'ining ustidagi nuqtalarga to'g'ri keladigan bosim va haroratlarda muz, bu chiziqning tagidagi nuqtalarga to'g'ri keladigan bosim va haroratlarda esa bug' bo'ladi.

OC chizig'i bosim o'zgarishi bilan muzning erish harorati o'zgarishini ko'rsatadi. Bu chiziqda bosim BOA chizig'idagi bosimlarga qaraganda ortiq bo'lgani uchun unga to'g'ri keladigan sharoitda bug' bo'lishi mumkin emas.

Punktir bilan chizilgan OD chizig'i OA chizig'ining davomi bo'lib, o'ta sovutilgan suv bug'ining bosimini ko'rsatadi.

9.4. KLAZIUS – KLAPEYRON TENGLAMASI

Yuqorida suv misolida bir komponentli sistemada fazalar bir – biriga aylanishi mumkinligi bilan tanishdik. Masalan, suv bug'lanadi, muz suyuqlanadi va hokazo. Fazalarning bir – biriga bu kabi aylanishda harorat bilan bosim orasidagi bog'lanish Klauzius – Klapayron tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)} \quad (9.1.)$$

bu yerda: Q – bir fazaning ikkinchi fazaga aylanish issiqligi;
 V_2 – yuqoriroq haroratda barqaror bo'lgan fazaning

hajmi;

V_1 – pastroq haroratda barqaror bo'lgan fazaning

hajmi;

T – bu ikki fazaning muvozanat harorati.

Agar $V_2 - V_1$ va Q ma'lum bo'lsa, harorat bir oz o'zgarganda bosim qaysi tomonga o'zgarishini bilish mumkin.

Masalan, suv bug'ga aylanganda Klazius – Klapayron tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)} \quad (9.2.)$$

bu yerda: λ – suvning bug'ga aylanish issiqligi,

T – suvning bug'ga aylanish harorati,

V_2 – bug'ning hajmi, V_1 – suvning hajmi.

Klazius – Klapayron tenglamasidan foydalanishda suyuqlikning hajmi bug'ning hajmiga qaraganda g'oyat kichik ekanligi nazarda tutsak, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklni oladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot V_2} \quad (9.3.)$$

Kritik haroratdan bug' uchun $PV_2 = RT$ formulani tatbiq

etib, undan V_2 ni topiladi: $V_2 = \frac{RT}{P}$ endi Klauzius – Klapayron

tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda P}{RT^2} \quad (9.4.)$$

lekin $\frac{dP}{P} = d \ln P$ bo'lgani uchun $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$ bo'ladi. Bu

tenglama T o'zgarishi bilan λ o'zgarmaydi deb faraz qilib integrallangandan keyin:

$$\ln P = -\frac{\lambda}{P} \cdot \frac{1}{P} + C \quad (9.5.)$$

Sistema A, B, C suyuqliklardan iborat bo'lsa (10.3 – rasm) va A bilan C va B bilan C bir – birida cheksiz erisa, A bilan B esa bir – birida ma'lum miqdorda eriydi deb faraz qilinsa hamda A bilan B aralashtirilsa, ma'lum konsentratsiyada ikki qatlam hosil qiladi. Agar ularga C qo'shilsa, u A va B qatlamlarida taqsimlanib, natijada uch komponentli ikki yondosh qatlam hosil bo'ladi. Unga C qo'shilishi natijasida A bilan B ning bir – birida eruvchanligi ortadi, ya'ni C komponent temperatura kabi ta'sir etib, C miqdor ma'lum darajaga yetganda A va B lar bir – birida cheksiz eriy boshlaydi. **Bu hollarni xarakterlaydigan nuqta eruvchanlikning kritik nuqtasi**, deb ataladi.

a, b nuqtalari ma'lum, T temperaturalarida B ning A da va A ning B da eruvchanligi, **a** – bilan **b** – tashqarisida, gomogen sistema ichkarisida sistema ikki katlamdan iborat, u geterogendir. a^1A , b^1B esa C ishtirokida B ning A da A ning B ga eruvchanligini ko'rsatadi, ya'ni sistema uch komponentli ikki qatlamdan iborat, $aa^1k^1b^1B$ – qatlamlanish egrisi bo'lib, uning tashqarisida sistema bir fazadan ichkarisida ikki qatlamdan iborat, K – eruvchanlikning kritik temperaturasi; figurativ nuqta X da sistema ikki qatlamdan iborat va bu nuqtada fazalar tarkibi Tarasenkov qoidasidan foydalanib topiladi. Bu qoidaga muvofiq yondosh konsentratsiyalarini birlashtirgan chiziqlar – konnodlar bir nuqta (Δ) da uchrashadi. D nuqtadan binnoda (qatlam) egrisiga urinma o'tkazilsa K kritik – nuqta olinadi.

Agar biror yondosh fazalarning, masalan, $a^1_1 b^1$ – ning

tarkibi ma'lum bo'lsa, bu ikki nuqtadan tushgan chiziqni AB tomonga ular kesishguncha davom ettirib Δ nuqtani olish mumkin. So'ng bu nuqtadan istalgan konnoda chizig'ini kesishguncha davom ettirib, yondosh fazalar tarkibini aniqlash mumkin.

uchburchakning uchlarida moddalar 100% toza X nuqta A ning suvdagi to'yingan eritmasi konsentratsiyasini, U nuqta esa B ning to'yingan eritmasidagi konsentratsiyasini ko'rsatadi. XC – egri chiziq eritmadagi B tuzning miqdori o'zgarishi bilan A ning eruvchanligi o'zgarishini ko'rsatadi. Xuddi shunday YC egrisi B ga nisbatan bo'lib, C nuqtada (evtonik) eritma A va B ga nisbatan to'yingan bo'ladi. Demak, XCY – likvidus chizig'i bo'lib, uning ustida tuzlarning to'yinmagan eritmasi bor. XCY – sohasi ikki fazali – ikki tuzning eritmasi va A kristallaridan iborat. YCB ham tuz eritmasi va B kristali bilan muvozanatda bo'ladi. ACB sohasida uch faza bor. Ikkala tuzning to'yingan eritmasi A va B tuzlar kristallari bilan muvozanatda turadi.

To'yinmagan eritma bug'latilganda sodir bo'ladigan o'zgarishlar quyidagicha amalga oshadi. M figurativ nuqtasidagi to'yinmagan eritma bug'latilganda sistemada suvning miqdori kamayadi, lekin tuzlarning miqdori, demak, A : B nisbat o'zgarmaydi, shunga ko'ra, bug'lanish jarayoni, H₂O – E chizig'i bo'ylab boradi, a nuqtada A ning to'yingan eritmasi olinadi, suv yana bir oz bug'latilsa, A tuzning kristallari tusha boshlaydi, nuqtadagi eritma tarkibini aniqlash uchun A burchagidan b nuqta orqali CX chizig'i bilan kesishguncha to'g'ri chiziq tortiladi: b₁ – nuqta eritma tarkibini ko'rsatadi. Bug'lanish yana davom ettirilganda d – nuqtada A bilan bir qatorda B kristallari ham tusha boshlaydi, demak d – nuqtada eritma ikki tuzga nisbatan to'yingan bo'ladi. Bu nuqtada eritmaning tarkibi C nuqtadagi tarkib kabi bo'ladi, e – nuqtada sistema C tarkibli to'yingan eritma va A, B kristallaridan iborat bo'ladi. Suv to'la bug'latilganda E – nuqtada hamma tuz kristallga tushadi, ya'ni sistema ikki kristallaridan iborat bo'ladi va ularning miqdor nisbati AE va BE bo'laklarining nisbatiga teng bo'ladi.

10.3. MA'LUM CHEGARAGACHA ARALASHADIGAN UCH KOMPONENTLI SISTEMALAR

formula hosil bo'ladi. Natural logarifmdan o'nlik logarifmga o'tilsa,

$$\lg P = -\frac{\lambda}{4,576 \cdot T} + C \text{ kelib chiqadi.} \quad (9.6.)$$

Bu tenglamani chiqarishda bug' ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi deb faraz qilingan; aslida bug' bu qonunlarga to'la bo'yso'nmaydi. Shuning uchun ham Klauzius – Klapeyron tenglamasi taqribiydir.

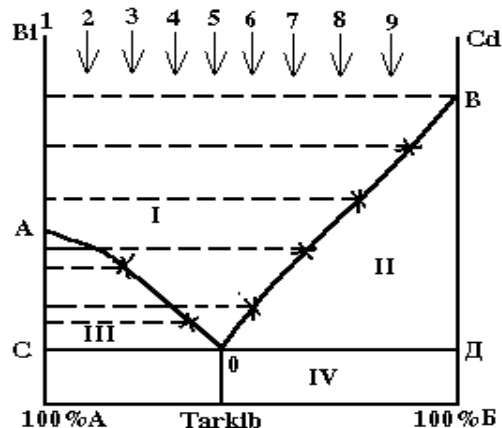
9.5. IKKI KOMPONENTLI SISTEMANING HOLAT DIAGRAMMASI

Turli – tuman qotishmalarning sovish chiziqlaridan foydalanib, sistemaning holat diagrammasi tuziladi (9.2. – rasm). Buning uchun abstsissalar o'qiga sistemaning og'irlik yoki molekulyar foizlar bilan ifodalangan tarkibi, ordinatalar o'qiga qotish harorati qo'yiladi. Diagrammaning eng chetki ordinata chiziqlarini toza metallar, masalan, vismut va kadmiy egallaydi. Abstsissalar o'qinin hammasi 100 bo'lakka bo'linadi. Masalan, uning qoq o'rtasi 50% vismut va 50% kadmiyga to'g'ri keladi.

Sovish diagrammasidan olingan ma'lumotlar bu diagrammaga ko'chiriladi. Buning uchun abstsissalar o'qiga qotishma tarkibini, ordinatalar o'qiga esa sovish diagrammasida chiziq singan haroratlarni qo'yib, bir necha nuqta hosil qilinadi. So'ngra bu nuqtalar bir – biri bilan tutashtiriladi. Shunday qilib, ikki komponentli sistemaning **suyuqlanish diagrammasi** hosil bo'ladi. 9.2 – rasmdagi diagramma ham shu tariqa hosil qilingan. Diagrammada minimumda turadigan o nuqta evtektikani ifodalaydi. Diagrammani yuqori qismdagi AOB chizig'i ustida yotuvchi soha (I) har xil tarkibli suyuq qotishmalarga to'g'ri keladi. CD chizig'idan pastdagi soha vismut va kadmiyning qattiq qotishmalariga to'g'ri keladi,

chunki 146° dan past haroratda har qanday qotishma ham qotib qoladi. BO Δ ichida yotuvchi soha (II) qattiq kadmiy bilan suyuq qotishmaga to'g'ri keladi. AOC ichida yotuvchi soha (III) suyuq qotishma bilan qattiq vismutning birgalikda mavjud bo'lishiga to'g'ri keladi. AO va BO chiziqlari **likvidus** chiziqlari deyiladi (likvidus so'zi lotincha bo'lib, suyuq demakdir). CD chizig'i **solidus chizig'i** deb ataladi (solidus so'zi lotincha bo'lib, qattiq demakdir). Chunki undan pastda qattiq faza turadi. IV soha qattiq evtektika va kadmiy kristallariga, V soha qattiq evtektika va vismut kristallariga to'g'ri keladi.

Endi bu diagrammani fazalar qoidasi nuqtai nazaridan ko'rib chiqamiz.



9.2 – rasm. Bitta evtektik nuqtaga ega bo'lgan ikki komponentli sistema diagrammasi

AO va BO likvidus chiziqlaridan yuqorida faqat bir faza (suyuqlik) bo'ladi; komponentlar soni 2 ga teng, fazalar qoidasi bu soha uchun quyidagicha yoziladi:

$$\overline{F} = K - \Phi + 1; \overline{F} = 2 - 1 + 1; \text{ bundan } \overline{F} = 2$$

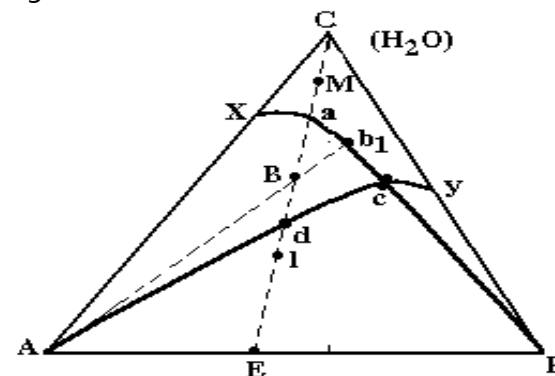
Demak, sistemani erkinlik darajasi 2 ga teng, ya'ni AO va BO chiziqlaridan yuqorida yotuvchi sohada haroratni ham,

o'tkazilsa, bu chiziq bo'ylab C – 30% bo'ladi. Bu parallel chiziqlar bir nuqta P da uchrashadi. Demak, P yuqoridagi tarkibni ko'rsatgan figurativ nuqtadir. Agar P nuqta berilgan bo'lib, bu nuqta qanday tarkibni ko'rsatishini bilish kerak bo'lsa, yuqoridagi ishlarning aksi qilinadi. Bu nuqtadan uchburchak balandliklariga tik chiziq tushiriladi va bu tik chiziqlarning balandliklari bilan uchrashgan nuqtasi komponentlarning foizli miqdorini ko'rsatadi.

10.2. TUZLARNING ERUVCHANLIK DIAGRAMMASI

Agar ikki tuzning, masalan, NaCl bilan KBr larning suvdagi eritmasi bo'lsa, ular $\text{NaCl} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KCl}$ tenglama bilan ifodalanadigan qaytar reaksiyaga kirishadi. Bunda komponentlar soni $K = 4$ ligicha qoladi. Agar tuzlar umumiy ionga ega bo'lsa, sistema uch komponentli ($K = 3$) bo'ladi. Masalan, $\text{KBr} + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ sistemasi uchun $K = 3$ dir.

A, B, ya'ni berilgan tuzlarning suvda eruvchanligini ifodalovchi holat diagrammalari ($T = \text{sonst sharoitda}$) X.2 – rasmda keltirilgan.



10.2 – rasm. Bir xil ionli (kation yoki anion) ikki tuzning suvda eruvchanligi diagrammasi.

Agar, tuzlar suv bilan gidratlar, qo'shaloq tuzlar, kompleks birikmalar va qattiq eritmalar hosil qilmasa, unda

qo'llanganda bir deb) qabul qilinadi. 10.1 – rasmda ko'rsatilgan A nuqtada A modda 100%, C nuqtada C modda 100%, B nuqtada B moddadan 100% bordir. Uchburchak uchala tomonlariga qo'yilgan figurativ nuqtalar ikki komponentli sistema tarkibini ko'rsatadi. Masalan, AC chizig'iga joylashgan figurativ nuqtalar A – C komponentlardan iborat sistemaning tarkibini ko'rsatadi. Demak, A₁ nuqtada (CB - chizig'ida) A modda, B nuqtada B₁ modda, C₁ nuqtada C modda nolgacha teng. A moddaning miqdori uning qarshisidagi tomondan boshlab hisoblanadi. Xuddi shunday B, C moddalarning miqdori ham shu xilda o'zgaradi. Masalan, C₁ B₁ chizig'ining hamma nuqtalarida A 50%, MM₁ chizig'ida B ning miqdori 20% ga teng va hokazo.

Uchburchakning biror uchidan uning qarshisiga tushirilgan chiziq bo'ylab joylashgan figurativ nuqtalarda ikki komponentning nisbiy miqdori bir xil, uchinchi komponentning nisbiy miqdori esa har xil bo'ladi. Masalan, 10.1 b – rasmda CN chizig'ida C nuqtada C ning miqdori 100% va N nuqtalarda nolgacha teng, CN va C₁ bo'ylab A : B nisbati bir xil, C miqdori har xil bo'ladi. Masalan, rasmda CN ning chizig'i bo'ylab A : B = 3 : 7 va CB bo'ylab 1 : 1 ga teng, lekin C ning miqdori har xil va hokazo.

Agar teng tomonli uchburchakning uchala balandligini 100 bo'lakka bo'lib, bu nuqtalarda uchburchak tomonlariga parallel chiziqlar o'tkazilsa, uchburchakning yuzasi o'lchov katakchalariga bo'linib qoladi. U qatorlar soni hisoblanib, tik chiziqlarning uzunligi topiladi.

Sistema tarkibini ko'rsatuvchi figurativ nuqta asosan ikki usulda, ya'ni Gibbs va Rozebum usullari yordamida topiladi.

Gibbs usuli. Sistema tarkibida A – 50%, B – 20% va C – 30% bo'lsa, bu tarkibni ko'rsatuvchi figurativ nuqta quyidagicha topiladi. AA₁ chizig'ida 50% A ko'rsatgan nuqtadan CB chizig'iga parallel chiziq o'tkaziladi, bu chiziq bo'ylab A – 50% bo'ladi, BB₁ chizig'idan B – 20% ni ko'rsatgan nuqtadan AC chizig'iga parallel chiziq o'tkazilsa, bu chiziq bo'ylab B – 20% bo'ladi, CC₁ chizig'ida 30% C ko'rsatgan nuqtadan AB chizig'iga parallel chiziq

tarkibni ham ixtiyoriy o'zgartirish mumkin, bu vaqtda fazalar soni o'zgarmay qoladi. Sistema ikki variantlidir.

AO va BO chiziqlari bo'ylab vismut va kadmiy kristallari ajralib chiqadi; bu yerda fazalar soni 2 ga teng. Erkinlik darajasi topiladi:

$$F = K - \Phi + 1; \quad F = 2 + 1 - 2 = 1$$

AO va BO chiziqlari bo'ylab sistema monovariantlidir, ya'ni ma'lum haroratga ma'lum tarkibli suyuq qotishma to'g'ri keladi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Fazalar qoidasini kim, qachon va nimalarga asoslanib taklif qilgan edi?
2. Faza nima? Unga misollar keltiring.
3. Tarkibiy qismlar deb nimaga aytiladi?
4. Komponentlar deb nimaga aytiladi? Unga misollar keltiring.
5. Komponentlar soni deb nimaga aytiladi?
6. Sistemaning erkinlik darjasi to'g'risida ma'lumot bering?
7. Qanday sistemalarga mono-, di-, tri- va invariantli sistemalar deyiladi?
8. Bir komponentli sistemalarga misollar keltiring.
9. Suv holatlarining diagrammasini tushuntiring.
10. Klauzius – Klapeyron tenglamasi qanday bo'ladi?
11. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasini tushuntiring.
12. Likvidus va solidus chiziqlari qanday bo'ladi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Faza – sistemani boshqa qismidan chegara sirt bilan ajraladigan va termodinamikaviy xossalari bilan farq qiladigan qismidir. Faza geterogen sistemaning bir moddadan yoki bir necha moddalar aralashmasidan iborat gomogen qismidir.

Tarkibiy qismlar – har bir sistema bir yoki bir necha

moddadan iborat bo'lib, bu moddalar sistemaning tarkibiy qismlaridir. Ular kimyoviy jihatdan bir jinsli moddalar bo'lib, uzoq vaqt davomida alohida tura oladi.

Komponentlar – sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari bo'lib, ular oddiy yoki murakkab moddalar bo'lishi mumkin.

Komponentlar soni – sistemadagi har qaysi fazaning kimyoviy tarkibini xarakterlash uchun yetarli bo'lgan modda xillarining eng kichik soni sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari yoki komponentlar soni deb ataladi.

Sistemaning erkinlik darajasi ma'lum bir sistemaning termodinamikaviy holatini to'la harakterlash uchun yetarli bo'lgan mustaqil o'zgaruvchilar sonidir.

Fazalar qoidasi – komponent, faza, sistemaning erkinlik darajasi kabi tushunchalar orasidagi munosabatdir.

Monovariantli sistema – erkinlik darajasi 1 ga teng bo'lgan sistemadir.

Bivariantli sistema – erkinlik darajasi 2 ge teng bo'lgan sistemadir.

Invariantli sistema – erkinlik darajasi 0 ga teng bo'lgan sistemadir. U nonvariantli sistema ham deb nomlanadi.

X. UCH KOMPONENTLI SISTEMALAR

Maruza rejası

- 10.1. Uch komponentli sistemalarning grafik tasviri.
- 10.2. Tuzlarning eruvchanlik diagrammasi.
- 10.3. Ma'lum chegaragacha aralashadigan uch komponentli sistemalar.
- 10.4. Fizik – kimyoviy analiz usuli.
- 10.5. Fizik kimyoviy analizning optik usuli.

Tayanch iboralar va tushunchalar.

Sistemaning holat diagrammasi, uch komponentli

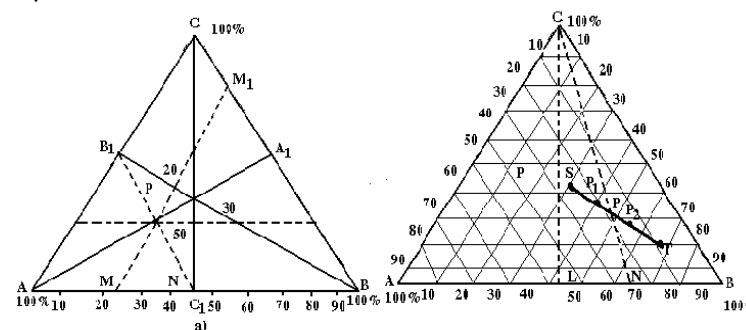
sistemalar, Gibbs usuli, Rozebum usuli, eruvchanlikning kritik nuqtasi, spektrofotometrik usul, refraksiya usul, polyarometrik usul, spektral usul, lyuminiscent usul.

Adabiyotlar: 1, 3, 4, 5.

10.1. UCH KOMPONENTLI SISTEMALARNING GRAFIK TASVIRI USULI

Uch komponentli sistemalarning holat diagrammasi uch yoqli to'g'ri burchakli prizmada tasvirlanadi. Bu prizmaning asosi teng tomonli uchburchak bo'lib, uning yuzasida sistemaning tarkibi, prizmaning balandligi bo'ylab uning biror xossasi, masalan, suyuqlanish temperaturasi quyiladi.

Sistema tarkibining teng tomonli uchburchak yuzasida tasvirlash geometriyaning quyidagi qoidasiga asoslangan: **«Teng tomonli uchburchakning istalgan nuqtasidan uch tomonga tushirilgan tik chiziqlar yig'indisi uchburchak balandligiga teng»**. Agar balandlik 100% ga teng deb qabul qilinsa, tik chiziqlarning yig'indisi ham 100% ga teng bo'ladi. Tarkibni tasvirlashda ikki xil usul qo'llaniladi (Gibbs va Rozebum usullari).



10.1 – rasm. Uch komponentli sistemalarning (a, b) holat diagrammasini tasvirlash.

Uchburchak uchlarida komponent 100% (yoki mol qism

bo'lmisligi kerak. Bunday elektr yurituvchi kuch **ajralish kuchlanishi** deb ataladi.

Amalda biror moddaning ajralib chiqishi uchun kerak bo'ladigan ajralish potentsiali ba'zi sabablarga ko'ra shu moddaning muvozanat potentsialiga nisbatan ko'p bo'ladi. Bu xodisaga **elektroddagi o'ta kuchlanish** yoki **o'ta kuchlanish potentsiali** deyiladi.

Moddalarning elektroliz vaqtida ajralib chiqishi uchun kerak bo'lgan minimum EYuK qutblanish EYuK dan anchagina ko'p bo'lishi kerak. Bu hol elektrolizdagi **o'ta kuchlanish** deyiladi.

Ma'lumki elektrodda gaz ajralib chiqishi uchun juda ko'p elektr energiya kerak bo'ladi. Sanoatda elektrkimyoviy usul bilan kislorod, vodorod, xlor singari gazlar ko'p miqdorda olinadi. Shuning uchun elektrolizda ortiqcha sarf bo'ladigan elektr energiyasini kamaytirish katta amaliy ahamiyatga ega.

15.5. AKKUMULYATORLAR

Ba'zi elektrodlarda elektrkimyoviy qutblanish natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar, masalan, oksidlar barqaror bo'ladi. Bu xilda qutblanadigan elektrodlardan foydalanib, elektroliz vaqtida elektr energiyasini to'plash mumkin. Elektr energiyasining to'plab kerak vaqtda sarf qilishga imkon beradigan asboblari **akkumulyatorlar** deyiladi. Akkumulyatorlarda energiyani to'plash uchun, avval, akkumulyator orqali elektr oqimi o'tkiziladi: bu elektrodlarda vujudga keladigan elektr kimyoviy qutblanish jarayoni natijasida elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. Buning natijasida akkumulyator zaryadlanadi. Zaryadlangan akkumulyatorni oqimi manbai sifatida ishlatish bo'ladi.

Amalda ikki xil akkumulyatorlar eng ko'p ishlatiladi. Birinchisi qo'rg'oshinli akkumulyator bo'lib, ikkinchisi temir – nikelli (yoki ishqorli) akkumulyatorlardir.

$1,004 \cdot 10^{-7}$ g – oion, $K_b = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ $[H^+]$ bilan $[OH^-]$ ning ko'paytmasi turg'un kattalik bo'lganligidan (10^{-14}) eritmada $[H^+]$ ning ko'payishi $[OH^-]$ ning kamayishiga, $[H^+]$ ning kamayishi esa $[OH^-]$ ning ko'payishiga olib keladi, ya'ni ko'paytma doimo 10^{-14} ga teng bo'ladi. Shunga ko'ra, $[H^+]$ va $[OH^-]$ ning qiymati ularning bittasi orqali ifodalanishi mumkin. Odatda $[H^+]$ orqali ifodalash qabul qilingan. Agar muhit neytral bo'lsa: $[H^+] = [OH^-]$ va $[H^+] = 10^{-7}$, agar muhit kislotali bo'lsa: $[H^+] > [OH^-]$ va $[H^+] > 10^{-7}$, agar muhit ishqoriy bo'lsa: $[H^+] < [OH^-]$ va $[H^+] < 10^{-7}$.

Yuqoridagi tenglamalarda eritmalar uchun konsentratsiya o'rniga termodinamikaviy aktivlik ifodasini qo'yish kerak, cheksiz suyultirilgan eritmalar uchungina konsentratsiya ifodasini qoldirish mumkin.

$$K_D = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (12.5.)$$

$$K_D \cdot a_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = const = K_B$$

demak, $K_B = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ va

$a_{H^+} > a_{OH^-}$ – kislotali muhitda

$a_{H^+} < a_{OH^-}$ – ishqoriy muhitda

$a_{H^+} = a_{OH^-}$ – neytral muhitda

Lekin muhitning kislotali yoki ishqoriy ekanligini bunday ifodalash noqulay. Shunga ko'ra, muhitning reaksiyasi vodorod ioni konsentratsiyasining minus ishorasi bilan olingan logarifmi orqali ifodalanadi. Bu miqdor eritmaning vodorod ko'rsatgichi deyiladi va pH bilan belgilanadi:

$$pH = -\lg a_{H^+}; \quad pH = -\lg a_{H_3O^+} \quad (12.6.)$$

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg [H_3O^+] \quad (12.7.)$$

temperaturaning o'zgarishi bilan suvning dissotsilanish darajasi va dissotsilanish konstantasi o'zgaradi. Natijada reaksiya muhitini ifodalovchi pH – ning qiymati ham o'zgaradi.

pH juda muhim fizikaviy – kimyoviy kattalikdir. Ko'pgina

jarayonlar muhitning kislotali yoki asosiligi ma'lum darajada bo'lganda, ya'ni pH ma'lum qiymatga ega bo'lgan sharoitda boradi. Odam va hayvon organizmida, o'simliklarda boradigan ko'pgina jarayonlar, oziq – ovqat, ko'nchilik, to'qimachilik va sanoatning boshqa tarmoqlarida sodir bo'ladigan ko'pgina jarayonlar pH ning ma'lum qiymati yoki ma'lum chegarasida boradi. Tirik organizmlarda pH qiymati normadan kamaysa yoki ko'paysa turli kasalliklar kelib chiqishi mumkin.

12.3. SOLISHTIRMA ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Eritmada ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Eritma orqali elektr oqimi o'tkazilganda ionlarning harakati tartibga tushib, ular katod hamda anod tomon elektr zaryadini tashib, eritmaning elektr oqimini o'tkazishiga sababchi bo'ladi.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini, ularning elektr oqimini o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi orqali ifodalash mumkin. Ma'lumki, o'tkazgichda kuzatilgan qarshilik (R)

$$R = r \frac{l}{S} \text{ bo'ladi,}$$

bunda: l – o'tkazgichning uzunligi;

S – uning ko'ndalang kesim yuzasi;

r – solishtirma qarshilik;

r – ning teskari qiymatiga, ya'ni $\frac{1}{r} = \lambda e$ – **solishtirma elektr o'tkazuvchanlik** deyiladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik bir – biridan 1 metr (1 sm) oraliqda va 1m² (1 sm² yuzali) ikki tekis elektrodlar orasida joylashgan suyuqlikning elektr o'tkazuvchanligidir.

Muayyan haroratda eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan elektr o'tkazuvchanlik dastlab ko'paysa boradi. Ma'lum konsentratsiyadan so'ng esa, kamaya boshlaydi.

Harorat ko'tarilishi bilan, asosan, quyidagi uch xil o'zgarish bo'ladi:

Shuning uchun bu xil qutblanish **kimyoviy qutblanish** deyiladi.

Qutbsizlantirish. Qutblanish jarayoni elektroliz bilan ma'lum miqdorda modda ajratib olish uchun ortiqcha elektr energiya sarf qilishini talab qiladi. Bu esa zarardir. Shunga ko'ra, qutblanishni yo'qotish yoki juda bo'lmaganda uning ta'sirini kamaytirishga harakat qilinadi. Elektroliz jarayonida qutblanishni yo'qotish **qutbsizlantirish (depolyarizatsiya)** deyiladi. Qutblanishni yo'qotish uchun uning sabablarini yo'qotish kerak. Konsentratsiyaviy qutblanish, eritmani shiddatli aralashtirish yo'li bilan yo'qotilishi mumkin, lekin uni butunlay yo'q qilib bo'lmaydi, chunki elektrodlarda hosil bo'lgan diffuzion qatlam bunga yo'l qo'ymaydi. Ortiqcha ionni cho'ktirish yo'li bilan ham konsentratsiyaviy qutblanishdan qutilish mumkin.

15.4. AJRALISH POTENTIALI VA AJRALISH KUHLANISHI

Elektroliz paytida katodda biror kation eritmadan metall holida ajralib chiqishi uchun u o'z zaryadini berishi kerak, lekin metallar eritmaga ion holida o'tishga intiladi. Metallarning bu tabiati kationning zaryadsizlanishiga qarshilik qiladi. Bu qarshilikni yengish uchun katodga ma'lum potensial berish kerak bo'ladi. Shunday qilib, kation zaryadsizlanib katodda ajralishi uchun, ya'ni elektroliz jarayoni borish uchun edektrodga beriladigan potensial, ajralib chiqishi kerak bo'lgan shu metallning ma'lum sharoitda hosil qilinadigan muvozanat bo'lsa ham ko'proq bo'lishi kerak. Kationning zaryadsizlanishi uchun kerak bo'lgan minimum potensial **ajralish potentsiali yoki** (agar elektrod erisa) **erish potentsiali** deyiladi.

Metallarning hosil qiladigan potentsiali ularning normal potentsiali bilan ifodalanadi. Shuning uchun ham kuchlanishlar qatori ajralish potentsialining minimum miqdorini ifodalaydi.

Elektrolizning borishi uchun tashqi manbadan beriladigan elektr yurituvchi kuch ma'lum minimum qiymatdan kam

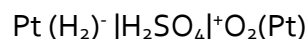
deyiladi. Elektroliz vaqtida elektrolitli vannaning elektrodleri orasida hosil bo'lgan elektr yurituvchi kuchga **qutblanish elektr yurituvchi kuchi** deb ataladi. Shuning uchun elektroliz vaqtida zanjirdagi elektr oqimining kuchi:

$$J = \frac{E - E_k}{R + r} \text{ bo'ladi.} \quad (14.1.)$$

bu yerda, E_k – qutblanish elektr yurituvchi kuchi.

Kimyoviy qutblanish. Sulfat kislota eritmasiga platinadan yasalgan ikki elektrod tushirilib tashqaridan elektr oqimi yuborilsa, katoddagi potentsial vodorodning muvozanat potentsiallaridan oshganidan so'ng katodda vodorod ajralib chiqib boshlaydi, anodda esa kislorod ajraladi.

Elektrodlarda ajralib chiqayotgan bu gazlar platina elektrodga adsorbilaniib, gaz elektrodlar – kislorod hamda vodorod elektrodni hosil qiladi. Natijada sulfat kislota eritmasiga tushirilgan platina plastinkalarda kislorod hamda vodorod elektrodlardan iborat quyidagi galvanik element vujudga keladi:



Bu galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi elektroliz davomida asta – sekin osha boradi va nihoyat, o'zining eng yuqori qiymatiga erishadi. Elektroliz jarayonida katodda tashqi manbadan elektron keladi va katodda qaytarilish jarayoni boradi. Anoddan elektron ketadi va anodda oksidlanish reaksiyasi boradi. Galvanik element elektrodlarida teskari jarayon boradi. Katodda elektron ketadi va oksidlanish reaksiyasi boradi, anodga elektronlar keladi va qaytarilish reaksiyasi boradi. Shunday qilib, elektroliz jarayonida katod anodga va anod katodga aylanadi. Shu sababli elektroliz jarayonida elektrolizyorda hosil bo'lgan qutblanish galvanik elementning elektr oqimi tashqi elektr manbaining elektr oqimiga qarshi tomonga yo'nalgan bo'ladi. Natijada zanjirda elektr kuchi kamayadi. Demak, yuqoridagi misolda qutblanishning sababi galvanik elementning vujudga kelishidir.

- 1) Muhitning qovushoqligi kamayadi;
- 2) Ionlarning gidratlanishi pasayadi;
- 3) Ionlarning harakat tezligi ortadi.

Odatda, buning natijasida haroratning bir gradusga ko'tarilishi bilan suvdagi eritmalarinig solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 2 – 2,5 barobar ortadi.

Bosim o'zgarishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyarli o'zgarmaydi. Masalan, 2000 atmosfera o'zgarganda sirka kislotaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0,6% ga kamayadi.

12.4. EKVIVALENT ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Amalda solishtirma elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanish ancha noqulaydir. Shuning uchun, ko'pincha ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan foydalaniladi.

Bir – biridan 1 m (yoki 1 sm) uzoqlikdagi 1 m³ (yoki 1 sm³) tekis yuzaga ega bo'lgan elektrodlar orasiga joylashib, tarkibida 1 kg – ekvivalent (yoki 1 g – ekvivalent) erigan modda bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga – ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik $\lambda_{\text{э}}$ quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$\lambda_{\text{э}} = \frac{\lambda_c}{C} = \lambda_c \cdot V ; V = M^3 \quad (12.8)$$

$$\text{yoki } \lambda_{\text{э}} = \frac{\lambda_c \cdot 1000}{C} = 1000 \lambda_c \cdot V ; V = \text{л} \quad (12.9.)$$

bu yerda: C – eritmaning kg – ekv/g – ekv. bilan ifodalangan normal konsentratsiyasi,

V – kotsentratsiyaga teskari miqdor – eritmaning suyultirilgan (1 kg – ekv yoki g – ekv) erigan modda tutgan eritma hajmi m³ (yoki litr bilan).

Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ifodalarini bir – biri bilan taqqoslansa, quyidagi hol kuzatiladi. Solishtirma

elektr o'tkazuvchanlikda hajm bir xil m^3 (1l) qolib, bu hajmdagi erigan moddaning miqdori o'zgaradi. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikda esa aksincha, erigan moddaning miqdori bir xil – bir kg – ekvivalent (1 g – ekvi.) qolib, eritmaning hajmi o'zgaradi.

Eritmaning konsentratsiyasi oshishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kamayadi, shuni ham aytib o'tish kerakki, suyultirish bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning ortishi chegarasiz bo'lmaydi. Ma'lum suyultirishdan so'ng elektr o'tkazuvchanlikning ortishi to'xtaydi, chunki keyingi suyultirish natijasida eritmada hech qanday o'zgarish sodir bo'lmaydi. Shunday qilib, eritma suyultirilgan sari elektr o'tkazuvchanlik ortib borib ma'lum chegarada to'xtaydi. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning bu chegarasi **cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik** deyiladi va odatda λ_∞ bilan ifodalanadi.

12.5. KUCHLI ELEKTROLITLAR

Kuchli elektrolit eritmalarida dissotsilanmagan molekullar bo'lmaydi.

Kuchsiz elektrolit eritmalarining fizikaviy va kimyoviy xossalari va bu xossalarning eritma suyultirilganda o'zgarishining sababi, asosan dissotsilanish darajasining o'zgarishidir. Kuchli elektrolitlar istalgan konsentratsiyada to'la dissotsilangan bo'lganligi uchun ular xossalarning o'zgarish sababini dissotsilanish darajasi bilan tushuntirib bo'lmaydi, dissotsilanish darajasi tushunchasi bu o'rinda o'z ma'nosini yo'qotadi.

Kuchli elektrolitlar xossalarning o'zgarishi, asosan, ionlar orasidagi tortishuv kuchining o'zgarishiga bog'liq. Kuchli elektrolit xossalarning o'zgarishi, jumladan, eritma suyultirilganda o'zgarishi, asosan, ana shu elektrstatik tortishuv kuchining o'zgarishidan kelib chiqadi.

tashqari turli qo'shimcha hodisalar ham sodir bo'lishi sababli ma'lum miqdor elektr berilganida elektrodalarda ajralib chiqadigan moddaning miqdorlari kamroq bo'ladi. Shunga ko'ra «elektroliz unumi» yoki «tokka nisbatan unum» degan tushuncha kiritilgan.

$$\eta = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%$$

bu yerda m_1 – amalda ajralib chiqqan modda miqdori, m – nazariy miqdor, ya'ni $m = \frac{\mathcal{E} \cdot J \cdot t}{96500}$. Binobarin:

$$\eta = \frac{m_1 \cdot 96500}{\mathcal{E} \cdot J \cdot t} 100\% \text{ ga ega bo'linadi.}$$

15.3. QUTBLANISH

Elektroliz jarayoniga turli xil omillar ta'sir ko'rsatadi. Shulardan biri qutblanish jarayoni bo'lib, u uch xil bo'ladi, ya'ni elektrod qutblanish, kimyoviy qutblanish va konsentratsiyaviy qutblanish.

Elektrod qutblanish. Elektrolitga tashqi manbadan elektr oqimi yuborilganda qatodga elektron kelishi sababli uning potentsiali manfiylashadi, anoddan elektronlar ketishi sababli uning musbat potentsiali oshadi, ya'ni **elektrodlar qutblashadi**.

Elektrolitdan elektr oqimi o'tganda, elektrodning elektr holati – uning potentsiali, qo'sh elektr qavati zaryadining zichligi o'zgaradi. Bu xodisaga **elektrodning qutblanishi** deyiladi.

Ikkala elektroddagi potentsial siljishlar yig'indisi qutblanish EYUK ni beradi. Elektrkimyo sanoatida elektrodga juda katta elektr oqimi beriladi, natijada qutblanish EYUK ham katta bo'ladi.

Elektroliz vaqtida elektrolitli vanna galvanik elementga aylanadi va uning elektrodleri orasida tashqi elektr manbaiga qarshi yo'nalgan potentsiallar ayirmasi vujudga keladi. Bu xodisaga **elektrolitik qutblanish** yoki qisqacha **qutblanish**

elektroliz vaqtida elektrodda ajralib chiqadigan moddaning og'irlik miqdori eritmadan o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri proportsionaldir.

Agar elektrodda ajralib chiqadigan moddaning og'irlik miqdorini m bilan, elektr miqdorini Q bilan, tok kuchini J bilan, vaqtni t bilan belgilansa, Faradeyning 1 – qonuni quyidagicha yoziladi:

$$m = K \cdot Q = K \cdot J \cdot t$$

bu yerda, K – ayni elementning elektr kimyoviy ekvivalenti, ya'ni eritma orqali 1 kulon elektr o'tganda ajralib chiqadigan miqdori.

Elektrolizning 2 – qonuni: **agar bir necha elektrolit eritmasi orqali (ketma – ket ulangan holda) bir xil miqdorda elektr o'tkazilsa, elektrodalarda ajralib chiqadigan moddalarning og'irlik miqdorlari o'sha moddalarning kimyoviy ekvivalentlariga proportsional bo'ladi.**

Agar bir idishga AgNO_3 eritmasi, ikkinchi idishga HCl eritmasi, uchinchi idishga CuSO_4 eritmasi, to'rtinchi idishga FeCl_3 eritmasi solinib, har qaysi idishga bir xil moddadan yasalgan va bir xil kattalikdagi ikki elektrod tushirilsa va barcha elektrod bir – biri bilan ketma – ket ulanib, elektrodلarga elektr oqimi berilsa, sistema orqali 96500 kulon yoki 26,8 amper – soat elektr o'tganda, birinchi idishda 108g kumush va 8g kislorod, ikkinchisida 1g vodorod va 35,46 g xlor, uchinchisida 31,8 g mis va 8 g kislorod, to'rtinchisida esa 18,66 g temir 31,46g xlor ajralib chiqadi.

Faradeyning 2 – qonuni $K = \frac{1}{96500} \cdot \mathcal{E}$ formula bilan ifodalanadi. Uning birinchi va ikkinchi qonunlari uchun $m = \frac{\mathcal{E} \cdot J \cdot t}{96500}$ ifoda kelib chiqadi. Bu yerda E – moddaning kimyoviy ekvivalenti. Elektroliz vaqtida asosiy jarayondan

Bular kuchli elektrolitlarning yangi nazariyasini yaratishga olib kelgan. Masalan, 1894 yilda Van – Lar ionlar o'rtasidagi elektrostatik kuchni e'tiborga olish kerakligini aytdi. 1902 – yilda Sezerlend va 1906 – yilda Ganch kuchli elektrolit hamma konsentratsiyada ham to'la dissotsilanadi degan nazariyani ko'tarib chiqdilar va hokazo. Nihoyat, 1923 – yilda Debay va Gyukkel kuchli elektrolitlarning miqdoriy nazariyasiga asos soldilar.

12.6. TERMODINAMIKVIY FAOLLIK. ION KUCHI

Odatda, real eritmalarda konsentratsiya o'rniga aktivlik (a) ishlatiladi:

$$a = \gamma \cdot C \quad (12.10.)$$

Noelektrolit eritmalarda zarrachalar orasidagi tortishuv kuchi kichik bo'lganidan konsentratsiyadan foydalanish uncha katta xatolikka olib kelmaydi. Ionlarda elektr zaryadi bo'lgan va natijada o'z atrofida elektr maydoni hosil qilganligi uchun, ular orasidagi tortishuv kuchi katta bo'ladi. Agar bu kuch hisobga olinmasa, sezilarli xato qilingan bo'ladi. Shunig uchun elektrolit eritmalarda, ayniqsa kuchli elektrolitlarda aktivlik o'rniga konsentratsiyadan foydalanish bir oz xatolikka olib keladi, faqat ularning cheksiz suyultirilgan eritmalar uchungina konsentratsiya ifodasini qo'llash mumkin.

Hozirgi vaqtda ayrim ionlarnig aktivligini aniq o'lchaydigan usul yo'q odatda elektrolitning o'rtacha aktivligi o'lchanadi.

Ion kuchi (J) eritmadagi ionlar konsentratsiyasi (C) bilan shu ionlar zaryadi (Z) kvadrati ko'paytmasi yig'indisining yarmiga teng:

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (12.11.)$$

masalan, 1000 g suvda 0,01 mol CaCl_2 va 0,1 mol Na_2SO_4 erigan bo'lsa, ion kuchi:

$$J = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33 \text{ bo'ladi.}$$

Eritmaning ion kuchi aktivligiga ta'sir qiladi. **Ma'lum elektrolitning eritmadagi aktivlik koeffitsienti faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, eritmadagi ionlarning xiliga bog'liq emas** (ion kuchi qoidasi). Bu qoidaga eritmaning ion kuchi 0,2 dan kam bo'lgandagina rioya qilinadi. Bu qoidadan quyidagi xulosani chiqarish mumkin: ayrim ionlarning aktivlik koeffitsienti (γ_+ va γ_-) faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, ion kuchi bir xil bo'lgan eritma larda, ulardagi ionlarning xilidan qat'iy nazar, bir xil qiymatga ega bo'ladi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Elektrolitlarning dissotsilanish muvozanatining konstantasi qanday bo'ladi?
2. Dissotsilanish konstantasining qiymati nimadan foydalanib hisoblab chiqariladi?
3. Suvning dissotsilanishi qanday kechadi?
4. Ion ko'paytmasi nima?
5. Termodinamikaviy aktivlik ifodasi qanday holatda qo'llaniladi?
6. Vodorod kursatgich nima, u nimada qo'llaniladi?
7. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qanday kechadi?
8. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qanday kechadi?
9. Qanday elektrolitlarga kuchli elektrolitlar deyiladi?
10. Termodinamik aktivlik nima?
11. Ion kuchi nima? Ion kuchi qoidasini tushuntiring.

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

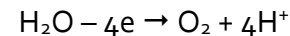
Dissotsilanish konstantasi – eritmadagi dissotsilangan ionlar konsentratsiyasining dissotsilanmagan molekular konsentratsiyasiga bo'lgan nisbatidir. U **K** harfi bilan belgilanadi, masalan,

elektrod potentsiali – 0,41v ga qaraganda ancha manfiy bo'lsa, katodda albatta vodorod ajralib chiqadi. Bunday metallar jumlasiga kuchlanishlar qatorining boshida turuvchi metallar (to titangacha) kiradi. Nihoyat, agar metalning elektrod potentsiali – 0,41 v ga yaqin bo'lsa, eritma konsentratsiyasiga, haroratga, elektr oqimining zichligiga qarab, katodda metall qaytarilishi yoki vodorod ajralib chiqishi mumkin. Bunday metallar jumlasiga rux, xrom, temir, kadmiy, nikel kiradi.

Anodda sodir bo'ladigan jarayonlarni ko'zdan kechirilganda anodlar ikki xil: **inert** va **aktiv** bo'lishi kuzatiladi; inert anod elektroliz vaqtida o'zgarmaydi, aktiv anod esa, elektroliz vaqtida oksidlanadi. Inert anod sifatida grafit, ko'mir va platinadan yasalgan elektrodlar hizmat qiladi. Ishqor eritmalari tarkibida kislrodi bor kislota va uning tuzlari eritmalari elektroliz qilinganda inert anodda kislorod ajralib chiqadi. Eritmadagi pH qiymatiga qarab, bu jarayonni ikki tur tenglama bilan ifodalash mumkin. Ishqoriy muhitda gidroksil ionlar zaryadsizlanadi:



Neytral muhitda esa suv elektrkimyoviy oksidalanadi:



Tarkibida kislorodi bo'lmagan (HCl, HBr, H₂S va hokazo) kislota va ularning tuzlari (NaCl, NaBr va hokazo) eritmalari elektroliz qilinganida anionlar o'z elektronlarini yo'qotib inert anodda ular erkin holda (xlor, brom, oltingugurt va hokazo holida) ajralib chiqadi.

15.2. FARADEY QONUNLARI

Elektr energiyasi bilan kimyoviy jarayonlar orasida miqdoriy bog'lanish borligini dastlab (1836 yilda) ingliz olimi M. Faradey aniqlagan.

Elektrolizning 1 – qonuni quyidagicha ta'riflanadi:

uni **anod** deb ataladi. Galvanik elementlardagiga teskari o'laroq, elektrolizdagi katod manfiy, anod musbat zaryadga ega bo'ladi. Buning sababi shundaki, elektrolizda boradigan jarayonlar galvanik element ishlashida sodir bo'ladigan jarayonlarga qarama – qarshidir.

Suvdagi eritmalarning elektroliziga kelganda, albatta, eritmada suvning dissotsilanish mahsulotlari – vodorod va gidroksil ionlar borligini nazarda tutish kerak. Vodorod ionlar elektr maydonida katod tomon, gidroksil ionlar – anod tomon harakatlanadi. Demak, katodda ikki ion: elektrolitning kationi hamda vodorod ion, anodda esa – elektrolit anioni yoki gidroksil ionlar zaryadsizlanishi mumkin. Elektrodalarda bu jarayonlarning qaysi biri sodir bo'lishi birinchi navbatda normal elektrod potentsiallariga, konsentratsiyaga va elektrod qanday materialdan yasalganiga bog'liq bo'ladi.

Metall o'z elektronlarini qanchalik qiyin bersa, ya'ni elektrod potentsiali qanchalik kata bo'lsa, uning ionlari katodda shunchalik oson neytrallanadi, aksincha, kichik elektrod potentsialga ega bo'lgan elementlarning anionlari anodda oson neytrallanadi.

Elektrolitlarning suvdagi eritmalarida sodir bo'ladigan katod jarayonlari ko'zdan kechirishda birinchi navbatda vodorod ionlarining qaytarilish potentsialini nazarda tutish kerak. Bu potentsialning qiymati vodorod ionlar konsentratsiyasiga, binobarin, eritmadagi pH ga bog'liq:

$$E = 0,059 \lg [H^+] \text{ yoki } E = - 0,059 \text{ pH}$$

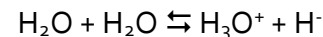
Neytral muhit uchun $\text{pH} = 7$; binobarin: $E = - 0,059 \cdot 7 = - 0,41\text{B}$.

Demak, agar elektrolit kationini tashkil qiluvchi metallning normal potentsiali – 0,41v dan ko'ra musbatroq bo'lsa, neytral eritmaning elektrolizida katodda ayni metall ajralib chiqadi. Bunday metallar kuchlanishlar qatorida vodorodga yaqin turadi (masalan qalay). Agar elektrolitni tashkil qilgan metallning

$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ uchun dissotsilanish koeffitsienti:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \text{ bo'ladi.}$$

Oksoniy (yoki gidroksoniy) ion – H_3O^+ ion bo'lib, suvli eritmalarda H^+ ion doimo gidratlangan holda $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ bo'ladi. Shunga ko'ra, dissotsilanish reaksiyasi quyidagicha yoziladi:



Qulaylik uchun H_3O^+ o'rniga H^+ belgisi yoziladi.

Ionlarning ko'paytmasi – suvdagi vodorod ionlari bilan gidroksid ionlar konsentratsiyalarinig ko'paytmasi bo'lib, K_c bilan belgilanadi:

$$K_c = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Vodorod ko'rsatkich – vodorod ionlari konsentratsiyasinig teskari ishora bilan olingan o'nli logarifmidir:

$$\text{pH} = - \lg [H^+] \text{ ёки } [H^+] = 10^{-7}$$

Vodorod ko'rsatkich tushunchasini 1909 yilda Daniyalik kimyogar Syorensen kiritgan edi: **p** harfi – daniyacha matematik daraja – potens so'zining bosh harfi, **H** harfi – vodorodning belgisi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – bir – biridan 1 metr oraliqda va 1 m² ikki tekis elektrodlar orasida joylashgan suyuqlikning elektr o'tkazuvchanligidir.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik – bir – biridan 1 metr uzoqlikdagi 1 m³ tekis yuzaga ega bo'lgan elektrodlar orasiga joylashib, tarkibida 1 kg – ekvivalent erigan modda bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

Kuchli elektrolitlar – suvda eriganda ionlarga to'liq dissotsilanadigan elektrolitlardir. Ularga deyarli hamma tuzlar, kupchilik mineral kislotalar, masalan, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_3 , HClO_4 , ishqoriy va ishqoriy – yer metallarning asoslari kiradi.

Ion kuchi – ma'lum elektrolitning eritmadagi aktivlik koeffitsienti faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq.

XIII. ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Maruza rejasi

- 13.1. Elektr o'tkazuvchanlik.
- 13.2. Ionlarning harakatchanligi.
- 13.3. Kolraush qonuni.
- 13.4. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik.
- 13.5. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.
- 13.6. Elektr o'tkazuvchanlikning amaliy ahamiyati.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Solishtirma qarshilik, elektronlar oqimi, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, qarshilik sig'imi, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik, Faradey soni, konduktometrik titrlash.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

13.1. ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Tabiatdagi barcha elektr tokini o'tkazuvchi moddalar ikki turga bo'linadi. Birinchi tur moddalardan elektr toki o'tganda moddaning tarkibi kimyoviy o'zgarishga uchramaydi, modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi. Bu elektr o'tkazuvchi moddalarga metallar, grafit, selen va ba'zi metalloidlar kiradi. Bunday o'tkazuvchilarda elektr toki **elektronlar oqimidan** iborat bo'ladi.

Ikkinchi tur elektr o'tkazuvchilardan elektr toki o'tganda ionlar harakat qiladi. Bunday o'tkazuvchilarga suvda eritilgan yoki suyuqlantirilgan tuzlar, kislotalar va ishqorlar kiradi.

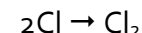
Yuqoridagi elektr o'tkazuvchi moddalarning bir – biridan

Elektroliz, katod, anod, Faradeyning 1 - qonuni, Faradeyning 2 – qonuni, elektrodning qutblanishi, qutblanish, qutblanish elektr yurituvchi kuchi, kimyoviy qutblanish, ajralish yoki erish potentsiali, ajralish kuchlanishi, o'ta kuchlanish potentsiali, o'ta kuchlanish, korroziya, kimyoviy korroziya, elektrkimyoviy korroziya, akkumulyatorlar.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

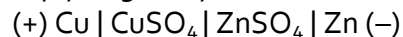
15.1. ELEKTROLIZ TO'G'RIDA UMUMIY MA'LUMOT

Elektr energiyasi ta'sirida sodir bo'ladigan oksidlanish – qaytarilish jarayonlari **elektroliz** deb ataladi. Aslida «Elektroliz» deganda elektrolit eritmasi yoki suyuqlanmasi orqali elektr oqimi o'tganida sodir bo'ladigan barcha jarayonlarni tushuniladi. Masalan, suyuqlantirilgan magniy xlorid orqali elektr oqimi o'tganida magniy kationlari elektr maydon ta'sirida manfiy elektrod tomon harakat qiladi. Bu elektrodga yetishi bilan oq tashqi zanjirdan kelayotgan elektronlarga duch kelib, qaytariladi: $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$. Xlor anionlari elektr maydoni ta'sirida musbat elektrod tomon harakatlanadi: o'z elektronlarini musbat elektrodga berib oksidlanadi. Xlor ionlarining oksidlanishi asosan, elektrkimyoviy bosqichni, ya'ni birlamchi jarayonni tashkil etadi. Uni $2Cl^- - 2e^- \rightarrow 2Cl$ shaklida ifodalash mumkin. Bu jarayon natijasida hosil bo'lgan ikkita xlor atomlarining o'zaro birikib, xlor molekulasiga aylanishi esa ikkilamchi jarayondir:

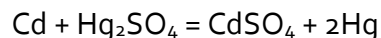


Ikkala elektrodda sodir bo'lgan jarayonlarning tenglamalarini bir – biriga qo'shish bilan, suyuqlantirilgan $MgCl_2$ elektrolizidagi oksidlanish – qaytarilish reaksiyasining yig'indi tenglamasiga ega bo'linadi: $Mg^{2+} + Cl^- \rightarrow Mg + Cl_2$. Qaysi elektrodda qaytarilish sodir bo'lsa, uni xuddi galvanik elementlardagi kabi **katod** deb, qaysisida oksidlanish ro'y bersa,

eritmasiga, mis plastinka CuSO_4 eritmasiga botirilgan bo'ladi, bunda uning sxemasi quyidagicha yoziladi:



Veston elementi – elektr yurituvchi kuchni o'lchash uchun etalon sifatida ishlatiladigan galvanik elementdir. Bu elementda kadmiyning oksidlanishi va simobning qaytarilishi hisobiga elektr oqimi hosil bo'ladi.



Diffuziyaviy potentsial – ikki xil elektrolit chegarasida va bir elektrolitning har xil konsentratsiyali eritmaları chegarasida ham hosil bo'ladigan potentsialdir.

Membrana potentsiali – turli konsentratsiyali elektrolitlar faqat ma'lum zaryadli ionlarga o'ta oladigan membrana (yarim o'tkazgich parda) bilan ajratilganda hosil bo'ladigan potentsialdir. Membrana kationlarni yoki anionlarni o'tkazib, qarama – qarshi zaryadli ionlarni o'tkazmaydi.

Konsentratsiyaviy elementlar – yarim galvanik elementlarda elektr energiyasi kimyoviy reaksiya natijasida emas, balki elektrodlar tushirilgan eritmaların konsentratsiyalari farqi hisobiga hosil bo'ladi, ular konsentratsiyaviy elementlardir.

XV. ELEKTROLIZ JARAYONI

Maruza rejası

- 15.1. Elektroliz to'g'risida umumiy ma'lumot.
- 15.2. Faradey qonunlari.
- 15.3. Qutblanish.
- 15.4. Ajralish potentsiali.
- 15.5. Akkumulyatorlar.
- 15.6. Elektr – kimyoviy korroziya.

Tayanch iboralar va tushunchalar

farqi shundaki, birinchi tur o'tkazuvchilarning elektr o'tkazuvchanligi haroratga teskari proporsional, ya'ni harorat ko'tarilganda elektr o'tkazuvchanligi kamayadi; ikkinchi tur o'tkazuvchilarniki aksincha, harorat oshganda elektr o'tkazuvchanligi ortadi.

Moddalarning elektr o'tkazuvchanligi, ularning qarshiligiga teskari proporsional qiymatga ega va u quyidagicha ifodalanadi:

$$K = \frac{I}{R}$$

bu yerda: K – o'tkazuvchanlik, R – qarshilik.

O'tkazgichning qarshiligi jismning uzunligiga to'g'ri ko'ndalang kesimi yuzasiga teskari proporsional:

$$R = P \frac{l}{S}$$

bu yerda: P – solishtirma qarshilik. Uzunligi 1 sm, ko'ndalang kesimi 1sm² bo'lgan o'tkazgichning qarshiligi

solishtirma qarshilik deyiladi. Yuqoridagi formuladagi $\frac{l}{S} = C$

ga teng, C esa idishning qarshilik sig'imi deb yuritiladi (l – elektrodlararo masofa; S – elektrod sirti).

Eritmalarda elektr o'tkazuvchanligi ionlarning absolyut harakat tezligiga bog'liq bo'ladi. Masalan, toza suvning elektr o'tkazuvchanligi $0,04 \cdot 10^{-4} \text{ sm}^{-1}$ ga teng, chunki bunda ionlarning harakat tezligi kichik bo'lganligi uchun elektr o'tkazuvchanligi ham kichikdir. Suvga ozgina kislota qo'shilsa, uning elektr o'tkazuvchanligi juda ortib ketadi. Eritmalari yoki suyuqlanmalari elektr tokini o'tkazadigan moddalar elektrolitlar deyiladi. Elektrolit eritmaların elektr o'tkazuvchanligi moddalar tabiatiga, konsentratsiyasiga, dissosilanish darjasiga va haroratga bog'liq bo'ladi.

Ba'zi elektrolitlarning konsentratsiyasi ortishi bilan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi oshib boradi. Lekin kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi konsentratsiya ortishi

bilan avval ortib, so'ngra kamayib boradi. Lekin kuchli elektrolitlarning elektr elektr tkazuvchanligi konsentratsiya ortishi bilan avval ortib, sngra kamayib boradi. Chunki, ionlarning konsentratsiyasi ortishi bilan ular orasida tortishuv kuchlari ko'payadi va dissotsilanish darajasi kamayib boradi. Shu sababdan elektr o'tkazuvchanlik pasayadi.

Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini haroratga bog'liqligi, shundaki, harorat oshishi bilan ionlanish darjasi ortib boradi.

Harorat 1°C ortganda ko'pgina elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi 2 – 2,5 % oshadi, bunga sabab erituvchining qovushoqligi kamayadi va ionlarning gidratlanishi pasayadi.

13.2. IONLAR HARAKATCHANLIGI

Elektrolit eritmalaridagi ionlarning harakatini ifodolovchi tushuncha ionlarning harakatchanligi deyiladi. Ionlarning harakatchanligi ularning haqiqiy tezligiga to'g'ri proporsionaldir. Ionning eritma ichida potentsiallar ayirmasi santimetr ga bir volt bo'lgandagi tezligi, ya'ni ionning bir sekundda necha santimetr yo'l yurishini ko'rsatadigan son ion harakatining absolyut tezligi deyiladi. Masalan, ba'zi bir ionlarning absolyut harakat tezligi quyidagicha, H⁺ ioniniki $3,242 \cdot 10^{-3}$ sm/sek ga OH⁻ ioniniki $1,802 \cdot 10^{-3}$ sm/sek ga, K⁺ ioniniki $0,665 \cdot 10^{-3}$ sm/sek ga Cl ioniniki $0,676$ sm/sek ga teng.

Eritmadagi ion harakati absolyut tezligining **Faradey soni** ($G' = 96500$) ga ko'paytmasi ionning harakatchanligi deb ataladi. Ionning harakatchanligi ion turini, erituvchining tabiatiga va haroratga bog'liq. Harorat ortishi bilan ionlarning harakatchanligi oshadi.

Elektroliz vaqtida ionlar turli tezlikda harakat qilishini Gittorf tekshirib aniqladi. HCl eritmasi elektroliz qilinganda H⁺ ionlari Cl⁻ ionlariga qaraganda 5 marta tez harakat qiladi. H⁺ va OH⁻ ionlarining harakatchanligi barcha ionlarnikidan yuqori.

qismini yo'qotgan metall ortiqcha elektronlarga ega bo'lib qolib manfiy zaryadlanadi, metall dan eritmaga o'tgan ionlar metall yaqinida joylashib musbat qavatni hosil qiladi va bu qavat metallga tortiladi, bunday holatga qo'sh elektr qavat deyiladi.

Nernst formulasi – metall bilan eritma o'rtasida hosil bo'ladigan elektrod potentsial miqdori mazkur formula yordamida aniqlanadi:

$$E = E_0 + \frac{2,303 \cdot RT}{np} \cdot \lg C_{Me^{n+}}$$

E – elektrod potentsiali, volt,

E₀ – normal (standart) potentsial,

R – universal gaz doimiyliigi,

T – mutlaq harorat, N – ion zaryadi (valentligi)

Љ – Faradey soni, 96500 kulon

C_{Meⁿ⁺} – metall ionlarining eritmadagi konsentratsiyasi

Normal elektrod potentsial – metall shu metallning konsentratsiyasi C=1g– ioni bo'lgan eritmasiga tushirilganda hosil bo'ladigan potentsialdir.

Metallarning kuchlanishlar qatori – metallarning potentsiallari ortib borishi tartibida ketma – ket joylashtirilgan qatoridir. Kuchlanishlar qatorida chapda turgan metall o'zidan keyingi metallarni birikmalaridan siqib chiqara oladi.

Galvanik elementlar – kimyoviy reaksiya natijasida elektr energiyasi ishlab chiqaradigan, ya'ni kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantirib beradigan asboblari bo'lib, bunday elementni tuzish uchun o'zaro tegib turgan (o'zaro sifon orqali tutashtirilgan) ikki elektrolit eritmasiga ikki xil metall tushirilib, bu metallarning uchlari bir – biriga ulanadi.

Elektr yurituvchi kuch – galvanik element qaytar holatda ishlanganda hosil bo'ladigan potentsiallarning maksimal farqidir.

Yakobi – Daniel elementi – qaytar galvanik element bo'lib, masalan, bunda rux plastinka rux sulfat ZnSO₄

NAZORAT SAVOLLARI

1. Elektrkimyonig o'rganish sohalarini ko'rsating.
2. Elektr yurituvchi kuchni dastlab kimlar o'rganishgan?
3. Agar toza suvga biror metall plastinka tushirilsa nima kuzatiladi?
4. Elektrod potentsial nima va u qanday vujudga keladi?
5. Nernst formulasini yozib, u to'g'rida qisqacha ma'lumot bering.
6. Metallarning kuchlanishlar qatori qanday tuziladi?
7. Galvanik elementlar nima va ular qanday tuziladi?
8. Elektr yurituvchi kuchi galvanik elementlarda qanday aniqlanadi?
9. Elektr yurituvchi kuchi qanday asboblarda yordamida o'lchanadi?
10. Veston elementi qanday tuzilishga ega va u qanday maqsadda qo'llaniladi?
11. Kompensatsiya usulida EYuK qanday o'lchanadi?
12. Diffuziyaviy va membrana potentsiallari to'g'risida qisqacha ma'lumot bering.

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Elektrkimyo – fizikaviy kimyoning energiyasini elektr energiyaga (galvanik elementlarda) va buni aksi elektr energiyani kimyoviy energiyaga (elektroliz) aylanishini o'rganadigan bo'limidir.

Elektrod potentsial – metall bilan eritma orasida potentsiallar ayirmasining hosil bo'lishidir. Agar metall suvga botirilsa, u hamma vaqt manfiy zaryadlanadi, metallga yaqin suyuqlik qavati esa musbat zaryadlanadi, natijada potentsiallar ayirmasi vujudga keladi.

Qo'sh elektr qavat – metall plastinka suvga tushirilganda, metall ionlari suvga o'ta boshlaydi. Musbat ionlarning bir

Agar elektrolit orqali 96500 Kulon elektr o'tsa, 12 – ekv. elektrolit parchalanadi; shunda 1 g – ekv. anion va 1 g – ekv. kation eritmaga chiqadi. Agar ionlarning harakatchanligi teng bo'lsa, anod fazodan katod fazoga o'tgan va katod fazodan anod fazoga o'tgan ionlarning grammi – ekvivalent miqdori bir – biriga teng bo'ladi. Agar harakatchanlik turlicha bo'lsa, 2 – ekv. miqdori har xil bo'ladi; bir elektrod fazosidan ikkinchi elektrod fazosiga ko'chgan ionlarning 2 – ekv. miqdori shu ionlarning harakatchanligiga to'g'ri proporsional:

$$\frac{n_a}{n_k} = \frac{l_a}{l_k}$$

bu yerda: n_a – katod fazodan anod fazoga o'tgan anion g. ekv. miqdori.

n_k – anod fazodan katod fazoga o'tgan kation g. ekv. miqdori.

l_a – anionlarning harakatlanishi;

l_k – kationlarning harakatlanishi.

Elektrolit eritma orqali 96500 kulon elektr toki o'tkazilganda, 1 g – ekv. modda ajralib chiqarishi uchun $n_a + n_k = 1$ bo'ladi. Agar n_a ni deb belgilasak.

$$n_k = 1 - n_a \text{ va } \frac{n_a}{1 - n_a} = \frac{l_a}{l_k} \text{ bundan:}$$

$$n_a = \frac{l_a}{l_a + l_k} \text{ va } 1 - n_a = \frac{l_k}{l_a + l_k}$$

n_a va $1 - n_a$ kattaliklar ionlarning elektr tashish sonlari deyiladi. Ionlarning elektr tashish soni deganda shu ion elektr miqdorining qancha qismini tashib o'tkazishini ko'rsatuvchi kasr sonidir. Ionlarning elektr tashish sonini aniqlash uchun elektr oldida ionlarning konsentratsiyasi o'zgarishidan foydalaniladi. Ionning elektr tashish soni elektrod oldida ion konsentratsiyasining o'zgarishiga teskari proporsional bo'ladi:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{\Delta C_k}{\Delta C_a}$$

bu yerda: n – anionning elektr tashish soni, ΔC_a – anod oldida konsentratsiyaning kamayishi, $1 - n$ – kationning elektr tashish soni va ΔC_a – katod oldida konsentratsiyaning pasayishi.

13.3. KOLRAUSH QONUNI

Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi haroratga, ionlar konsentratsiyasiga, erituvchi turiga va ionlar tezligiga bog'liqdir. Eritmalarining elektr o'tkazuvchanligin Kolraush o'rganib, ularning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi bir xil haroratda cheksiz suyultirilgan eritmada ionlar tezligiga bog'liq ekanligini aniqladi.

Kolraush elektrolit eritmalarida o'xshash ionlar bo'lganda ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini solishtirib ko'rib, quyidagi qonunni yaratdi: ayni ionning elektr o'tkazuvchanligi elektrolit tarkibida shu ion qanday ion bilan birikkanligiga bog'liq emas, eritma cheksiz suyultirilganda elektrolitning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi anion va kation harakatchanligining yig'indisiga teng. Bu qonun quyidagicha ifodalaniladi:

$$\lambda_{\infty} = l_a + l_k$$

Yuqoridagi tenglamani quyidagicha izohlash mumkin, masalan, KNO_3 eritmasining 18°C da cheksiz suyultirilgan holatdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 126,1 ga teng, NaNO_3 eritmasiniki 104,9 ga teng, ular orasidagi farq $126,1 - 104,9 = 21,2$ ga teng. Bu qiymat kaliy va natriy ionlarning harakatchanligi orasidagi ayirmani ko'rsatadi. Xuddi shuningdek, KCl va NaCl eritmalarining 18°C da cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi mos ravishda 129,8 va 108,6 ga teng, ular orasidagi farq $129,8 - 108,6 = 21,2$ ga teng bo'ladi. Ionlarning harakatchanligi ularning absolyut tezligiga to'g'ri proporsional bo'ladi:

amaliy jihatdan ham katta ahamiyatga egadir. Masalan, oz eriydigan tuzlarning eruvchanligini aniqlash, tuzlarning gidrolizlanish darajasini hisoblash kabi amallar eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash orqali amalga oshiriladi.

Ishlab chiqarish jarayonlarida qo'llaniladigan xomashyo, tayyor mahsulotlar, kislota yoki ishqorlarni sinab ko'rish lozim bo'ladi. Bunday hollarda ba'zan eritma loyqa bo'lganidan kimyoviy titrlash usullari foyda bermaydi, chunki indikator tiniq rangni hosil qilmaydi. Anashunday hollarda eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlab, to'g'ri natija olish mumkin. Eritmalarda H^+ va OH^- ionlar elektr maydonida barcha ionlarga qaraganda tez harakat qiladi. Shu sababli kislota va asos eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi ularning tuzlariga qaraganda yuqori bo'ladi.

Masalan, NaCl ning suyultirilgan eritmasini NaOH eritmasi bilan titrlash kerak bo'lsa, NaCl eritmasining cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi H^+ hamda Cl^- ionlarning harakatchanliklari yig'indisiga teng bo'ladi:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a = 315 + 65,3 = 380,3$$

SHu eritmaga ishqor qo'shilganda kislotaaning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Eritma to'liq neytrallanganda, asosan Na^+ va Cl^- ionlari bo'ladi.

Bunda eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi quyidagicha bo'ladi:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a = 42,6 + 65,3 = 107,9$$

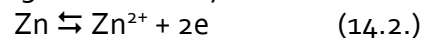
agar eritmaga yana ishqor qo'shilsa, elektr o'tkazuvchanligi ortib boradi. Bundan ko'rinadiki, to'liq neytrallash vaqtida eritmaning elektr o'tkazuvchanligi eng kichik qiymatda bo'ladi.

Bu usulda titrlash uchun indikator sifatida eritmaning elektr o'tkazuvchanligidan foydalaniladi. Shu kabi, titrlash usuli **konduktometrik titrlash** deyiladi.

tushirilgan eritmalarning konsentratsiyalari farqi hisobiga hosil bo'ladi. Bunday elementlarga **konsentratsiyaviy elementlar** deyiladi. Misol tariqasida ikki xil kotsentratsiyali rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux elektrodlaridan tuzilgan zanjirni ko'rish mumkin.



Bu sxemada C_1 , C_2 – elektrolit konsentratsiyalari, $\text{C}_1 > \text{C}_2$. Ikkala elektrod bir metalladan iborat bo'lgani uchun ularning standart potentsiallari (E°_{Zn}) ham birdir. Lekin eritmada metall ionlarining konsentratsiyalari turlicha bo'lgani uchun:



Muvozanat ikkala yarim elementda har xildir. Kotsentratsiya kam bo'lgan yarim elementda (14.2.) muvozanat o'nga siljigan bo'ladi:



Bunda rux plastinka eritmaga kationlar berib, o'zi manfiy zaryadlanib qoladi. Ortiqcha elektronlar ikkinchi elektrod tomonga o'ta boshlaydi. Shunday qilib, yuqori konsentratsiyali (C_1) eritmaga tushirilgan elektrod musbat zaryadli, past konsentratsiyali (C_2) eritmaga tushirilgan elektrod manfiy zaryadli bo'ladi. Galvanik element ishlash jarayonida C_1 konsentratsiya kamaya boradi, C_2 konsentratsiya orta boradi. Element ikkala konsentratsiya tenglashguncha ishlaydi. Konsentratsiyaviy zanjirning EYuK ning qiymati quyidagicha ifodalanadi.

$$E = \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \lg \frac{\text{C}_1}{\text{C}_2}; \quad 18^\circ\text{C uchun } E = \frac{0,0577}{n} \lg \frac{\text{C}_1}{\text{C}_2}$$

14.6. ELYEKTROTKAZUVCHANLIKNING AMALIY AHAMIYATI

Eritmamlarning elektr o'tkazuvchanligini o'rganish

$$I_a = F \cdot U_a; \quad I_k = F \cdot U_k$$

bu yerda: Faradey soni = 96500 kulon;

U_a – anion tezligi;

U_k – kation tezligi.

Yuqoridagilarga asoslanib Kolraush qonunini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\lambda_\infty = F (U_k + U_a)$$

Kolraush qonunini ionlarning elektr tashish sonini ifodalovchi formula bilan birlashtirilsa, ionlarning harakatchanligini quyidagi formulalar yordamida hisoblash

$$\text{mumkin: } \lambda_\infty = I_k + I_a; \quad n_a = \frac{I_a}{I_a + I_k}; \quad n_k = \frac{I_k}{I_a + I_k}.$$

Bular asosida:

$$I_a = n_a \lambda_\infty$$

$$I_k = n_k \lambda_\infty$$

formulalarni hosil qilinadi. Masalan, harorat 18°C da AgNO_3 ning cheksiz suyultirilgan eritmasidagi elektr o'tkazuvchanligi $\lambda_\infty = 115,6$; ionlarning elektr tashish soni – $n_a = 0,534$ va $n_k = 0,466$ ga teng bo'lsa:

$$I_a = 0,534 \cdot 115,6 = 61,7; \quad I_k = 0,466 \cdot 115,6 = 53,9$$

Elektrolit eritmalarda harorat ortganda ionlarning harakatlanganligi ham ortadi. Natijada eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi ham ko'payadi.

13.4. SOLISHTIRMA ELEKTROTKAZUVCHANLIK

Elektrolit eritmasidagi ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Eritma orqali elektr oqimi o'tkazilganda ionlarning harakati tartibga tushib, ular katod hamda anod tomon elektr zaryadini tashib, eritmaning elektr oqimini o'tkazishga sababchi bo'ladi.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini, ularning elektr

oqimini o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi orqali ifodalash mumkin. Ma'lumki, o'tkazgichda kuzatilgan qarshilik (R)

$$R = \frac{l}{S}$$

bo'ladi, bunda

l – o'tkazgichning umumiy uzunligi;

s – uning ko'ndalang kesim yuzasi;

r – solishtirma qarshilik.

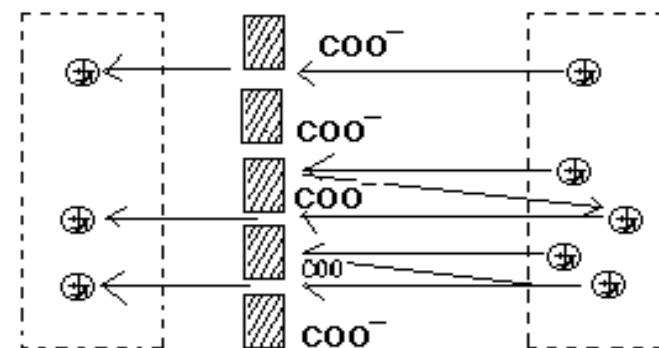
r –ninig teskari qiymatiga, ya'ni $\frac{e}{r} = \lambda_c$ - solishtirma

elektr o'tkazuvchanlik deyiladi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – bir – biridan 1 metr (1 sm) oraliqda va 1 m² (1 sm² yuzali) ikki tekis elektrodlar orasida joylashgan suyuqlikning elektr o'tkazuvchanligidir. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik o'lchami om- m- (om-1 sm-) bilan ifodlanadi. Muayyan haroratda eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan elektr o'tkazuvchanlik dastlab ko'paya boradi. Ma'lum konsentratsiyadan so'ng esa, kamaya boshlaydi.

Elektr o'tkazuvchanlik ionlarning soniga va ularning harakat tezligiga bog'liq. Konsentratsiya o'zgarishi bilan kuchsiz elektrolitlar ionining harakat tezligi deyarli o'zgarmaydi. Shunga ko'ra, kuchsiz elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi qiymati, asosan ionlarning soniga bog'liq. Konsentratsiya ortishi bilan bir tomondan: erigan modda molekulalarining soni ko'paysa, ikkinchi tomondan dissotsilanish darajasining kamayishi natijasida ionlarning soni kamayadi. Maksimumgacha birinchi effekt, so'ng ikkinchi effekt ustunlik qiladi.

Harorat ko'tarilishi bilan, asosan, quyidagi uch xil o'zgarish bo'ladi: 1) muhitning qovushoqligi kamayadi; 2) ionlarning gidratlanish pasayadi; 3) ionlarning harakat tezligi ortadi. Odatda buning natijasida haroratning bir gradusga ko'tarilishi bilan suvdagi eritmalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 2 – 2,5 barobar ortadi.

Membrana kationlarni yoki anionlarni o'tkazib, qarama – qarshi zaryadli ionlarni o'tkazmaydi. Quyidagi 13.3 – rasmda faqat kationlarni o'tkazadigan membrana sxemasi berilgan.



14 – rasm. Manfiy zaryadlangan membrana potentsialining hosil bo'lishi.

Membrana sirtidagi manfiy zaryadli karboksil guruhlar musbat zaryadli ionlarni o'ziga tortadi va bu ionlarni membrana orqali o'tkazadi, anionlarni esa itaradi, o'tkazmaydi. Natijada membrana potentsiali hosil bo'ladi.

Faqat anionlarni o'tkazadigan membranalar ham mavjud.

Membrana potentsiali membrana g'ovaklarining o'lchamiga bog'liq holda turli ionlarning katta – kichikligiga qarab o'tish – o'tmasligi hisobiga ham vujudga kelishi mumkin. Membrana potentsiallari ancha barqaror bo'lib, bir necha oygacha saqlanish xossasiga ega.

O'simlik va hayvon organizmi to'qimalarida, hattto birgina xujayra ichida ham membrana va diffuzion potentsiallar hosil bo'ladi. Bular organizmda turli biopotentsiallar va biotoklar hosil qiladi.

14.5. KONSENTRATSIYAVIY ELEMENTLAR

SHunday galvanik elementlar borki, bularda elektr energiyasi kimyoviy reaksiya natijasida emas, balki elektrodlar

chegasida va bir elektrolitning har xil konsentratsiyali eritmalari chegarasida ham hosil bo'ladi. Bunday potentsial **diffuziyaviy potentsial** deyiladi. Diffuziyaviy potentsialning hosil bo'lishiga sabab eritmada ionlar harakatchanligini turlicha bo'lishidir. Diffuziyaviy potentsialning qiymati 0,04 volt dan oshmasada, galvanik zanjirlarning EYuK ni hisoblashda diffuziyaviy potentsial qiymatini e'tiborga olish kerak bo'ladi.

Aytaylik, xlorid kislotaning ikki xil konsentratsiyali eritmasi yarim o'tkazgich parda orqali tegib tursin (13.3 – rasm). Pardadan chapdagi eritmaning konsentratsiyasi C_1 o'ngdagi eritmaning konsentratsiyasi C_2 katta bo'lsin. Bunda kislota strelka bilan ko'rsatilgan tomonga diffuziyalanadi. H^+ ionlarining harakatchanligi Cl^- ionlarining harakatchanligiga qaraganda taxminan 5 marta katta bo'lganligi uchun, H^+ ionlari Cl^- ionlaridan o'zib ketadi. Masalan, o'ng tomonga 50 ta H^+ ioni o'tgan holda ayni vaqtda faqat 10 dona Cl^- ioni o'tadi. Natijada eritmaning kichik konsentratsiyali tomonida musbat zaryadlar, yuqori konsentratsiyali tomonida esa manfiy zaryadlar soni ortib ketadi. Shunday qo'sh elektrod qavat hisobiga potentsiallar farqi hosil bo'ladi.

Yarim o'tkazgich pardaning ikkala tomoniga bir xil konsentratsiyali ikki xil modda –HCl va KCl eritmalari solingan bo'lsin. Bu moddalar o'tkazgich pardaning membranasi orqali o'tishi mumkin. Cl^- ionlarining konsentratsiyasi membrananing ikkala tomonida bir xil bo'lganligi uchun yarim o'tkazgich parda orqali H^+ va K^+ ionlari diffuziyalanadi. Bunda H^+ ionlarining harakatchanligi K^+ ionlarining harakatchanligidan katta bo'lgani uchun bir vaqtning o'zida H^+ ionlari K^+ ionlariga qaraganda o'ngdan chapga ko'proq o'tadi. Natijada membrananing o'ng tomonida musbat ionlar va chap tomonida manfiy ionlar to'planib, diffuziyaviy potentsial hosil bo'ladi.

Turli konsentratsiyali elektrolitlar faqat ma'lum zaryadli ionlarga o'ta oladigan membrana (yarim o'tkazgich parda) bilan ajratilganda membrana potentsiali hosil bo'ladi.

Восим оъзгариши билан солиштирма электр оетказувчанлик деярли оъзгармайди. Масалан, 2000 атмосфера оъзгарганда сирка кислотанинг солиштирма электр оетказувчанлиги 0,6% га камаяди.

13.5. EKVIVALENT ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Yuqorida ko'rib o'tilganidak, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik eritma konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'zgaradi. Bu miqdorlarni oddiy ifoda bilan yozib bo'lmaydi. Amalda solishtirma elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanish ancha noqulaydir. Ko'pincha **ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan** foydalaniladi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik – bir – biridan 1 m (yoki 1 sm) uzoqlikdagi 1m² (1 sm²) tekis yuzaga ega bo'lgan elektrodlar orasiga joylashib, tarkibida 1 kg – ekvivalent (yoki 1 g – ekvivalent) erigan modda bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ_3 quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$\lambda_3 = \frac{\lambda_c}{C} = \lambda_c \cdot V; V = M^3 \text{ yoki}$$

$$\lambda_3 = \frac{\lambda_c \cdot 100}{c} = 1000 \lambda_c \cdot V; V = g/ekv$$

bu yerda: C – eritmaning kg – ekv./g.ekv. bilan ifodalangan (normal) konsentratsiyasi,

V – konsentratsiyaga teskari miqdor – eritmaning suyultirilganligi (1 kg.ekv. yoki g.ekv.) erigan modda tutgan eritma hajmi m³ (yoki l bilan).

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning o'lchami om⁻¹m²/(kg – ekv) yoki om⁻¹sm²/(kg – ekv) dir.

Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ifodalarini bir – biri bilan taqqoslansa, quyidagi holni ko'rish mumkin. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikda hajm bir xil m³ (1l) qolib,

bu hajmdagi erigan moddaning miqdori o'zgaradi. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikda esa aksincha, erigan moddaning miqdori bir xil – bir kg – ekvivalent (1 g – ekvivalent) qolib, eritmaning hajmi o'zgaradi.

13.6. EYEKTR O'TKAZUVCHANLIKNING AMALIY AHAMIYATI

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'rganish amaliy jihatdan ham katta ahamiyatga egadir. Masalan, oz eriydigan tuzlarning eruvchanligini aniqlash, tuzlarning gidrolizlanish darajasi hisoblash kabi amallar eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash orqali amalga oshiriladi.

Ishlab chiqarish jarayonlarida qo'llaniladigan xomashyo, tayyor mahsulotlar, kislota yoki ishqorlarni sinab ko'rish lozim bo'ladi. Bunday hollarda ba'zan loyqa bo'lganidan kimyoviy tirtlash usullari foyda bermaydi, chunki indikator tiniq rangni hosil qilmaydi. Ana shunday hollarda eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlab, tug'ri natija olish mumkin. Eritmalarda H^+ va OH^- ionlar elektr maydonida barcha ionlarga qaraganda tez harakat qiladi. Shu sababli kislota va asos eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini ularning tuzlariga qaraganda yuqori bo'ladi.

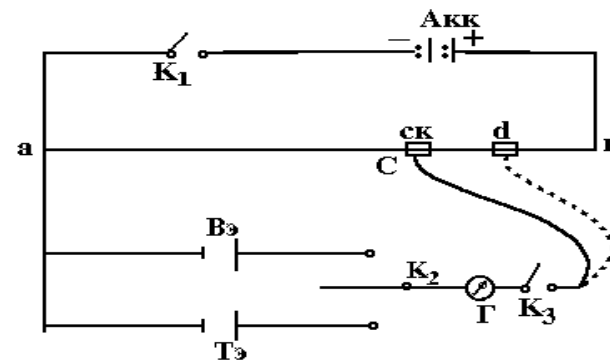
Masalan, HCl ning suyultirilgan eritmasini NaOH eritmasi bilan tirtlash kerak bo'lsa, HCl eritmasining cheksiz suyultirilganda ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi H^+ hamda Cl^- ionlarning harakatchanliklari yig'indisiga teng bo'ladi:

$$\lambda_{CO} = l_k + l_a = 315 + 65,3 = 380,3$$

SHu eritmaga ishqor qo'shilganda kislotaaning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Eritma to'liq neytrallanganda, asosan Na^+ va Cl^- ionlari bo'ladi.

Bunda eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi quyidagicha bo'ladi:

$$\lambda_{CO} = l_k + l_a = 315 + 65,3 = 380,3$$



14.2 – rasm. Kompensatsiya usuli bilan EYUK ni o'lchash sxemasi:

Akk – akkumulyator, Ve – Veston elementi, Te – tekshirilayotgan galvanik element, Sk – rexordning suriluvchi kontakti, K1, K2, K3 – kalitlar.

So'ngra K2 kalitlar sinaladigan element qutbiga ulanadi va yuqoridagi kabi uning ham kompensatsiyalanish nuqtasi d aniqlanadi. U vaqtda:

$$\frac{E_x}{E_B} = \frac{ad}{ac} \text{ bundan } E_x = E_B \frac{ad}{ac} \quad (13.1)$$

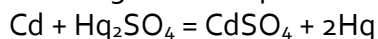
bu yerda E_x , E_B – tegishli tekshirilayotgan va Veston elementining elektr yurituvchi kuchi; ac ad – Veston va tekshirilayotgan elementlarning kompensatsiyalanish vaqtida reoxord simining qismlari.

SHunday qilib, (14.1.) formula yordamida har qanday galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini o'lchash mumkin.

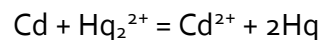
14.4. DIFFUZIYAVIY POTENTIAL. MEMBRANA POTENTIALI

Elektron potensial faqatgina metall bilan eritma chegarasidagina hosil bo'lmasdan, balki ikki xil elektrolit

o'lchanayotgan EYuK ga teng miqdorda qarama – qarshi yo'nalishda ma'lum qiymatli EYuK ulanadi. Bu sharoitda qarama – qarshi yo'nalishdagi EYuK lar bir – birini kompensatsiyalaydi va tekshirilayotgan element elektr oqimi bermaydi. EYuK ni o'lchash uchun etalon sifatida ishlatiladigan galvanik elementga normal element deb ataladi. Bunday element sifatida Veston elementi qo'llaniladi. Bu elementda kadmiyning oksidlanishi va simobning qaytarilishi hisobiga elektr oqimi hosil bo'ladi.



yoki ion holida yozilsa



Elementda musbat qutb vazifasini simob, manfiy qutb vazifasini esa kadmiy amalgamasi o'taydi. Veston elementining EYuK o'zgarmas bo'lib, 20°C da 1,0183 voltga teng.

Veston elementi yordamida kompensatsiya usuli bilan galvanik elementning EYuK ni o'lchash sxemasi 13.2 – rasmda berilgan. Doimiy elektr oqimi manbai (akkumulyator) ma'lum qarshilikka ega bo'lgan regxord simining a va v uchlarga ulanadi. Akkumulyator qutblari bir xil zaryadli Veston elementi va tekshirilayotgan element qutblariga ulanadi. Avvaliga K2 kalit Veston elementiga ulanib, galvanometr nolni ko'rsatguncha suriluvchi kontakt o'ngga yoki chapga suriladi. Aytaylik, bu nuqta S bo'lsin, S nuqtada akkumulyatordan kelayotgan elektr oqimi Veston elementidan kelayotgan elektr oqimi bilan kompensatsiyalanadi.

Agar eritmaga yana ishqor qo'yilsa, elektr o'tkazuvchanligi ortib boradi. Bundan ko'rinadiki, to'liq neytrallash vaqtida eritmaning elektr o'tkazuvchanligi eng kichik qiymatda bo'ladi. Bu usulda titrlash uchun indikator sifatida eritmaning elektr o'tkazuvchanligidan foydalaniladi. Shu kabi, titrlash usuli **konduktometrik titrlash** deyiladi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Elektr o'tkazuvchanlik haqida tushuncha.
2. Solishtirma qarshilik nima?
3. Ionlarning harakatchanligi.
4. Ionlarning elektr tashish soni nimadan iborat?
5. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik?
6. Kolraush qonuni nimadan iborat?
7. Eritmalarda elektr o'tkazuvchanlikka ahamiyati.
8. Konduktometrik titrlash qanday bo'ladi?

TAYANCH IBORALARNING OZOHLI LUG'ATI

Solishtirma qarshilik – uzunligi 1 sm, ko'ndalang kesini 1 sm² bo'lgan o'tkazgichning qarshiligiga solishtirma qarshilik deyiladi.

Elektronlar oqimi – moddalarning elektr toki o'tganda zaryadlangan zarrachalar oqimi.

Qarshilik sig'imi – elektrolitning orasidagi masofani elektrod sirtiga nisbatani.

Faradiy soni – 1 g ekv modda ajralib chiqishi uchun kerak bo'lgan elektr toki (96500 kulon).

Konduktometrik titrlash – elektrolitlarni elektr o'tkazuvchanligidan foydalanib titrlash.

XIV. ELEKTRODLARDAGI JARAYONLAR

Maruza rejasi

- 14.1. Elektrod potentsial, Nernst formulasi.
- 14.2. Galvanik elementlar.
- 14.3. Elektr yurituvchi kuchni o'lchash.
- 14.4. Diffuziyaviy va membrana potentsiali.
- 14.5. Kosentratsiyaviy elementlar.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Elektrkimyo, elektrod potentsial, Nernst tenglamasi, normal elektrod potentsial, metallarning kuchlanishlar qatori, galvanik elementlar, elektr yurituvchi kuch, Yakobi – Daniel elementi, Veston elementi, diffuziyaviy potentsial, membrana potentsiali, kosentratsiyaviy elementlar.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

14.1. ELEKTROD POTENTIALI, NERNST FORMULASI

Galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi (EYUK) haqidagi ta'limot elektrkimyonig asosiy bo'limlaridan biridir. EYUK ni o'rganishni dastlab Lomonosov (1750) boshlagan. U kimyoviy hodisalar bilan elektr hodisalari o'zaro bog'liqligini aniqladi. Keyinchalik italyan fiziologi Galvani (1780) va italyan fizigi Boltaning (1780) ishlari galvanik elementlarni yaratish imkonini beradi. Birinchi marta 1800 yilda Volta elektr oqimining kimyoviy manbaini yaratdi.

Agar toza suvga biror metall plastinka tushirilsa, Mendeleevning gidratlar nazariyasiga ko'ra metall ionlari suvning qutbli molekulalari bilan ta'sirlashadi, ya'ni metall ionlari suv molekulalari bilan gidratlanadi. Natijada metall ionlari eritmaga o'ta boshlaydi: musbat ionlarining bir qismini yo'qotgan metall ortiqcha elektronlarga ega bo'lib qoladi va manfiy zaryadlanadi. Nihoyat shunday muvozanat holati qaror

qaytariladi. Agar Cu va Zn elektrodleri o'zaro sim orqali ulansa, ortiqcha elektronlar Zn elektroddan Cu elektrodga o'ta boshlaydi va tashqi zanjirda elektr oqimi hosil bo'ladi. Buni galvanometr yordamida bilish mumkin. Ruxdan mis plastinkaga o'tadigan elektronlar mis sulfat eritmasidagi Cu^{2+} ionlarini neytrallab, ularni elektroneytral mis atomlariga aylantiradi. Erkin qolgan SO_4^{2-} ionlar yarim o'tkazgich parda orqali o'tib, eriyotgan rux bilan birikib ZnSO_4 hosil qiladi. Shu bilan birga Zn^{2+} ionlari galvanik element ishlashi jarayonida II idishdan parda orqali I idishga o'ta boshlaydi. Natijada I idishdagi CuSO_4 vaqt o'tishi bilan rux sulfatga aylanadi. Galvanik element rux plastinka butunlay erib ketguncha qadar ishlaydi. So'ngra elektr oqimi o'tishi to'xtaydi.

SHunday qilib, galvanik elementning tashqi zanjirda elektronlar oqimi, ichki zanjirda kation va anionlar oqimi hosil bo'ladi:

Rux tashqi zanjir uchun katod vazifasini (tashqi zanjirga elektronlar beradi), ichki zanjir uchun anod vazifasini (ichki zanjirga zaryadlangan kationlar beradi) bajaradi. Mis tashqi zanjir uchun anod vazifasini (elektronlar aktseptori), ichki zanjir uchun katod vazifasini (kationlar aktseptori) bajaradi.

14.3. ELEKTR YURITUVCHI KUCHNI O'LCHASH

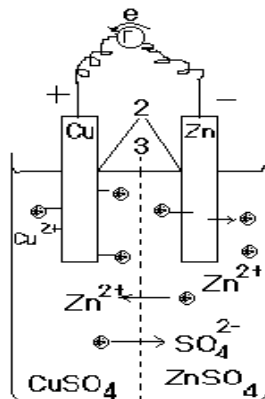
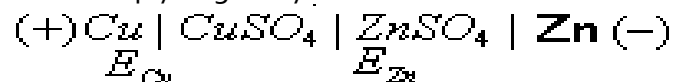
Har qanday galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi eritmaning pH iga bog'liq. Eritmalarning pH ini potentsiometrik aniqlash uchun galvanik elementning EYuK aniqlab, pH va E o'rtasidagi bog'lanish formulasiga quyiladi, so'ngra pH hisoblanadi.

Galvanik elementning EYuK kompensatsiya usuli bilan aniqlanadi.

Galvanik element ishlash jarayonida unda bo'ladigan o'zgarishlar natijasida EYuK kamaya boradi.

Kompensatsiya usulining mohiyati shundaki, bunda

plastinka CuSO_4 eritmasiga botirilgan (13.1. – rasm). Bu element sxematik ravishda quyidagicha yoziladi.



14.1 – rasm. Yakobi – Daniael elementining sxemasi:

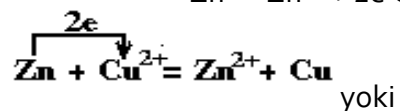
I – galvanometr, II – elektrodlar,
III – yarim o'tkazgich parda.

Eritmalar bir – biri bilan kaliy xlorid eritmasi solingan sifon orqali tutashtiriladi yoki bu ikki eritma orasiga yarim o'tkazgich parda qo'yiladi.

Olingan Zn va Cu elektrodning standart potentsiallari:

$$E_{\text{Zn}}^0 = -0,76\text{e}, \quad E_{\text{Cu}}^0 = +0,34\text{e}$$

ya'ni ularda katta farq bo'lganligi sababli rux plastinka eriydi va eritmaga o'tadi; mis ionlari esa mis plastinkaga cho'kadi:



ya'ni oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari boradi: rux elektronlar berib oksidlanadi, mis esa elektronlarni qabul qilib

topadiki, bunda vaqt birligi ichida metallardan nechta ion eritmaga o'tsa, o'shancha ion eritmadan metallga o'tadi. Metallardan eritmaga o'tgan ionlar metall yaqinida joylashgan bo'lib, unga tortiladi va **qo'sh elektr qavati** hosil qiladi.

Qattiq jism – suyuqlik sirtida hosil bo'ladigan qo'sh elektr qavati haqida turli nazariyalar mavjud bo'lib, ulardan hozirgi zamon ta'limotini A.N. Frumkin va uning shogirdlari yaratganlar. Ularning fikricha ionlar qavati diffuziyaviy tuzilishga ega bo'lib, suyuqlik ichiga ma'lum masofagacha kiradi. Metall bilan eritma orasida potentsiallar ayirmasi hosil bo'ladi va u **elektrod potsentsial** deyiladi. Agar metall suvga botirilgan bo'lsa, u hamma vaqt manfiy zaryadlanadi, metallga yaqin suyuqlik qavati esa musbat zaryadlanadi. Metall o'zining tuzi eritmasiga botirilgan bo'lsa, unda quyidagi uch hol bo'lishi mumkin:

1. Ionlarning eritmaga o'tish tezligi ularning eritmadan metallga o'tish tezligidan katta bo'lsa, metall manfiy zaryadlanadi;
2. Asincha, ya'ni ionlarning eritmadan metallga o'tish tezligi katta bo'lsa, metall musbat zaryadlanadi.
3. Ikkala tezlik bir xil bo'lgan zaryad nolga teng bo'ladi.

Metall bilan eritma o'rtasida hosil bo'ladigan elektrod potentsial miqdori Nernst formulasi yordamida aniqlanadi:

$$E = E_0 + \frac{2,303 \cdot RT}{nF} \cdot \lg C_{\text{Me}}^{n+}$$

bu yerda E – elektrod potsentsial, volt;

E_0 – normal (standart) elektrod potsentsial;

R – universal gaz doimiyligi;

T – mutlaq harorat;

n – ion zaryadi (valentligi);

F – Faradey soni, 96500 kulon;

C_{Me}^{n+} – metall ionlarining eritmadagi konsentratsiyasi.

Agar $C_{Me} = 1 \text{ mol/l}$ bo'lsa, $\frac{2,303 \cdot RT}{nF} \lg C_{Me}^{n+} = 0$

va $E = E_0$ bo'ladi.

Hisoblashlarda biror harorat uchun $\frac{RT}{F} \cdot 2,303$ qiymat hisoblanadi. Masalan, 18°C ychun bu qiymat 0,0577 ga teng. Unda bu harorat uchun Nernst formulasi:

$$E = E_0 + \frac{0,0577}{n} \lg C_{Me}^{n+}$$

SHunday qilib, **metall shu metallning konsentratsiyasi**

$C = 1 \frac{z - u_{OH}}{n}$ bo'lgan eritmasiga tushirilganda hosil bo'ladigan potsentsialga normal (standart) potsentsial deb aytiladi.

Hozircha elektrod potsentsiallarning mutlaq qiymatini o'lchash mumkin bo'lmaganidan, ularning qiymatini biror boshqa elektrod potsentsiali bilan solishtirib aniqlanadi. Shu maqsadda vodorod elektrod potsentsiali nol deb qabul qilingan. Vodorod elektrod tayyorlashda platinaning gaz holdagi vodorodni yutish (eritish) xossasidan foydalanilgan. Bunda vodorodni yutgan platina plastinka yoki platina sim «vodorod plastinka» vazifasini, «tuz eritmasi» vazifasini vodorod ioni bo'lgan har qanday suvli eritma bajaradi.

Normal potsentsiali vodorod potsentsialidan katta bo'lgan metallar musbat, kichiklari esa manfiy deb qabul qilingan. Agar metallar potsentsiallarining ortib borishi tartibida ketma – ket joylashtirilsa, metallarning kuchlanish qatori hosil bo'ladi (Beketov qatori). Masalan, bir necha metallar uchun normal potsentsiallarning qiymati 1 – jadvalda berilgan.

1 – jadval

ELEKTROD	K/K ⁺	Ba/Ba ²⁺	Zn/Zn ²⁺	Fe/Fe ²⁺	Pb/Pb ²⁺	(Pb) ₂ H/2H ⁺	Cu/Cu ²⁺	Ag/Ag ⁺
Standart elektrod Potsentsial	-2,92	-2,92	-0,76	-0,44	-0,13	0,00	+0,34	+0,8

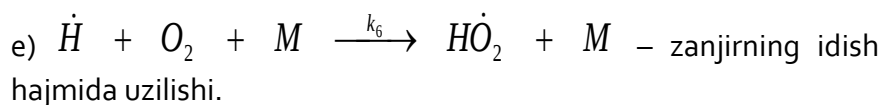
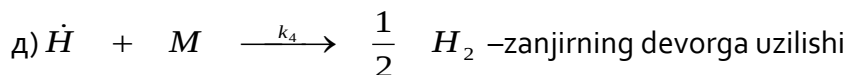
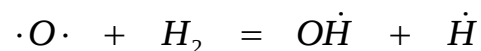
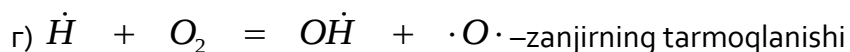
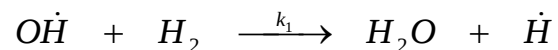
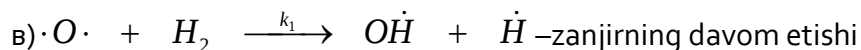
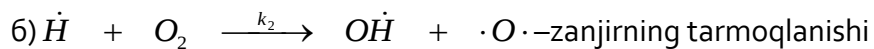
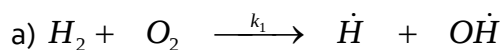
Kuchlanishlar qatorida chapda turgan metall o'zidan keyingi metallarni birikmalaridan siqib chiqara oladi. Amalda kuchlanishlar qatoridan foydalanib galvanik element tuziladi. Masalan, rux va qo'rg'oshindan galvanik element tuzish uchun musbat elektrod sifatida Pb ($E_0 = -0,13\text{B}$), manfiy elektrod sifatida rux ($E_0 = -0,76\text{B}$) olish kerak.

14.2. GALVANIK ELEMENTLAR

Kimyoviy reaksiya natijasida elektr energiyasi ishlab chiqariladigan, ya'ni kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantirib beradigan asboblarni **galvanik elementlar** deyiladi. Bunday elementni tuzish uchun o'zaro tegib turgan (yoki o'zaro sifon orqali tutashtirilgan) ikki elektrolit eritmasiga ikki xil metall tushirilib, bu metallarning uchlari bir – biriga ulanadi. Elektr oqimi beruvchi galvanik element muvozanat holatida bo'lmaydi. Elektr oqimi kuchi kamayishi bilan elektrodlar o'rtasidagi potsentsiallar ayirmasi orta boradi. Elektr oqimi kuchi cheksiz kamayganda va sistema amalda muvozanat holatiga kelganda element qaytar holda ishlaydi. **Galvanik element qaytar holatda ishlaganda hosil bo'ladigan potsentsiallarning maksimal farqi uning elektr yurituvchi kuchi (EYuK) deyiladi.** Agar sistemada birorta jarayon termodinamikaviy qaytmas bo'lsa, element qaytmas element deyiladi.

Yakobi – Daniel elementi qaytar galvanik elementga misol bo'la oladi. Bunda rux plastinka rux sulfat ZnSO_4 eritmasiga, mis

misoldir. Bu reaksiyaning borishi past bosimda mexanizm bilan borish mumkinligi aniqlangan:



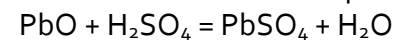
$\dot{HO}_2$ – radikal kam faol bo'lib, zanjirni davom ettira olmaydi. Shunga ko'ra, $\dot{HO}_2$ radikal hosil bo'lishini zanjirning uzilishi deyish mumkin.

Zanjirning bir bo'g'imida $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{OH} + \dot{O}$ reaksiyasi boradi, bu bo'g'imda bitta erkin valentlik o'rniga uchta erkin valentlik, bitta OH dagi bitta erkin valentlik o'rniga uchta erkin valentlik, bitta OH da va ikkita O da hosil bo'ladi.

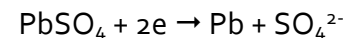
Ikkita ozod valentlikni, ya'ni ikkita faol markazning hosil bo'lishi ikkita zanjirning hosil bo'lishiga, ya'ni zanjirning tarmoqlanishiga olib keladi. Go'yo bir zanjir ikki zanjirga tarmoqlanadi.

Qo'rg'oshin akkumulyator elektrodleri katak – katak qo'rg'oshin plastinkadan iborat bo'lib, bu kataklarning ko'zlari qo'rg'oshin oksidning suvga qorilgan bo'tqasi bilan to'ldiriladi. Plastinkalar H_2SO_4 ning 20 – 30% li eritmasi solingan shisha bankaga (yoki elektr o'tkazmaydigan boshqa materialdan qilingan bankaga) tushiriladi. Bir oz vaqt o'tgandan keyin qo'rg'oshin oksid sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishishi natijasida qo'rg'oshin sulfat hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan $PbSO_4$ sulfat kislota erimaydi, shuning uchun elektrolit sifatida sulfat kislota xizmat qiladi:

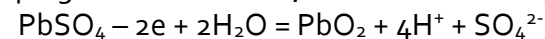


Agar bu sistema orqali o'zgaras tok o'tkazilsa, akkumulyatorning manfiy qutbida (katodda) qo'rg'oshin qaytariladi:

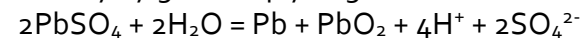


Bu vaqtda vodorod ajralib chiqmaydi, chunki qo'rg'oshinda vodorodning o'ta kuchlanishi kattadir.

Anodda qo'rg'oshin oksidlanib, to'rt valentli holatga o'tadi:



Bu ikki reaksiya yig'indisi quyidagicha bo'ladi.

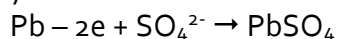


Demak, zaryadlangan akkumulyatorning bir elektrodida qo'rg'oshin, ikkinchi elektrodida esa PbO_2 bo'ladi. Bu ikki moddaning valentlik holatlari o'rtasida katta farq bo'lgani uchun bu elektrodlerning biri elektronlar bera oladi, ikkinchisi esa qabul qila oladi. Shuning uchun, anodda hosil bo'lgan oksidlovchi PbO_2 katodda hosil bo'lgan toza g'ovak qo'rg'oshin bilan birga galvanik juft hosil qiladi; bir so'z bilan aytganda, oksidlanish – qaytarilish elementi hosil bo'ladi.

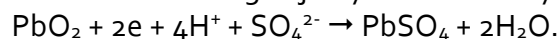
Akkumulyatorning zaryadlanishi tamom bo'lganda suv tarkibiy qismlarga ajrala boshlaydi bu xodisa "akkumulyatorning qaynashi" deb yuritiladi: katodda vodorod, anodda esa kislorod ajrala boshlaydi.

Akkumulyator zaryadlanayotganda katod bo'lgan plastinka, akkumulyator zaryadsizlanayotganida manfiy elektrod sifatida, anod bo'lgan plastinka esa, musbat elektrod sifatida xizmat qiladi.

Manfiy elektrodda zaryadsizlanish vaqtida bo'ladigan jarayonni quyidagicha yozish mumkin:



Musbat elektrodda bo'ladigan jarayon esa bunday yoziladi:



15.6. ELEKTRKIMYOVIY KORROZIYA

Metallar havo, tuz, suv, kislota va ishqor eritmalari ta'sirida yemiriladi. Metallarning, umuman, turli moddalarning tashqi muhit bilan kimyoviy yoki elektr kimyoviy ta'sirlanishi natijasida buzilishi va yemirilishiga **korroziya** deyiladi.

Korroziya xalq xo'jaligiga juda katta zarar yetkazadi.

Korroziya fizikaviy va kimyoviy tabiatiga ko'ra ikki xil bo'ladi: **kimyoviy korrozsiya va elektr kimyoviy korrozsiya**.

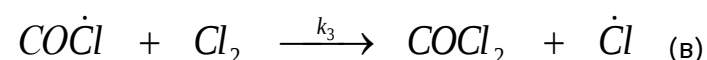
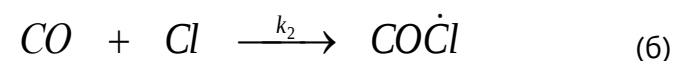
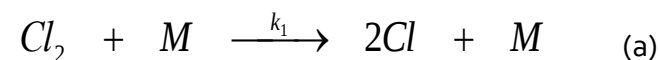
Kimyoviy korrozsiya yuqori haroratda metallga elektrolit suyuqlik – gazlar ta'sir qilganda kimyoviy reaksiya natijasida sodir bo'ladi. Yuqori haroratda temirning havoda zanglashi bunga misol bo'la oladi. Lekin, past haroratda yuqori tezlikda amalga oshadigan elektr kimyoviy korrozsiyalar ham mavjud, bunday korroziya xalq xo'jaligiga ayniqsa ko'p zarar yetkazadi.

Elektrkimyoviy korrozsiya metallar elektrolit eritmalari muhitida turganda sodir bo'ladi. Korroziya oqibatida oksidlar va gidroksidlar hosil bo'ladi. Korroziya mexanizmi galvanik element hosil bo'lishidan iborat.

Metallar ko'pincha sof ya'ni toza bo'lmaydi, metall buyumlar asosan metall qotishmalaridan tayyorlanadi. Shuning uchun metall yoki metall buyum elektrolit eritmasiga tushirilsa yoki nam havoda qoldirilsa, galvanik elementlar hosil bo'ladi. Metallning o'zi bir qutb bo'lsa, undagi aralashma ikkinchi qutb

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}] [\text{Cl}_2]$$

Bu olingan natijani «reaksiya quyidagicha bosqichlarda boradi» deb faraz qilib tushuntirish mumkin:



va hokazo.

Zanjirning uzilishi quyidagi reaksiyalar natijasida sodir bo'lishi mumkin:



«v» reaksiyaga muvofiq reaksiya tezligi:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3[\text{COCl}] [\text{Cl}_2] \quad (\text{e})$$

va hokazo.

19.6. TARMOQLANGAN ZANJIR REAKSIYALAR

Ba'zi bir zanjir jarayonlarning ayrim bo'g'imlarida reaksiya faol markazlarining ko'payishi bilan boradi, ya'ni bitta faol markaz o'rniga ikki va undan ko'p faol markaz hosil bo'ladi, zanjirning tarmoqlanishidir.

Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarni birinchi bo'lib, 1926 yilda N.N. Semyonov va uning shogirdlari fosforning oksidlanish reaksiyasi tajribasida tekshirganlar. Natijada, bunday zanjir reaksiyalarning nazariyasini ular yaratganlar.

Ko'pincha oksidlanish (yonish, portlash) reaksiyalari tarmoqlangan zanjir reaksiyalari mexanizmi bilan boradi. Masalan, vodorodning yonishi (oksidlanishi) bunga yaqqol

olib keladi. Agar faol markaz zanjirning davom etish reaksiyasiga kirishib o'z o'rniga boshqa bir yangi faol markaz hosil qilishga qarab zanjirning uzunligi

$$V = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta}$$

bo'ladi.

Bunda: α – zanjirni davom ettirish ehtimolligi;

β – biror bo'g'imdagi uzilish ehtimolligi.

bu ehtimollarning yig'indisi birga teng bo'ladi:

$$\alpha + \beta = 1$$

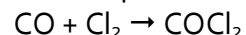
ikkinchidan zanjirning davom etishi va uzilishi ehtimolliklari bu reaksiyalarning tezligiga proporsionaldir. Shunga ko'ra zanjir uzunligi zanjirning davom etish tezligining uzilishi tezligi nisbatiga teng bo'ladi:

$$V = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{V_{dav}}{V_{uz.}}$$

19.5. TARMOQLANMAGAN ZANJIR REAKSIYALAR

Radikallar zanjir reaksiyalariga qarganda har bir bo'g'imda yo'qolgan har bir faol markaz o'rniga boshqa yangi faol markazning hosil bo'lishi bilan boradigan zanjir reaksiyalar **tarmoqlangan zanjir reaksiyalar** deyiladi. Masalan, $H_2 + Cl_2$ da har bo'g'imda bitta $\dot{Cl}$ o'rniga $\dot{H}$ hosil bo'ladi. Yoki aksincha radikal hosil bo'ladi.

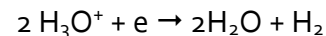
Zanjir reaksiyalar tezligi molekulyar reaksiyalarda bayon etilgan tenglamalarga bo'yo'nadi. Misol tariqasida fosgenning hosil bo'lish reaksiyasini ko'rib chiqish mumkin.



O'tkazilgan tajribalar natijasida bu reaksiya tezligining quyidagi tenglama bo'yicha borishi aniqlangan:

bo'ladi va shu metalning o'zi qutblarni tutashtiruvchi o'tkazgich vazifasini bajaradi. Natijada galvanik elementlar ishlay boshlaydi. Oksidlanish jarayoni borayotgan qutb **anod**, qaytarilish jarayoni borayotgan qutb **katod** deyiladi. Shunga ko'ra, elektrolizda oksidlanish musbat qutbda va qaytarilish manfiy qutbda boradi, galvanik elementlarda esa aksinchadir. Shuning uchun ham elektrolizda manfiy qutb katod va musbat qutb anod bo'ladi, galvanik elementlarda aksincha manfiy qutb anod, musbat qutb esa katod bo'ladi.

Katodda eritmadagi H_3O^+ ioni metallidan elektronni olib zaryadsizlanadi (qaytariladi):



Natijada katod maydonida vodorod ajralib chiqadi. Elektron metall yuzasi bo'yicha harakat qiladi va yuqoridagi reaksiya natijasida yuzadan chiqib ketadi. Shunday qilib, korroziya metall yuzasidan elektron ketishi bilan boshlangan bo'ladi.

Demak elektr kimyoviy korroziya elektr oqimining vujudga kelishi bilan bog'liq bo'lib, korroziya tezligi elektr oqimining miqdoriga, bu esa element qutblaridagi potentsiallar ayirmasiga proporsional bo'ladi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Qanday jarayonga elektroliz deyiladi?
2. Magniy xlorid suyuqlanmasi elektrolizida nima kuzatiladi?
3. Katod va anodlar nima?
4. Suvli eritmalar elektrolizi qanday bo'ladi?
5. Nega osh tuzining suvli eritmasi elektrolizida katodda vodorod gazi ajralib chiqadi?
6. Faradeyning birinchi qonuni qanday ta'riflanadi va u qanday yoziladi?
7. Faradeyning ikkinchi qonuni qanday ta'riflanadi va u

qanday formula bilan ifodalanadi?

8. Elektrodning qutblanishi qanday sodir bo'ladi?
9. Qanday qutblanishga kimyoviy qutblanish deyiladi?
10. Erish potentsiali deb qanday potentsialga aytiladi?
11. Qanday asboblarga akkumulyatorlar deyiladi?
12. Qanday jarayonga korroziya deyiladi?
13. Kimyoviy korroziya qanday sodir bo'ladi?
14. Elektrkimyoviy korroziya qanday sharoitda amalga oshadi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Elektroliz – elektr energiyasi ta'sirida sodir bo'ladigan oksidlanish – qaytarilish jarayonlari bo'lib aslida elektroliz deganda elektrit eritmasi yoki suyuqlanmasi orqali elektr oqimi o'tganda sodir bo'ladigan barcha jarayonlar tushuniladi.

Katod – qaytarilish sodir bo'ladigan elektrod bo'lib, elektrolizda katod manfiy zaryadga, galvanik elementlarda esa u musbat zaryadga ega bo'ladi.

Anod – oksidlanish sodir bo'ladigan elektrod bo'lib, elektrolizda musbat zaryadga ega bo'ladi, galvanik elementlarda esa u manfiy zaryadga egadir.

Faradeyning birinchi qonuni – elektroliz vaqtida elektrodda ajralib chiqadigan moddaning og'irlik miqdori eritmadan o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri proporsionaldir. Bu qonun quyidagicha yoziladi: $m = K \cdot Q = K \cdot J \cdot t$. Bu yerda K – ayni elementning elektr kimyoviy ekvivalenti, m – elektrodda ajralib chiqqan moddaning og'irlik miqdori, Q – elektr miqdori, J – tok kuchi, t vaqt.

Faradeyning ikkinchi qonuni – bir necha elektrolit eritmasi orqali (ketma – ket ulangan holda) bir xil miqdorda elektr o'tkazilsa, elektrodalarda ajralib chiqadigan moddalarning og'irlik miqdorlari o'sha moddalarning kimyoviy ekvivalentlariga

ularning holatiga, hamda qanday modda eritmasi bilan ishlov berilganiga bog'liq.

Agar uzilish diffuziyaviy sohada borsa, reaksiya tezligiga idish diametri ta'sir ko'rsatadi. Agar idishning diametri katta bo'lsa, bosim oshganda holat yuz beradi. Ya'ni devorlardagi uzilishlar soni kamayadi, aksincha hajmdagi uzilishlar soni esa ko'payadi.

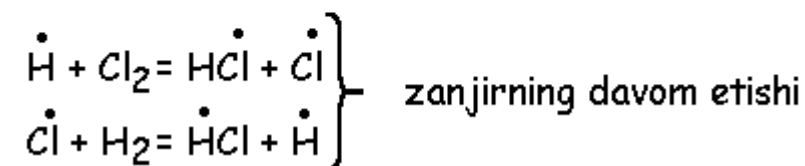
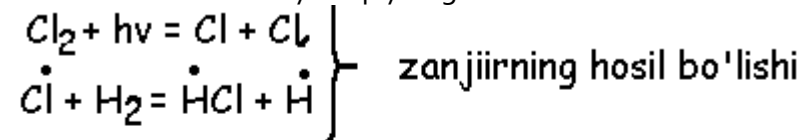
19.4. ZANJIRNING DAVOM ETISHI

Zanjirning davom etish mexanizmiga qarab zanjir reaksiyalar ikki guruhga bo'lanadi:

1) tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar;

2) tarmoqlangan zanjir reaksiyalar.

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$ reaksiyasi quyidagicha boradi.

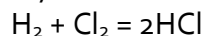


va hokazo.

Zanjirning davom etishida birin – ketin boradigan reaksiyalar to'plami **zanjir bug'imi (zvenosi)** deyiladi. Zanjirning hosil bo'lish jarayoni bo'g'imlarning ko'p marotaba takrorlanishidan tashkil topadi va har qaysi reaksiyalar zanjir bo'g'imlaridan iborat bo'ladi. Zanjirning vujudga kelishida hosil bo'lgan **har qaysi erkin radikalga to'g'ri kelgan bo'g'imlarning o'rtacha soniga, ya'ni radikal hosil bo'lganidan uzilguncha sodir bo'lgan reaksiya bug'imlarining soniga zanjirning uzunligi deyiladi.** Eng oldin hosil bo'lgan faol markaz biror reaksiyada, yo zanjirni davom etishga yoki zanjirning uzilishiga

faol yangi radikallar hosil bo'ladi. Ular boshqa radikallar yoki idish devorlariga to'qnashib yo'qoladi va zanjirning davom etishida ishtirok etmaydi, natijada zanjir uziladi. Bunday qo'shimcha moddalar **kuchli ingibatorlar** deyiladi. Ba'zan bu ta'sirlanishda hosil bo'ladigan radikallar reaksiyani davom etdiradigan radikalga nisbatan nafaol bo'ladi, ya'ni ular zanjirni bir qadar davom etdirishi mumkin, bunday zanjir butunlay to'xtamasa ham bir qadar sekinlashadi. Bunday radikallar **kuchsiz ingibatorlar** deyiladi.

Ingibatorlar juda oz miqdorda qo'shilganda ham reaksiya tezligi sezilarli darajada kamayadi.



Fotokimyoviy reaksiyada O_2 – molekulasini ingibator bo'ladi.

O_2 – molekulasini zanjir radikali ($\dot{\text{H}}$) bilan reaksiyaga kirishib, faolligi kam $\dot{\text{H}}_2\text{O}$ radikalini hosil qiladi. Aralashmada 1% li O_2 ning bo'lishi reaksiya tezligini bir necha ming marta kamaytiradi. Bu reaksiyaning tezligini NCl_2 O_2 ga qaraganda kuchliroq kamaytiradi. O_2 – zanjirining sekin boruvchi bosqichidagi (bug'imi) faol markazni, ya'ni reaksiya zonasida bo'lgan kam konsentratsiyali $\dot{\text{H}}$ ni yo'qotadi. NCl_2 esa zanjirning tez boruvchi bosqichidagi faol markazni va reaksiya zonasida konsentratsiyasi ko'p bo'lgan $\dot{\text{Cl}}$ ni yo'qotadi.

Zanjirning idish devorlarida uzilishi birin ketin boradigan ikki jarayon natijasida sodir bo'ladi: faol markazlarning idish devorlari tomon diffuziyalanishi va devorlarda tutilishi. Bu jarayonlarning qaysi biri aniqlovchiligiga (sekin borishiga) qarab, zanjirning geterogen uzilishi reaksiyasining kinetik sohasida yoki diffuzion sohasida borishi mumkin.

Kinetik sohada uzilish tezligi erkin radikallarning devor bilan reaksiyaga kirishish tezligiga bog'liq bo'ladi. Bu asosan idish devorlarining qanday materialdan yasalganligiga va

proportsionaldir. Bu qonun $K = \frac{J}{96500} \cdot \vartheta$ formula bilan ifodalanadi.

Elektrodning qutblanishi – elektrolitdan elektr oqimi o'tganda, elektrodning elektr holati – uning potentsiali, qo'sh elektr qavatini zaryadining zichligi o'zgarishi xodisidir.

Qutblanish – elektroliz vaqtida elektrolitli vanna galvanik elementga aylanadi va uning elektrodleri orasida tashqi elektr manbaiga qarshi yo'nalgan potentsiallar ayirmasi vujudga keladi. Bu hodisaga elektrolitik qutblanish yoki qisqacha qutblanish deyiladi.

Qutblanish elektr yurituvchi kuchi – elektroliz vaqtida elektrolitli vannaning elektrodleri orasida hosil bo'ladigan elektr yurituvchi kuchdir.

Kimyoviy qutblanish – elektroliz jarayonida elektrolizyorda hosil bo'ladigan qutblanish galvanik elementining elektr oqimi tashqi elektr manbaining elektr oqimiga qarshi tomonga yo'nalgan bo'ladi, bunda qutblanishning sababi galvanik elementning vujudga kelishidir va u kimyoviy qutblanish deyiladi.

Ajralish yoki erish potentsiali – kationning zaryadsizlanishi uchun kerak bo'lgan minimum potentsiali bo'lib, metallarning hosil qiladigan potentsiali ularning normal potentsiali bilan ifodalanadi. Shuning uchun ham kuchlanishlar qatori ajralish potentsialining minimum miqdorini ifodalaydi.

Ajralish kuchlanishi – elektrolizning borishi uchun tashqi manbadan beriladigan elektr yurituvchi kuch ma'lum minimum qiymatdan kam bo'lmasligi kerak. Bunday elektr yurituvchi kuch ajralish kuchlanishi deyiladi.

O'ta kuchlanish potentsiali – amalda biror modaning ajralib chiqishi uchun kerak bo'ladigan ajralish potentsiali ba'zi sabablarga ko'ra shu moddaning muvozanat potentsialiga nisbatan ko'p bo'ladi. Bu hodisaga elektroddagi o'ta kuchlanish yoki o'ta kuchlanish potentsiali deyiladi.

O'ta kuchlanish – moddalarning elektroliz vaqtida ajralib chiqishi uchun kerak bo'lgan minimum EYUK qutblanish EYUK dan anchagina ko'p bo'lishi kerak. Bu xol elektrolizdagi o'ta kuchlanish deyiladi.

Korroziya – metallarning, umuman, turli moddalarning tashqi muhit bilan kimyoviy yoki elektrkimyoviy ta'sirlanishi natijasida buzilishi va yemirilishidir.

Kimyoviy korroziya – yuqori haroratda metallga elektrolit suyuqlik yoki gazlar ta'sir qilganda kimyoviy reaksiya natijasida sodir bo'ladigan korroziya bo'lib, bunga yuqori haroratda temirning havoda zanglashi misol bo'la oladi.

Elektrkimyoviy korroziya – metallar elektrolit eritmalari muhitida sodir bo'ladigan korroziya bo'lib, natijada oksidlar va gidroksidlar hosil bo'ladi. Korroziya mexanizmi galvanik element hosil bo'lishidan iborat.

XVI. KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASI

Maruza rejasi

- 16.1. Rasmiy (formal) kinetika.
- 16.2. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi.
- 16.3. Kimyoviy reaksiyalarning sinflanishi.
- 16.4. Oddiy reaksiyalar (mono – va biomolekulyar

ham ta'sir qiladi.

19.3. ZANJIRNING UZILISHI

Zanjirning uzilish reaksiyasida faol markazlar (erkin valentlik) yo'qoladi. Bu jarayon idish hajmida gomogen va idish devorlarida geterogen holatda borishi mumkin.

Atom va radikallarning bir – biri bilan birikish reaksiyasi **rekombinatsiya** deb ataladi. Rekombinatsiya natijasida radikallar yo'qolib, ularning o'rniga beqaror molekulalar hosil bo'ladi. Odatda rekombinatsiya uchinchi zarracha (molekula) ishtirokida boradi. Bu uchinchi zarracha rekombinatsiya vaqtida chiqqan energiyani yutib olib rekombinatsiya natijasida hosil bo'lgan molekulaning barqaror holga kelishiga sabab bo'ladi. Bu jarayon quyidagicha yoziladi:



bu yerda M – uchinchi zarracha.

Zanjirning uzilishi odatda, bir qancha (eng kamida ikkita) erkin radikal (R_1 va R_2) ishtirokida boradi. Demak, eng kamida uch xil rekombinatsiya bo'lishi mumkin:

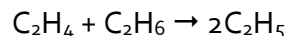


Qanday rekombinatsiya ustun borishi, asosan radikallarning reaksiya vaqtidagi konsentratsiyasiga, ularning diametriga va sterik faktoriga bog'liq. Qanday rekombinatsiya ustun borishiga qarab, yig'indi reaksiya tezligining reagent konsentratsiyasiga bog'liqligi va reaksiyaning aktivlanish energiyasi har xil bo'ladi.

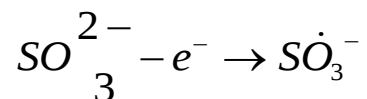
Agar sistemada qo'shimcha moddalar bo'lsa, zanjir faqat rekombinatsiya natijasidagina emas, qo'shimcha moddalar ta'sirida ham uzilishi mumkin. Agar qo'shimcha moddalarning molekulalarida oson uziluvchi bog'lanish bo'lsa, zanjirning radikallari bu molekulalar bilan reaksiyaga kirishib, natijada kam

molekulalarning erkin atom radikallariga dissotsilanish mumkin.

Ba'zan, zanjir faol markazlarning dissotsilanishi natijasida emas, balki ikki molekulaning o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida ham hosil bo'lishi mumkin:



Bunday jarayonlar faol markazlarning dissotsilanishidan ko'ra osonroq boradi. Elektrolit eritmalarida valentligi to'yingan ionlar elektron berib yoki elektron biriktirib olib, erkin radikallar hosil qiladi:

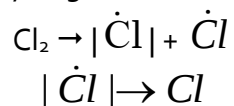


Hosil bo'layotgan faol markazlar – atom va radikallar idish devorlari bilan to'qnashib, devorlarda tutiladi (adsorbiyalanadi). Bu tutilish natijasida radikal bilan devor orasida koordinatsion va hatto valent bog'lanish vujudga keladi. Bu reaksiyani shartli ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:



bu yerda, $|S|$ devorda tutilgan radikal.

Lekin bu jarayonning aksi yuz berishi, ya'ni devorda tutilgan radikallar idish hajmiga ajralib chiqishi ham mumkin. Bu jarayonni sxema holida quyidagicha ifodalash mumkin:



SHunday qilib, faol markazlar idish devorlarida geterogen ravishda hosil bo'lishi mumkin.

Odatda devorlarda radikallarning qayta vujudga kelish tezligi idish hajmidagi tezlikka qaraganda katta bo'ladi. Shuning uchun, devor yaqinida reaksiya tez boradi va harorat idish ichidagi haroratga qaraganda yuqori bo'ladi. Faol markazlarning devor yuzasida hosil bo'lish jarayoniga qo'shimcha moddalar

reaksiyalar).

16.5. Murakkab (qaytar) reaksiyalar.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Kimyoviy kinetika, rasmiy kinetika, statik sharoitdagi reaksiya, dinamikaviy sharoitdagi reaksiya, reaksiya tezligi, tezlik konstantasi, reaksiyalarning molekulyarligi, oddiy reaksiyalar, monomolekulyar reaksiyalar, bimolekulyar reaksiyalar, murakkab reaksiyalar.

Adabiyotlar: 1, 3, 4, 5.

16.1. RASMIY (FORMAL) KINETIKA

Kimyoviy kinetika – kimyoviy reaksiyalarning tezliklari haqidagi ta'limotdir. U kimyoviy reaksiyalarning tezligiga turli omillarning ta'sirini, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatini, ularning konsentratsiyasini, reaksiya berayotgan haroratni, katalizatorning ishtirok etish – etmasligini va boshqa bir qancha omillarning ta'sirini o'rganadi.

Reaksiya tezligini oshirish va reaksiyaga xalal beradigan qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish sanoatning ishlab chiqarish unumini oshirishga, xom ashyodan to'laroq foydalanishga, kam vaqt ichida ko'p mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi.

Ilmiy jihatdan olganda esa kimyoviy reaksiyalar kinetikasini tekshirish reaksiyalarning qanday borishini, ya'ni ularning mexanizmini o'rganishga yordam beradi. Bu esa kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishi va ularning tezligini boshqarishga imkon beradi. Dastlabki vaqtlarda asosiy e'tibor kimyoviy reaksiyalarni sinflarga ajratishga hamda ularning borishini ifodalaydigan tenglamalarni topishga qaratilgan. Ammo tekshirishlar oddiy reaksiyalar bilan chegaralanib, bunda reaksiyani murakkablashtiradigan omillar hisobga olinmagan

edi. Reaksiyalarni shu tariqa tekshirish fizikaviy kimyo tarixda **rasmiy kinetika** nomi bilan yuritiladi. Rasmiy kinetikaning rivojlanishida Vant – Goff, S. Arrenius, A.V. Rakovskiy va boshqalarning ishlari muhim ahamiyatga ega.

16.2. KIMYOVIY REAKSIYALARNING TEZLIGI

Kimyoviy reaksiyalarning o'zgarmas haroratda reaksiya tezligi bilan reagentlarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan sohasi **rasmiy (formal) kinetika** deyiladi.

Reaksiyalar **statik** va **dinamik** sharoitlarda olib borilishi mumkin. Statik sharoitda reaksiya berk idishda, demak, o'zgarmas hajmda olib boriladi. Dinamik usulda esa reagentlar reaksiya borayotgan hajmdan (masalan, trubkadan) uzluksiz yuboriladi.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi **reaksiya tezligi** deb ataladi.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalar miqdori (mol hisobida) konsentratsiyasi vaqt o'tishi bilan kamayib boradi. Buning natijasida reaksiya tezligi massalar ta'siri qonuniga muvofiq vaqt o'tishi bilan kamayib boradi. Natijada reaksiya tezligi ham har xil vaqtda turlicha bo'ladi.

SHuning uchun haqiqiy tezlik reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining cheksiz vaqt ichida o'zgargan cheksiz kichik miqdoriga teng bo'ladi:

$$V = \frac{dc}{dt}; \quad V = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{dm}{dt}$$

bu yerda, V – reaksiyaning kuzatilgan tezligi;

m – mol soni;

C – konsentratsiya;

t – vaqt;

ν – hajm.

Turli reaksiyalar tezligini taqqoslash mumkin bo'lsin

Valentliklari to'yinmagan faol zarrachalar (erkin atom, radikal va g'alayonlangan molekulalar) ishtirokida ketma – ket bosqichlar bilan boradigan reaksiyalar zanjir reaksiyalar deyiladi.

Zanjir reaksiyalar ko'p tarqalgan, masalan, hamma oksidlanish – yonish, portlash, kreking, polimerlanish, galogenlanish, fotokimyoviy reaksiyalar va hokazolar zanjir reaksiyalardir.

Zanjir reaksiyalarning mavjudligini birinchi marta 1905 yilda N.A. Shilov, so'ngra 1913 yilda Bodenshteyn HCl ning yorug'lik ta'sirida hosil bo'lish reaksiyasi misolida ko'rsatganlar. Zanjir reaksiyalar umumiy nazariyasi XX asrning 30 – yillarida akademik N.N. Semyonov tomonidan yaratilgan.

N.N. Semyonovning nazariyasiga ko'ra hamma **zanjir reaksiyalar uch bosqichni o'z ichiga oladi**: zanjirning hosil bo'lishi, zanjirning uzilishi, zanjirning davom etishi.

19.2. ZANJIRNING BARPO BO'LISHI

Valenti to'yingan molekuladan radikallarni hosil bo'lish reaksiyasiga zanjirning hosil bo'lishi deyiladi.

Faol markazlar ikki joyda – hajm (ya'ni idish) ichida gomogen ravishda, idish devorlarida ega geterogen ravishda hosil bo'lishi mumkin.

Faol markazlarning idish ichida hosil bo'lish reaksiyalari, asosan, issiqlik va nur ta'sirida gomogen jarayon natijasida yuz beradi. Faol markazlar, asosan, molekulalarning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladi. Masalan, Na molekulasi 373°K (100°C) da Na atomlariga batmom ajraladi. Na – atomining tashqi orbitalida yakka elektron bor. Issiqlik ta'sirida molekulalarni dissostinlantirib faol markazlar hosil qilish uchun yuqori harorat, ya'ni juda katta energiya kerak bo'ladi, demak, bu jarayon ko'pincha juda qiyin boradi.

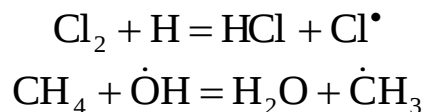
Faol markazlar fotokimyoviy reaksiyalar natijasida ham hosil bo'lishi mumkin, ayniqsa qisqa to'lqinli nurlar ta'sirida

reaksiyaga kirishmaydi. Reaksiya boshlanishi uchun eng avvalo **faol markaz** deb ataluvchi modda hosil bo'lishi kerak.

Zanjir reaksiyalar kechishini o'rganishda radikal va erkin valentlik tushunchalari bilan tanishish muhim hisoblanadi. Atom va molekulalarning tashqi orbitalida juftlangan elektronlar bilan bir qatorda juftlashmagan (yakka) elektronlar bo'lishi mumkin. Mana shunday yakka elektronga ega bo'lgan moddalarga **radikal (yoki erkin radikal)** deyiladi. Radikallar zaryadlangan (ion radikal) bo'lishi mumkin.

Masalan H, N, O, galoidlar, ishqoriy metallar juftlashmagan yakka elektronga egalar. Ba'zan bunday atomlar ozod atom deb ataladi. Kvant mexanika nazariyasiga muvofiq valentlik yakka elektronlar soniga teng bo'ladi. Bunday valentlik **erkin valentlik** deyiladi. Demak, radikallar erkin valentlikka ega bo'ladilar. Radikal neytral molekula sistemasida elektronlar soni toq bo'ladi. Reaksiyadan so'ng ham shu toq sonlik saqlanib qoladi va natijada reaksiyalarda hosil bo'lgan moddalarning bittasi yakka elektronni birlashtiradi. Shunga ko'ra, bu xil reaksiya natijasida erkin valentlik yo'qolmaydi (**erkin valentlikning yo'qolmaslik printsipi**).

Masalan:



Radikallar neytral yoki zaryadlangan (ion radikal) bo'lishi mumkin. Odatda radikallar, ya'ni yakka elektronlar soni nuqta bilan ishoralanadi. Radikallar mavjud tajribada (EPR asbobi yordamida) isbot qilingan.

Radikallar valenti to'yinmagan zarrachalar bo'lganligida reaksiyaviy faol bo'ladilar, valentli to'yingan moddalar bilan reaksiyaga oson kirishadilar, ya'ni reaksiyaning **faolanish (aktivlanish)** energiyasi juda kichik bo'ladi. **Barqaror radikallar** ham mavjud.

uchun tezlik hajm birligida hisoblanadi.

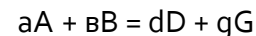
Moddalar ekvivalent miqdorida reaksiyaga kirishgani uchun reaksiya tezligini reaksiyaga kirishuvchi moddalardan yoki reaksiya natijasida hosil bo'layotgan mahsulotlardan birortasining konsentratsiyasini vaqtga qarab o'zgarishi bilan ifodalash mumkin. Odatda qaysi moddaning miqdorini aniq o'lchash (analiz qilish) oson bo'lsa, reaksiya tezligi ayni modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi vaqt o'tishi bilan kamayib boradi, reaksiya natijasida hosil bo'layotgan moddalarning konsentratsiyasi esa aksincha ko'payib boradi. Reaksiya tezligi (V) ikkala holda o'lchanganda ham musbat qiymatli bo'lishi uchun, dastlabki moddalar konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchaganda dc/dt oldiga manfiy (–), reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasining o'zgarishi o'lchanganda esa musbat ishora (+) qo'yiladi.

SHunday qilib:

$$V = \pm \frac{dc}{dt} \quad (\text{XV. 1})$$

massalar ta'siri qonuniga muvofiq quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsa:



reaksiyaning tezligi quyidagicha qayd etiladi:

$$V = K [A]^a [B]^b \quad (\text{XV. 2})$$

Bu yerda, K – proporsionallik koeffitsienti bo'lib, u reaksiyaning **tezlik konstantasi** deb ataladi. Ba'zan bu ifoda kimyoviy reaksiyalarning asosiy postulati deb yuritiladi. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalar har birinining konsentratsiyalari birga teng bo'lsa:

$$V = K$$

bo'ladi.

Demak, tezlik konstantasi (K) reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining birga teng bo'lganidagi

reaktsiya tezligidir. Shuning uchun baʼzan K **solishtirma tezlik** deb ham ataladi. Tezlik konstantasining qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga va katalizatorga bogʻliq boʻlib, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasiga (yoki parsial bosimiga) bogʻliq emas.

16.3. KIMYOVIY REAKSIYALARNING SINFLANISHI

Kinetikaviy jihatdan kimyoviy reaksiyalarni bir qancha guruhlariga boʻlish mumkin. Bu hol maʼlum reaksiyalar orasida umumiylik borligini koʻrastadi.

Reaksiyalarni guruhlariga ajratish natijasida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning xossalariidagi umumiy qonuniyatlarni ochishga muvaffaq boʻlingan. Reaksiyalarni sinflarga boʻlishni yaʼni klassifikatsiyasini dastlab gollandiyalik olim Vant – Goff taklif qilgan.

Kimyoviy reaksiyalar ikki xil belgiga koʻra: Molekulyarligiga va tartibiga koʻra sinflanadi.

Reaksiyalarning molekulyarligi bir vaqtda toʻqnashib kimyoviy reaksiyaga kiruvchi molekulalar soni bilan belgilanadi.

Molekulyarligiga koʻra reaksiyalar **bir molekuli (monomolekulyar), ikki molekuli (bi molekulyar) va uch molekuli (trimolekulyar)** sinflarga boʻlinadi. Lekin tajribada uch molekuli reaksiyalardan yuqori molekulyar reaksiyalar uchramaydi. Uchdan ortiq molekulaning bir vaqtda toʻqnashuvi ehtimoldan juda uzoq. Uch molekuli reaksiyalar ham juda kam uchraydi.

Odatda, koʻpchilik reaksiyalar bimolekulyar boʻladi.

16.4. ODDIY REAKSIYALAR

Agar bir vaqtning uzida bitta reaksiya borsa, unga oddiy reaksiya deyiladi. Oddiy reaksiyalar mono–, bi– va koʻp

XIX. ZANJIR REAKSIYALAR

Maʼruza rejasi

- 19.1. Zanjirning barpo boʻlishi.
- 19.2. Zanjirning davom etishi va uzilishi.
- 19.3. Tarmoqlanmagan va tarmoqlangan zanjir reaksiyalar.
- 19.4. Alanganish.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Molekulyar reaksiyalar, zanjir reaksiyalar, erkin radikal, erkin valentlik prinsipi, zanjirning hosil boʻlishi, rekombinatsiya, kuchli ingibitor, kuchsiz ingibitorlar, zanjir bugʻimi, zanjirning uzunligi, tarmoqlangan zanjir reaksiyalar.

Adabiyotlar: 1, 2, 3, 4.

19.1. UMUMIY MA'LUMOT

Mexanizmiga qarab barcha kimyoviy reaksiyalar ikki guruhga boʻlinadi:

1. Molekulyar reaksiyalar – reagentlar yaʼni reaksiyaga kirishuvchi moddalar bir – biri bilan bevosita taʼsirlashib faol kompleks hosil qilish orqali reaksiya mahsulotini beradi.

2. Zanjir reaksiyalar – reagentlar bevosita taʼsirlashmaydi,

8. O'tar holat yoki aktiv kompleks nazariyani tushuntiring, bu nazariya aktiv to'qnashishlar nazariyasidan nima bilan farq qiladi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Vant – Goff qoidasi – harorat har 10°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 2 – 4 marta ortishini ifodalaydi.

Arrhenius – Vant – Goff qonuni – tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalaydigan tenglamaga ega qonundir.

Aktivlanish – normal holatdagi molekulalarning aktiv molekulalarga aylanish jarayonidir.

Effektiv (unumli) to'qnashishlar – kimyoviy reaksiyalarning kechishiga olib kelgan to'qnashishlar bo'lib, natijada ma'lum minimum energiya ajralib chiqadi.

Aktivlanish energiyasi – reaksiya sodir bo'lishi uchun to'qnashishlar natijasida ajralib chiqadigan minimum energiyadir.

Arrhenius tenglamasi – haroratning kimyoviy reaksiyalar tezligiga ta'sirini miqdoriy ifodalaydigan tenglamadir.

$$K = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

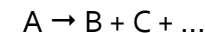
Effektiv energiya – murakkab reaksiyalarda, aktivlanish energiyasi E o'zining yuqorida bayon etilgan oddiy fizikaviy ma'nosini yo'qotadi, bunday hollarda ba'zan E effektiv yoki empirik aktivlanish energiya deb yuritiladi.

O'tar holat yoki aktiv kompleks nazariya – bu nazariyaga muvofiq, reaksiyaga kirishuvchi molekulalar dastlab bir – biri bilan birlashib, aktiv kompleks deb ataladigan oraliq birikma hosil qiladi, so'ngra bu oraliq birikma aktiv kompleks reaksiya mahsulotlariga ajraladi.

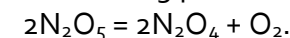
molekulali bo'lishi mumkin.

16.4.1. Monomolekulyar reaksiyalar

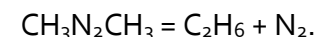
Bunday reaksiyalarni quyidagicha sxematikaviy ravishda ifodalash mumkin.



Bu xil reaksiyalarga ba'zi ajralish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta guruhlanishi, izomerlanish reaksiyalari kiradi. Masalan, azot (V) – oksidning parchalanishi:



Azametanning parchalanishi



Kabi reaksiyalar monomolekulyar reaksiyalar jumlasidandir.

(XV.2) tenglamaga ko'ra, monomolekulyar reaksiyalarning tezligi:

$$V = K \cdot C$$

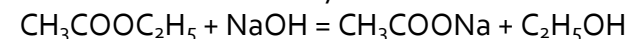
bo'ladi. Bu yerda, C – reaksiyaga kirishuvchi modda konsentratsiyasi (gazlardagi reaksiyalarda konsentratsiya o'rniga parsial bosim olinadi).

(XV.1) tenglamaga muvofiq:

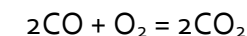
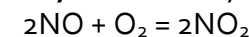
$$-\frac{dc}{dt} = KC \quad (\text{XV. 3})$$

bo'ladi.

Bi molekulyar reaksiyalarni sxematikaviy ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:



Uch molekulyar reaksiyalar. Bunday reaksiyalarga



misol bo'la oladi. Lekin bir xil reaksiyalar ko'pincha idish

devorlari ishtirokida boradigan jarayonlarda ko'proq uchraydi:
 $O + O + M \rightarrow O_2 + M$

M – idish devorlari.

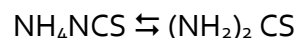
16.5. MURAKKAB (YOKI QAYTAR) REAKSIYALAR

Yuqorida ko'rib o'tilgan oddiy reaksiyalar orasida bir vaqtda boradigan faqat bitta reaksiyalar kam uchraydi. Ko'pincha bir vaqtning o'zida bir necha oddiy reaksiyalar yonma – yon, ketma – ket boradi. Bunday reaksiyalar **murakkab reaksiyalar** deb ataladi.

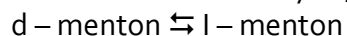
Murakkab reaksiyalar kinetika ta'limotiga ko'ra yonma – yon yoki ketma – ket boradigan oddiy reaksiyalar bir – biriga bog'liq bo'lmaydi, balki har qaysi oddiy reaksiya bir vaqtning o'zida mustaqil (ya'ni bir – biriga xalal bermasdan) boradi degan taxminga asoslangan. Bu taxminga ko'ra, ma'lum sistemada bir vaqtning o'zida bir necha reaksiya borsa, bu reaksiyalarning har biri ham massalar ta'siri qonuniga bo'yso'nadi. Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma – yon borayotgan bo'lsa, bu murakkab reaksiyalarning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarining algebraik yig'indisiga, agar ketma – ket borayotgan bo'lsa, eng sekin borayotgan reaksiya tezligiga teng.

Qaytar reaksiyalar. Monomolekulyar ravishda chapdan o'ngga va o'ngdan chapga boruvchi reaksiyalar ham mavjud. Quyidagi reaksiyalar monomolekulyar qaytar reaksiyalardir:

Ammoniy tiosionat $\rightleftharpoons$ tiomochevina



bir – biriga aylanuvchi izomerlar reaksiyasi, masalan:



Bunday reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

bu nazariya bilan olingan natijalar tajribadan olingan natijalarga zid keladi va ayni masalalarni etarli aniqlikda tushuntira olmaydi. Masalan, tez va sekin boradigan reaksiyalarni tushuntirishda yaxshi asoslanmagan qo'shimcha nazariyadan, energiyaning molekulalarning erkinlik darajalari bo'yicha taqsimlanish foydalaniladi.

Bundan tashqari, to'qnashish nazariyasi jarayonining mexanizmi, ya'ni to'qnashish vaqtida qanday qilib kimyoviy reaksiya sodir bo'lishini tushuntira olmaydi. 1953 yilda Eyring va u bilan bir vaqtda Polyani kimyoviy kinetika masalalarini hal qilish uchun yangi usul taklif etdilar. **Bu nazariya o'tar holat yoki aktiv kompleks nazariyasi deb ataladi.** Aktiv to'qnashishlar va o'tar holat nazariyalarini bir – biriga qarama – qarshi qo'yish kerak emas. Bu nazariya asosli bo'lgan bir hodisani tushuntirishga intiladi va bir – birining kamchiligini to'ldiradi.

O'tar holat nazariyasiga muvofiq, reaksiyaga kirishuvchi molekulalar dastlab bir – bir bilan birlashib, aktiv kompleks deb ataladigan oraliq birikma hosil qiladi, so'ngra bu oraliq birikma aktiv kompleks reaksiya mahsulotlariga ajraladi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Vant – Goff qoidasini tushuntirib, uning ta'rifi va tenglamasini ko'rsating.
2. Arrhenius – Vant – Goff qonunini tushuntiring, u qanday tengnamaga ega?
3. Aktiv to'qnashishlar nazariyasi nimalarni tushuntiradi?
4. Qanday to'qnashishlarga effektiv to'qnashishlar deyiladi.
5. Qanday energiyaga aktivlanish energiyasi deyiladi?
6. Arrhenius tenglamasi nimani ifodalaydi?
7. Reaksiyani tezlatish uchun qanday tadbirlar amalga oshiriladi?

Aktiv molekulalarda ortiqcha energiya turli shaklda bo'lishi mumkin, masalan: 1) ilgarilanma va aylanma harakatning yuqori energiyali bo'lishi; 2) molekulani tashkil qilgan atom va atom guruhlarini tebranma harakati energiyasining yuqori bo'lishi; 3) elektronlarning yuqori energiya darajasida bo'lishi.

Har xil reaksiyalar uchun bu energiya shakllarining ahamiyati har xil bo'ladi. Monomolekulyar reaksiyalarda atomlarning tebranma harakat energiyasi alohida ahamiyatga ega.

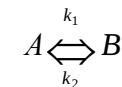
Molekulalarning ilgarilanma va aylanma harakatlarining kinetik energiyasini harorat ta'siri ostida oshirish mumkin. Elektronlarga nur yutdirish yoki ularni yuqori energiyali qilish mumkin, masalan, vodorod va xlor molekulalari atomlarga ajratilganda bu hol sodir bo'ladi. Atomlar idish devorlariga urilganda ham bunday aktivlanish sodir bo'ladi. Ba'zi mualliflarning fikricha, aktiv molekulalarning normal molekulalardan farqi ularning maxsus kvant holatida bo'lishidir.

Yuqorida bayon etilgan fikrlar reaksiyani tezlatish uchun asosan quyidagi tadbirlarni ko'rish kerakligini ko'rsatadi:

1. Aktiv molekulalarning sonini ko'paytirish, asosan reaksiyaning haroratini oshirish, nur va boshqa xil energiyani yuttirish bilan erishiladi.
2. Energiya g'ovining balandligini, ya'ni aktivlanish energiyasini kamaytirish (bunga katalizator yordamida erishiladi).
3. Reaksiyaning aktivlanish energiyasining molekulalardan ko'p energiya talab qilmaydigan bir qancha mayda aktivlanish energiyalariga parchalash (katalizatorlar yordamida erishiladi).

18.5. O'TAR HOLAT YOKI AKTIV KOMPLEKS NAZARIYASI

Aktiv to'qnashish nazariyasi kimyoviy kinetikaning ko'pgina masalalarini tushunishga yordam beradi. Lekin, ba'zan



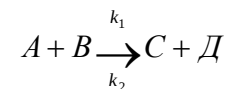
Bunday reaksiyalarning umumiy tezligi:

$$-\frac{dA}{dt} = K_1[A] - k_2[B]$$

bo'ladi. Bu yerda K_1 – to'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi,

K_2 – teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

Bimolekulyar qaytar reaksiyalar. Bimolekulyar qaytar reaksiyalarga murakkab efirlarning ishqorlanishi, vodorod yodidning ajralishi misol bo'la oladi. Bunday reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Bunday reaksiyalarning tezligi

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c-x)(d+x) \text{ bo'ladi.}$$

Bu yerda, a, b, c, d – reaksiya uchun olingan va reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalarning dastlabki konsentrasiyalari.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Kimyoviy kinetika nimalarni o'rganadi? Unga misollar keltiring.
2. Qanday kinetikaga rasmiy (formal) kinetika deyiladi?
3. Kimyoviy reaksiyalar qanday sharoitlarda olib boriladi?
4. Reaksiya tezligi deb nimaga aytiladi? Uning mohiyatini tushuntiring.
5. Tezlik konstantasi nima? U nimalarga bog'liq bo'ladi?

6. Kimyoviy reaksiyalar qanday belgilarga ko'ra sinflanadi?
7. Mono-, bi- va trimolekulyar reaksiyalarni tushuntiring.
8. Qanday reaksiyalar oddiy reaksiyalar hisoblanadi? Unga misollar keltiring.
9. Murakkab reaksiyalarg qanday reaksiya kiradi? Misollar keltiring?
10. Monomolekulyar qaytar va bimolekulyar qaytar reaksiyalar qanday bo'ladi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Kimyoviy kinetika – kimyoviy reaksiyalarning tezliklari haqidagi ta'limot bo'lib, u kimyoviy reaksiyalarning tezligiga turli omillarning ta'sirini o'rganadi.

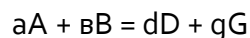
Rasmiy kinetika – kimyoviy reaksiyalarning o'zgarmas haroratda reaksiya tezligi bilan reagentlarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan sohasidir.

Statik sharoitdagi reaksiya – berk idishda, ya'ni o'zgarmas hajmda olib boriladigan reaksiyadir.

Dinamik sharoitdagi reaksiya – bu usulda reagentlar reaksiya borayotgan hajmdan (masalan, trubkadan) uzluksiz yuborilib turiladi.

Reaksiya tezligi – reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi bo'lib, vaqt o'tishi bilan reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi kamayib boradi.

Tezlik konstantasi – massalar ta'siri qonuniga muvofiq quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsa:



reaksiyaning tezligi quyidagicha qayd etiladi:

$$V = K [A]^a [B]^b$$

18.4. AKTIVLANISH MEXANIZMI

Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi haroratga bog'liq bo'lmaganidan, Arrenius tenglamasi kuzatilgan V ga nisbatan ham o'z kuchini saqlaydi:

$$V = V_0 e^{-E / RT} \quad (17.3)$$

$$\text{bunda:} \quad V = V_0 [A]^n [B]^m$$

harorat o'zgarishi bilan tezlik qanchalik o'zgarishini bilish uchun yuqoridagi tenglamani harorat bo'yicha differensiallash kerak:

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Demak, E – qancha katta bo'lsa, harorat o'zgarishi bilan tezlik shuncha keskin o'zgaradi.

Murakkab reaksiyalarda, aktivlanish energiyasi E o'zgarishi yuqorida bayon etilgan oddiy fizikaviy ma'nosini yo'qotadi; bunday hollarda ba'zan E effektiv yoki **emperik aktivlanish energiya** deb yuritiladi.

Arrenius aktiv molekulalarni reaksiyaga kirishayotgan molekulalarning maxsus bir tautomer formasi deb faraz qilingan va ularning tabiatini oydinlashtirib bermagan edi. Aktiv molekulalarning tabiatini D.V. Alekseev ochib berdi, u bunda Maksvellning molekulalarning tezlik jihatidan taqsimlanish qonuniga asoslanadi.

Maksvell qonuniga muvofiq, har onda (qisqa vaqt davomida) gaz molekulalari orasida energiyasi, o'rta miqdor energiyadan ortiqcha energiyaga ega molekulalar mavjud bo'ladi.

Molekulalarning kimyoviy reaksiyaga kirishuvi uchun energiyaning qaysi turi va qanday formada bo'lishi kerak, degan savol tug'iladi.

Aktivlanish energiyasi – molekulaning kimyoviy reaksiyaga kirishuvi uchun to'qnashish vaqtida o'rtacha energiyaga ega bo'lgan molekula energiyasidan ortiqcha energiya miqdoridir.

tebranma energiya, yoxud yuqori energetik darajadagi elektronlar bo'ladi va buning hisobiga normal molekulalar aktiv molekulalarga aylanadi, hamda kimyoviy to'qnashishlarga sabab bo'ladi. Normal molekulalarning aktiv molekulalarga aylanish jarayoni **aktivlanish** deb ataladi.

Kimyoviy reaksiyalarga olib kelgan to'qnashishlar effektiv (unumli) to'qnashishlar deyiladi. To'qnashishlarning kimyoviy reaksiyalarga olib kelishi uchun bu to'qnashishlarda ma'lum minimum energiya ajralib chiqishi kerak. Bu minimum energiya **aktivlanish energiyasi** deyiladi. Demak, effektiv to'qnashishlardagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi va kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi.

18.3. ARRENIUS TENGLAMASI

Ikkita gaz molekulalari orasidagi umumiy to'qnashishlar soni (Z) ni aktiv to'qnashishlar qiymati $e^{-\frac{E}{RT}}$ ga ko'paytmasi 1 ml hajmda 1 sekundda reaksiyaga kirishgan molekulalar soniga, ya'ni reaksiyaning tezlik konstantasiga teng bo'ladi:

$$K = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (17.2.)$$

Bu tenglama Arrenius tenglamasidir. Bu tenglama haroratning kimyoviy reaksiyalar tezligiga ta'sirini miqdoriy ifoda qiladi.

Bu tenglama turli reaksiyalar uchun sinab ko'rilganda, gazlar orasidagi ko'pgina reaksiyalarning (hatto, ba'zi eritmalar ham) bu qonunga yaxshi bo'yso'nishi, yuqoridagi nazariya bilan hisoblangan tezlikning tajribada topilgan tezlikka teng kelishi aniqlangan. Lekin shu bilan birga ba'zi reaksiyalarning bu qonunga bo'yso'nmasligi ham aniqlandi. Ba'zi reaksiyalar uchun nazariy hisoblab chiqilgan tezlik tajribada topilgan tezlikka qaraganda bir necha marta, hatto 108 marta farq qilishi ma'lum bo'ldi.

Bu yerda, K – proporsionallik koeffisienti bo'lib, u reaksiyaning **tezlik konstantasi** deb ataladi.

Reaksiyalarning molekulyarligi – bir vaqtda to'qnashib kimyoviy reaksiyaga kiruvchi molekulalar soni bilan belgilanadi. Molekulyarligiga ko'ra reaksiyalar bir molekulali (monomolekulyar), ikki molekulali (bimolekulyar) va uch molekulali (trimolekulyar) sinflarga bo'linadi.

Oddiy reaksiyalar – bir vaqtning o'zida bitta reaksiya borishi bo'lib, ularga mono-, bi- va ko'p molekulali reaksiyalar misol bo'lishi mumkin.

Monomolekulyar reaksiyalar – bunday reaksiyalar quyidagi sxematikaviy ravishda ifodalanadi: $A \rightarrow B + C + \dots$ Bu xil reaksiyalarga ba'zi ajralish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta guruhlanishi, izomerlanish reaksiyalari kiradi.

Bimolekulyar reaksiyalar – bunday reaksiyalarning sxematikaviy ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:



Murakkab reaksiyalar – bir vaqtning o'zida bir necha oddiy reaksiyalar yonma – yon, ketma – ket borishidir. Bunday reaksiyalar yonma – yon borishiga qaramasdan bir – biriga bog'liq bo'lmaydi, ularning har biri mustaqil tarzda amalga oshishadi.

XVII. FOTOKIMYOVIY REAKSIYALAR

Ma'ruza rejasi

- 17.1. Umumiy ma'lumot.
- 17.2. Fotokimyoviy qonunlar.
- 17.3. Fotokimyoviy reaksiya kinetikasi.
- 17.4. Lyuminesensiya hodisasi.
- 17.5. Fotosintez hodisasi.

Tayanch iboralar va tushunchalar:

Fotokimyoviy protsess, fotokimyoviy ekvivalent, optik zichlik, fotoluminestsentsiya, fluorentsintsiya, sensebilizatsiya, fotosintez.

17.1. UMUMIY MA'LUMOT

Fotokimyoviy jarayonlar deganda, yorug'lik ta'sirida vujudga keladigan yoki yorug'lik bilan tezlashadigan reaksiyalarga aytiladi. Fotokimyoviy reaksiyalarga fotokimyoviy sintez, izomerizatsiya, fotokimyoviy polimerizatsiya, fotoliz (yorug'lik ta'sirida parchalanish). Fotokimyoviy oksidlanish qaytarilish reaksiyalari, molekular ichida atomlarning qayta guruhlanishi kabi o'zgarishlar kiradi. Fotografiya jarayonida ham sodir bo'ladigan reaksiyalar turkumi ham fotokimyoviy reaksiyalardir. Fotokimyoviy reaksiyalarning ba'zilar ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida sodir bo'lsa, ba'zilar esa ko'zga ko'rinmaydigan ultrabinafsha yoki infraqizil nurning energiyasini reaksiya uchun kerakli energiya holida qabul qiladi. Fotokimyoviy reaksiyalar gaz, suyuq va qattiq holatdagi sistemalarda sodir bo'ladi.

Fotokimyoviy reaksiyalarning qonuniyatlarining birinchi bo'lib qonun sifatida 1817 yilda F.X. Grotgus quyidagina ta'riflanadi: **jismdan o'tib ketgan va jism sirtidan qaytgan nurlar hech qanday kimyoviy reaksiyalarni yuzaga chiqarmaydi, faqat modda tomonidan yutilgan nur kimyoviy o'zgarishlarni sodir qila oladi.**

Grotgusning temir birikmalari eritmasining rangsizlanishi ustida o'tkazgan tajribalari shuni ko'rsatadiki, ayni modda rangiga nisbatan qo'shimcha rangli nurlargina bu moddada kimyoviy o'zgarishlarni yuzaga chiqara oladi. Masalan, agar jism yashil rangda bo'lsa, unga faqat qizil nur ta'sir ko'rsata oladi (chunki qizil nur yashil nurning qo'shimcha nuridir; bu ikki nur qo'shilsa oq nur hosil bo'ladi).

Moddalarning nur yutishi natijasida sodir bo'ladigan

$$\ln K = \ln Z - \frac{A}{RT}$$

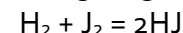
$$\ln K = \ln Z - \frac{A}{2,3 \cdot RT}$$

$$\text{yoki } K = Z \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \text{ bo'ladi (16.1.)}$$

Tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalaydigan bu tenglama Arrenius – Vant – Goff qonuni deb ataladi.

18.2. AKTIV TO'QNASHISHLAR NAZARIYASI

Moddalarning reaksiyaga kirishishi uchun birinchi shart, yuqorida aytib o'tilganidek, molekular (zarrachalar) ning bir – biri bilan o'zaro to'qnashishidir. Vaqt birligida to'qnashishlar sonini hisoblab chiqish mumkin. Gaz molekularining o'zaro to'qnashuvini hisoblash oson bo'lganligidan misol tariqasida



reaksiyasini tekshirib ko'rish mumkin. Agar vodorod va yod bug'ining parsial bosimlari yig'indisi atmosfera bosimiga teng bo'lsa, ular molekularining o'zaro to'qnashish soni bir sekunda (18°C da) $5 \cdot 10^9$ ga yoki taxminan 10^{10} ga teng bo'ladi. Demak, har bir to'qnashish natijasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lganda edi, bu reaksiya juda tez borib, taxminan 10^{-10} sekunda tamom bo'lar edi. Vaholanki, kuzatilgan tezlik bu tezlikdan bir necha marta kam ekanligini ko'rsatadi. Demak, sodir bo'lgan to'qnashishlarning hammasi ham o'zaro kimyoviy ta'sirga olib kelavermaydi, balki juda kam qismigina kimyoviy reaksiyaga sabab bo'ladi.

Arrenius: «**Normal molekular bilan bir qatorda katta energiyaga ega bo'lgan aktiv molekular ham mavjud va shunday aktiv molekular to'qnashgandagina kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi**» degan edi. Aktiv molekularlarda ortiqcha energiya bo'lib, ularda katta kinetik energiya yoki katta

18.1. REAKSIYA TEZLIGIGA HARORATNING TA'SIRI

Kimyoviy reaksiya borayotganda harorat ko'tarilgan sari reaksiyannig tezligi ortib boradi va haroratning ta'siri sezilarli bo'ladi.

Ko'pchilik reaksiyalarda harorat 10°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 2 – 4 marta ortadi (Vant – Goff qoidasi).

Haroratning reaksiyaga ta'siri miqdoriy jihatdan Vant – Goff – Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi.

Vant – Goffning izoxorik – izobarik tenglamasiga ko'ra:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

bo'ladi. Bu yerda: K – muvozanat konstantasi;

ΔH – issiqlik effekti;

R – gazlarning universal doimiysi.

$K = \frac{K_1}{K_2}$ bo'lganligidan issiqlik effekti (ΔH) ni $A_1 - A_2$ ga

teng deb qabul qilinsa, u holda izoxorik – izobarik tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{\Delta \ln k_1}{dt} - \frac{\Delta \ln k_2}{dt} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}$$

Arrenius B = o deb qabul qilib, quyidagi tenglamani chiqaradi:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{A}{RT^2}$$

Bu tenglama integrallanganda:

$$\ln k = -\frac{A}{RT} + C$$

hosil bo'ladi, bunda C – integrallash konstantasi. Agar c = ln z qabul qilinsa, u holda

fotokimyoviy reaksiyalar birlamchi jarayonlar deyiladi. Birlamchi fotokimyoviy reaksiya natijasida modda ko'zlangan (aktiv) holatga o'tadi. Bu moddaning zarrachalari o'zaro reaksiyaga kirishsa, bu hodisa ikkilamchi yoki "qorong'uda boradigan" fotokimyoviy jarayon deb ataladi. Plank nazariyasiga mo'fiq, yorug'lik yaxlit yoki uzluksiz emas, balki fotonlar yoki yorug'lik kvantlaridan iborat bo'lib, kvant energiyasi $E = h\gamma$ tenglama bo'yicha hisoblanadi.

Moddaning bir molekulasi bir kvant yorug'lik qabul qilsa, uning energiya miqdori ortadi. Molekulaning energetik holati E_1 dan E_2 ga o'zgaradi, energiyalar orasidagi ayirma $h\gamma$ ga teng bo'ladi: $E_2 - E_1 = h\gamma$

bu yerda $\gamma = \frac{c}{\lambda}$; c – yorug'lik tezligi

$$C = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек};$$

λ - yorug'likning talqin uzunligi.

Ma'lumki, kimyoda barcha kattaliklar bir molekula modda uchun emas, balki bir gramm – molekula modda uchun hisoblanadi; shuning uchun bir gramm – molekula moddada har qaysi molekula bittadan kvant nur yutsa barcha ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ – avagadro soni). Molekulalarning energiya holatini hisoblaymiz. Bu energiya miqdori yorug'likka fotokimyoviy ekvivalenti deyiladi va bir mol modda uchun kkal bilan ifodalanadi:

$$E = h \cdot$$

$$\frac{c}{\lambda} N = 6,623 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda \cdot 10^{-8}} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 2389 \cdot 10^{-11} \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = \frac{2,859 \cdot 10^5}{\lambda} \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

λ - to'liq uzunligi angtremlarda (A) ifodalanadi.

17.2. FOTOKIMYOVIY QONUNLAR.

A. Eyniteyn 1908 yilda fotokimyoning II qonunini yaratdi va quyidagicha ta'riflanadi:

Moddaga necha kvant yorug'lik yutilsa, shunga dona molekula (yoki atom) birlamchi fotokimyoviy reaksiyaga kirishadi.

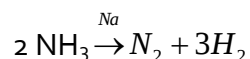
Fotokimyoviy reaksiyaning **kvant unumini** (φ) quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\varphi = \frac{T_1}{Q}$$

Bu yerda N_1 – birlamchi fotokimyoviy reaksiyaga kirishgan molekular soni, Q – yutilgan nurning kvantlar soni.

Agar reaksiyasining kvant unumi birga teng bo'lsa, reaksiya eynishteyning fotokimyoviy ekvivalent qonunga mofiq keladi.

Fotokimyoviy II qonuni faqat birlamchi jarayonlar uchun to'g'ri keladi. Ikkilamchi jarayonlarda real sistemalarning kvant unumlari birdan kichik, birdan katta va birga teng bo'lishi mumkin. Masalan, ammiakning yorug'lik ta'sirida parchalanish reaksiyasida kvant unumi birdan kichik:



Ultrabinafsha nurlar ta'sirida kisloroddan ozon hosil



reaktsiyaning kvant unumi $\varphi = 3$ ga teng.

Agar birlamchi jarayonda aktivlangan molekular qisqa vaqt ichida reaksiyaga kirisha olmasa, u o'zing aktivligini yo'qotib, noaktiv bo'lib qoladi, bunday holda kvant unumi 1 dan kichik bo'ladi.

Agar kvant unumi 1 dan ortiq bo'lsa, birlamchi fotokimyoviy jarayonni vujudga kelishi bilan ifodalanadi.

Yuzaga kelgan ikkilamchi jarayonlar oddiy yoki zanjir reaksiyalar sodir bo'lishi mumkin.

Fotokimyoviy jarayon – yorug'lik ta'sirida boradigan reaksiyalar.

Fotokimyoviy ekvivalent – 1 gramm – molekula yutgan yorug'lik energiyasi miqdori.

Optik zichlik – eritmaga tushgan yorug'lik intensivligini, o'tgan yorug'lik intensivligiga nisbati.

Fotoluminesentsiya, fluoresentsiya – moddaning yutgan yorug'ligini, yana yorug'lik holida chiqarishi.

Sensibilizasiya – fotokimyoviy reaksiyalarning baror modda ishtirokida borishi.

Fotositez – uglerodning o'simliklar tomonidan qo'yosh energiyasi hisobiga assimiliyasiylanishi.

XVIII. KIMYOVIY REAKSIYA NAZARIYALARI

Ma'ruza rejasi

- 18.1. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri.
- 18.2. Aktiv to'qnashishlar nazariyasi.
- 18.3. Arrenius tenglamasi.
- 18.4. Aktivlanish mexanizmi.
- 18.5. O'tar holat yoki aktiv kompleks nazariyasi.

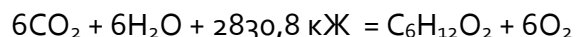
Tayanch iboralar va tushunchalar.

Vant – Goff qoidasi, Arrenius – Vant Goff qonuni, aktivlanish, effektiv (unumli) to'qnashuvlar, aktivlanish energiyasi, Arrenius tenglamasi, effektiv energiya, o'tar holat yoki aktiv kompleks nazariya.

Adabiyotlar: 1, 3, 4.

fotosintez tufayli organik moddalarning kimyoviy energiyasiga aylanadi. Uglarodning usimliklar tomonidan assimilyatsiyalanishi, ya'ni fotosintez ham fotokimyoviy jarayondir. Fotosintez quyosh energiyasi hisobiga sodir bo'ladi. Quyosh energiyasi o'simliklarni yashil qismida organik moddalarning kimyoviy energiyasiga aylanadi. K.A. Timiryazev 1877 yilda fotosintez jarayonida quyosh energiyasi va xlorofil moddasini rolini aniqladi. Fotosintez reaksiyasida xlorofil sensibilizatorlik rolini bajaradi.

O'simliklarda boradigan fotosintez jarayoni quyidagi reaksiya asosida boradi:



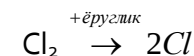
Karbonat anhidrid va suvdan endotermik reaksiya natijasida glyukoza va erkin molekulyar kislorod hosil bo'ladi. Bu reaksiyada bir mol CO_2 ni glyukozaga aylantirish uchun 471,66 kJ Quyosh energiyasi sarflanadi.

NAZORAT SAVOLLARI

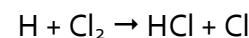
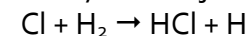
1. Qanday reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar deyiladi?
2. Grotgus qonuni nimadan iborat?
3. Birlamchi va ikkilamchi jarayonlar haqida tushuncha.
4. Yorug'lik kvantlari nima?
5. Fotokimyoning II qonuni.
6. Yorug'lik yutilishi haqida qonunlar. Lambert – Beer qonuni.
7. Fotokimyoviy reaksiyalar tezligi.
8. Fotoluminesentsiya hodisasi.
9. Sensibilizator nima?
10. Fotosintez jarayoni.

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Vodorod va xlor gazlari aralashmasiga yorug'lik ta'sir ettirilganda reaksiyaning kvant unumi $10^4 - 10^6$ ga teng bo'ladi. Chunki bu reaksiya zanjir reaksiyadir: birlamchi jarayon – xlor molekullari nur kvantlarini yutib, xlor atomalarining hosil qiladi:



bunda zanjir reaksiyaning aktiv markazlari hosil bo'ladi. ikkilamchi jarayon reaksiyalar zanjirining davom etishidir:



Umuman reaksiyada kvant unumining katta bo'lishi shu reaksiya zanjir reaksiya ekanligidan xabar beradi.

Yorug'likning yutilishi qonunlari

Biror moddaning bir jinsli qavatiga bir xil to'lqin uzunlikdagi (monoxromatik) yorug'lik nuri tushirilsa, yorug'likning bir qismi jismdan qaytadi, bir qismi jismga yutiladi va qolgani jismdan o'tib ketadi.

Jismga tushgan yorug'likning intensivligi (ya'ni bir sekundda kesimning 1 sm^2 yuzasidan o'tgan yorug'lik energiyasi) J_0 , jismdan qaytgan yorug'lik intensivligini J_r , yutilgan yorug'lik intensivligi J_a va chiqib ketgan yorug'lik intensivligi J_t bilan ifodalasak. Energiyani saqlanish qonuniga muvofiq:

$$J_0 = J_r + J_a + J_t$$

bo'ladi. J_r miqdori J_a va J_t ga nisbatan juda kichik bo'lganligi uchun uni hisobga olinsa ham bo'ladi;

$$J_0 = J_a + J_t$$

Rangli moddalar eritmalaridan yorug'lik o'tganda molekula va ionlar yorug'likni yutadi, ammo rangsiz erituvchilar (suv, spirt, benzol va boshqalar) yutmaydi.

Yorug'lik yutilishi haqida D. Lambert qonuni quyidagicha ta'riflanadi: bir jinsli qavatdan o'tgan yorug'lik intensivligining kamayish darajasi yorug'likning yutayotgan modda tabiatiga bog'liq va o'sha qavatning qalinligi H ga proporsionaldir.

$$D = \lg \frac{J_o}{J_t} \alpha H$$

bu yerda $\lg \frac{J_o}{J_t}$ eritmaning optik zichligi yoki eritmaning optik yutishi yoxud ekstinktsiya deb ataladi; u D harfi bilan belgilanadi; α - ekstinktsiya koeffitsenti deyiladi.

Yorug'lik yutilishi haqidagi yana bir qonun A. Beer qonuni bo'lib, u qo'shimcha ifodalanadi; yorug'lik eritmadan o'tganda, ekstraksiya koeffitsenti erigan moddaning konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi:

$$\alpha = E \cdot C,$$

bu yerda E – proporsionallik koeffitsenti, C – eritmaning konsentratsiyasi. Bu ikkala qonunlar asosida Lambert – Beer qonuni vujudga keladi: eritmaning optik zisligi yorug'likni yuta oladigan modda konsentratsiyasi bilan eritma qavati qalinligi ko'paytmasiga proporsionaldir;

$$D = \lg J_o / J_t = EH \cdot C$$

bu yerda E – moddaning molyar ekstinktsiya koeffitsenti hisoblanadi. Kolorimetriya Lambert – Beer qonuniga asoslanadi; bunda rangli eritmalarining konsentratsiyasini aniqlashda, ma'lum konsentratsiyali eritma rangi bilan solishtirish orqali aniqlanadi. Agar ikkala eritmali ekstinktsiya koeffitsientlari bir xil bo'lsa, bir xil rangli ikki eritma uchun $C_1 H_1 = C_2 H_2$ bo'ladi, bu yerda C_1 va C_2 eritma konsentratsiyasi, H_1 va H_2 esa mos ravishda eritma qalinligi.

17.3 FOTOKIMYOVIIY REAKSIYA KINETIKASI

Fotokimyoviy reaksiyalardagi birlamchi jarayonlar tezlik bilan ketadi. Ularning tezligi yorug'lik kvantining moddaga tushishiga bog'liq, u tushayotgan yorug'likning intensivligiga J_o proporsional bo'ladi:

$$-\frac{dc}{dt} = kJ_o$$

Agar ikkilamchi jarayon birlamchi jarayonga nisbatan tez borsa, fotokimyoviy reaksiya tezligi asosan birlamchi jarayon tezligiga bog'liq bo'ladi.

17.4. LYUMINESSYENSIYA HODISASI

Moddaning molekulari yorug'lik kvantini yutish natijasida parchalanishi yoki qo'zg'algan holatga o'tishi mumkin. Ba'zi moddalarning qo'zg'algan holatdagi molekulari yutilgan yorug'likni barchasini yoki bir qismini yana yorug'lik holida chiqarishi mumkin. Bunday hollarda moddaning shu'lalanishi yuz beradi va bu hodisa **fotolyuminessensiya** yoki **fluoressensiya** deyiladi. Agar moddaning yoritilishi to'xtatilgandan keyin ham davom etsa, bu hodisa **fosforessensiya** deb ataladi.

Ba'zi reaksiyalar jarayonida energiya atrofga yorug'lik shaklida tarqaladi, bu hodisa **xemlyuminessensiya** deyiladi. Masalan, oq fosfor havoda shu'lalanadi, chunki havo kislorodi bilan oksidlanish vaqtida yorug'lik chiqadi.

Agar fotokimyoviy reaksiyalar biror modda ishtirokida sodir bo'lsa, u modda sensibilizator deb ataladi.

17.5. FOTOSINTEZ

Yerga tushadigan quyosh energiyasini ma'lum bir qismi

ish temperaturasidan oshsa, uning faolligi kamayadi, hatto uni butunlay passiv qilib qo'yadi. Shuning uchun, temperaturaning o'zgarib turishi katalitik reaksiyalar uchun manfiy holatdir. Temperaturaning haddan tashqari oshib ketishi katalizator uchun havflidir. Shunga ko'ra reaksiya natijasida, ayniqsa, ekzotermik reaksiyalarda issiqlikning keraksiz qismini reaksiya muhitidan chetlatish kerak bo'ladi. Ko'pincha katalizator ma'lum temperaturadan pastda uncha faol bo'lmaydi.

Katalizatorning faolligi namoyon bo'ladigan minimum temperatura katalizatorlarning qanday tayyorlanganligiga va reaksiya mexanizmiga bog'liq.

Bosimning ta'siri. Katalitik reaksiyalarning unumi bosim o'zgarishi bilan, umuman, Le – Shatele prinsipiga bo'yso'nadi. Lekin geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonning birinchi bosqichi adsorbilanish bo'lgani uchun bosim o'zgarishi bilan reaksiyaning tezligi binibarin, katalizatorning faolligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi. Masalan bosimning o'zgarishi faqat molekulyar soning o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalar ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) ning tezligini emas, hatto molekulalar soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarning tezligini ham o'zgartiradi.

Bosimning o'zgarishi reaksiyaning yo'nalishini ham o'zgartirishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II) – oksidi orasida boradigan reaksiya bunga misol bo'la oladi. Reaksiya katalizator ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa metil spirti hosil bo'ladi.

Katalizatorlarning maydalanganlik darajasini ta'siri. Ma'lum miqdordagi katalizator donachalarining o'lchami kichraygan sari uning yuzasi ortib boradi, natijada uning faolligi ham oshadi. Ikkinchi tomondan donachalar kichiklashgan sari reagentlarning diffuziyanishi kamaya boradi, bu esa katalizator faolligini kamayishiga sabab bo'ladi. Kolloid holdagi katalizator optimal darajada maydalangan bo'ladi.

21.3. PROMOTORLAR, YOYUVCHILAR VA

NAZORAT SAVOLLARI

1. Kechish mexanizmiga ko'ra barcha kimyoviy reaksiyalar qanday guruhlarga bo'linadi?
2. Qanday moddalarga radikal yoki erkin radikal deyiladi?
3. Erkin valentlik nima?
4. Qanday reaksiyalarga zanjir reaksiyalar deyiladi? Ularga kimlar asos solganlar?
5. Zanjirning hosil bo'lishi tegishli misollar orqali tushuntiring.
6. Faol markazlarning hosil bo'lishini tushuntiring.
7. Zanjirning uzilishi qanday sodir bo'ladi? Tegishli misollar yordamida tushuntiring.
8. Rekombinatsiya nima va u qanday amalga oshadi? Misol keltirib tushuntiring.
9. Zanjirning davom etishi va uzunligi deyilganda nimani tushunasiz.
10. Zanjirning bo'g'imi va uzunligi deyilganda nimani tushunasiz?
11. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar qanday vujudga keladi? Tegishli misollar yordamida tushuntiring.
12. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalar qanday amalga oshadi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Molekulyar reaksiyalar – reagentlar ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalar bir – biri bilan bevosita ta'sirlashib faol kompleks hosil qilish orqali reaksiya mahsulotini beradigan reaksiyalardir.

Zanjir reaksiyalar – Bunday reaksiyalarda reagentlar bevosita ta'sirlashmaydi, reaksiyaga kirishmaydi, reaksiya boshlanishi uchun eng avvalo faol markaz deb ataluvchi modda hosil bo'lishi kerak. Uning ta'rifi quyidagicha bo'ladi: valentliklari to'yinmagan faol zarrachalar ishtirokida ketma – ket bosqichlar

bilan boradigan reaksiyalardir.

Erkin radikal – yakka elektronga ega bo'lgan moddalar bo'lib, ularga H, N, O, galoidlar, ishqoriy metallar va boshqa juftlashmagan (ion radikal) bo'lishi ham mumkin.

Erkin valentlik – kvant mexanika nazariyasiga muvofiq yakka elektronlar soniga teng bo'lgan valentlik bo'lib, demak, radikallar erkin valentlikka ega bo'ladilar.

Erkin valentlik prinsipi – bu prinsipga muvofiq radikal neytral molekula sistemasida elektronlar soni toq bo'ladi, reaksiyadan so'ng ham shu toq sonlik saqlanib qoladi va natijada reaksiyalarda sodir bo'lgan moddalarning bittasi yakka elektronni birlashtiradi, shunga ko'ra, bu xil reaksiya natijasida erkin valentlik yo'qomaydi.

Zanjirning hosil bo'lishi – valenti to'yingan molekulalardan radikallarni hosil bo'lish reaksiyasidir.

Rekombinatsiya – atom va radikallarning bir – biri bilan birikish reaksiyasi bo'lib, uning natijasida radikallar yo'qolib, ularning o'rniga barqaror molekulalar hosil bo'ladi. Odatda rekombinatsiya uchinchi zarracha ishtirokida boradi.

Kuchli ingibitor – zanjirning uzilishini vujudga keltiradigan moddalar bo'lib, ularda oson uzuluvchi bog'lanish bo'ladi, bu molekulalar zanjirning radikallari bilan reaksiyaga kirishib, natijada kam faol yangi radikallar hosil bo'ladi. Ular boshqa radikallar yoki idish devorlariga to'qnashib yo'qoladi va zanjirning davom etishida ishtirok etmaydi, natijada zanjir uziladi.

Kuchsiz ingibitorlar – zanjir uzilishiga ta'sir etuvchi radikal bo'lib, ba'zan ta'sirlanishda hosil bo'ladigan reaksiyani davom etdiradigan radikalga nisbatan nafaol bo'ladi va ular zanjirni birmuncha davom etdirishi mumkin, bunday zanjir butunlay to'xtamasa ham bir muncha sekinlashadi.

Zanjir bo'g'imi (zvenosi) – zanjirning davom etishida birin – ketin boradigan reaksiyalar to'plami bo'lib, zanjirning hosil bo'lish jarayoni bo'g'imlarning ko'p marotaba takrorlanishidan

Qaytmas zaharlanish, kummulativ zaharlanish, qulay zaharlanish, promotorlar, struktura hosil qiluvchi promotorlar, modifitsirlovchi promotorlar, yoyuvchilar, katalizatorning eskirishi, katalizning fizikaviy nazariyasi, absor bilanish, adsor bilanish, sor bilanish, adsorbent, adsorbktiv.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

21.1. GETEROGEN KATALITIKAVIY JARAYONLAR

Geterogen kataliz jarayonlarida ko'pincha katalizator qattiq modda, reagentlar esa suyuq yoki gaz, (bug') holida bo'ladi. Jarayon fazalar chegarasida boradi, jarayon birin – ketin borib u uch qismdan iborat bo'ladi:

1. Dastlab moddalar katalizator yuzasiga so'riladi;
2. Katalizator yuzasida reaksiyalar boradi;
3. Mahsulotlarning katalizator yuzasidan hajmga desorbsiyasi yoki aktiv markazlarning bo'shashi sodir bo'ladi.

Bu jarayonlarning qaysi biri sekin borsa, umumiy jarayon tezligi shu bosqichning tezligiga teng bo'ladi. Bu bosqichga **chegaralovchi – belgilovchi (limitlovchi) bosqich** deyiladi. Odatda ikkinchi bosqich (kinetik soha) chegaralovchi bo'lishga intiladi. Qaysi bosqichning chegaralovchi bo'lishligi katalizatorning xossasiga (aktivligiga) va reaksiya sharoitiga bog'liq.

21.2. KATALIZATOR AKTIVLIGIGA TURLI OMILLARNING TA'SIRI

Temperaturaning ta'siri. Temperatura katalizatorning faolligiga ta'sir qiladi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlash sharoitiga qarab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum temperatura chegarasida eng katta faollikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qancha faol bo'lsa uning past temperaturadagi faolligi shuncha katta bo'ladi va temperaturaning katalizator aktivligiga ta'siri keskinroq seziladi. Temperatura katalizator normal ishlaydigan

Geterogen kataliz – bu katalizda reagentlar va katalizator turli muhitda, turli agregat holatda bo'ladi. Masalan, ammiakning sintez reaksiyasida reagentlar gaz holatda, katalizator esa qattiq holatda bo'ladi. Amalda eng ko'p tarqalgan kataliz geterogen kataliz bo'lib, kimyo sanoatida taxminan 80% mahsulot shu usulda olinadi.

Kislota – asos kataliz – agar kislota katalizator bo'lganda faqat oksoniy ioni H_3O^+ , asos katalizatorida gidroksid ion OH^- katalizator bo'lganda bu xil kataliz spetsifik (o'ziga xos) kislota – asos katalizdir.

Birlamchi tuz effekti – reaksiyaviy aralashmaga kislota bilan bir qatorda boshqa kislota tuzi qo'shilganda ham katalitik effektning ortishidir. Bu hodisaga sabab tuz qo'shilganda eritmaning ion kuchi ortadi, H_3O^+ ning termodinamikaviy aktivligi oshadi, aktiv massalar qonuniga binoan tezlik oshadi.

Ikkilamchi tuz effekti – reaksiyaviy aralashmaga kislota bilan birga shu kislota tuzi qo'shilganda katalitikaviy effektning ortishidir. Kislotaga shu kislota tuzi qo'shilganda anion ko'payadi, demak, kislota anioni ham katalizatoridir.

Ferment kataliz – tirik organizmlarda ulardagi fermentlar ta'sirida organizmda kechadigan murakkab reaksiyalarning tezlashuvi bo'lib, fermentlar biokatalizatorlar hisoblanadi va juda aktivlikka ega.

XXI. KATALIZATORLAR. GETEROGEN KATALIZ

Ma'ruza rejasi

- 21.1. Geterogen katalitikaviy jarayonlar.
- 21.2. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri.
- 21.3. Promotorlar, yoyuvchilar va katalitik zaharlar.
- 21.4. Geterogen kataliz nazariyalari.

Tayanch iboralar va tushunchalar

tashkil topadi va har qaysi reaksiyalar zanjir bo'g'imlaridan iborat bo'ladi.

Zanjirning uzunligi – har qaysi erkin radikalga to'g'ri kelgan bo'g'imlarning o'rtacha soniga, ya'ni radikal hosil bo'lganidan uzulguncha sodir bo'lgan reaksiya bo'g'imlarining sonidir.

Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar – reaksiyalar zanjir reaksiyalariga kirishganda har bir bo'g'imda yo'qolgan har bir faol markaz o'rniga boshqa bitta yangi faol markazning hosil bo'lishi bilan boradigan zanjir reaksiyalardir.

XX. KATALIZ. GOMOGEN KATALIZ

Ma'ruza rejasi

- 20.1. Katalitik reaksiyalar va ularning ahamiyati.
- 20.2. Katalizning umumiy xususiyatlari.
- 20.3. Gomogen kataliz.
- 20.4. Ferment kataliz.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Kataliz, katalizator, katalitik reaksiyalar, gomogen kataliz, geterogen kataliz, oraliq birikmalar nazariyasi, kislota – asos kataliz, ikkilamchi tuz effekti, birlamchi tuz effekti, ferment kataliz.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

20.1. KATALITIK REAKSIYALAR VA ULARNING AHAMIYATI

Kataliz so'zi yunoncha so'z bo'lib, ma'nosi parchalash –

buzilish demakdir. Reaksiyani tezlatuvchi moddalarga **katalizatorlar** deyiladi. Katalizatorlar ishtirokida boruvchi reaksiyalar esa **katalitik reaksiyalar** deyiladi. Katalitik reaksiya hodisasiga, ya'ni katalizatorlar ishtirokida boruvchi reaksiya hodisasiga **kataliz** deyiladi. Katalizatorlar reaksiya mahsuloti tarkibiga kirmaydi va reaksiyadan so'ng to'liq ajralib chiqadi.

Kataliz xodisasi tabiatda juda ko'p uchraydi. O'simlik va hayvon organizmida ko'pgina jarayonlar biokatalizatorlar (fermentlar) ta'sirida amalga oshadi. Bunday ta'sir insoniyatga juda qadimdan ma'lum bo'lib, ulardan kishilar o'z ehtiyojlari uchun (masalan, xamirni achitish, uzum va mevalarni bijg'itish, spirtli ichimliklar tayyorlash, sirka olish va boshqalar uchun) foydalanganlar.

XVII asrga kelib, kimyo fani taraqqiy etishi natijasida sanoat maqsadlari uchun sun'iy katalizatorlar topildi.

Hozirgi vaqtda katalizdan kimyo sanoatining deyarli hamma sohasida keng foydalaniladi. Katalizatorlar yordamida yangi moddalar hosil qilindi, texnologik jarayonlar soddalashtirildi. Sintetik kauchuk olishda, sintetik ammiak ishlab chiqarishda, sun'iy usullarda spirtlar, polimerlanish jarayonlari yordamida turli polimerlar olishda, yoqilg'i sanoatida, neftni krekingshda va sanoatning boshqa sohalarida katalizatorlardan keng foydalaniladi.

Katalitik reaksiya borgan sohaga va reaksiya mexanizmiga qarab kataliz ikki xil bo'ladi: gomogen va geterogen kataliz. Gomogen katalizda reagentlar va katalizator bir muhitda, bir xil agregat holatda bo'ladi. Masalan, efirlarning ishqorlanish reaksiyasida reagent efir, katalizator kislota – suyuqlik, nitroza usuli bilan HNO_3 olishga esa reagent ham, katalizator ham gazdir.

Geterogen katalizda reagentlar va katalizator turli muhitda, turli agregat holatda bo'ladi. Masalan, ammiakning sintez reaksiyasi ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) da reagentlar gaz holatda, katalizator (Fe, Pt) esa qattiq holatda bo'ladi.

$$K_s = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

Fermentlar organizmdan ajratib olinishi mumkin. Organizmda turli qo'shimchalarning bo'lishi fermentlarga katta ta'sir ko'rsatadi. Ferment aktivligi muhitdagi pH ga ham bog'liq. Fermentativ jarayonlar qishloq xo'jaligida va sanoatda keng qo'llaniladi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Kataliz va katalizatorlar nima? Ularning ta'rifini keltiring.
2. Qanday reaksiyalarga katalitik reaksiyalar deyiladi?
3. Tabiatda uchraydigan katalizga misollar keltiring.
4. Hozirgi vaqtda kataliz qanday ahamiyatga ega?
5. Kataliz qanday turlarga bo'linadi? Har qaysisiga alohida tavsif bering.
6. Kataliz qanday umumiy xususiyatlarga ega?
7. Oraliq birikmalar nazariyasini tushuntiring?
8. Qanday katalizga kislota – asos katalizi deyiladi?
9. Birlamchi va ikkilamchi tuz effektlarini tushuntiring.
10. Qanday katalizga fermentativ kataliz deyiladi?
11. Ferment kataliz kinetikasi qanday amalga oshadi?

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI LUG'ATI

Kataliz – katalizatorlar ishtirokida boruvchi reaksiya xodisasidir.

Katalizatorlar – reaksiyani tezlatuvchi moddalar bo'lib, reaksiya mahsuloti tarkibiga kirmaydi va reaksiyadan so'ng to'liq ajralib chiqadi.

Gomogen kataliz – bu katalizda reagentlar va katalizator bir muhitda, bir xil agregat holatda bo'ladi. Masalan, efirlarning ishqorlanish reaksiyasida reagent efir, katalizator kislota – suyuqliklardir, nitroza usuli bilan HNO_3 olishda esa reagent ham katalizator ham gazlardir.

binoan tezlik oshadi.

20.4. FERMENT KATALIZ

Fermentlar biokatalizatorlar bo'lib juda katta aktivlikka ega bo'lishadi, masalan, juda kam miqdorda ($10^{-9} - 10^{-7}$ molyar) konsentratsiyali ferment qo'shilganda reaksiya tezligi 10^{10} marta oshadi.

SHu bilan bir qatorda, ularning ahamiyatli xossalari biri reaksiyaga kirishayotgan moddaning tuzilishiga nisbatan juda yuqori tanlovchanlik xossasidir, ko'p hollarda, bir ferment bitta ma'lum moddaning reaksiyaga kirishini tezlashadi, ularning boshqa hosilalarini va gomologlarini tezlatmaydi.

Reaksiya ferment katalizatorining maxsus uchastkalaridagi aktiv markazlarda boradi.

Fermentlar yuqori molekulali birikmalari oqsillar bo'lib, bir – biri bilan peptid (amid) bog' bilan bog'langan aminokislotalardan iborat. Aktiv markazlar turli bioorganik moddalarning radikallaridan iborat bo'lib, ularning soni juda ko'p bo'ladi.

Ferment kataliz kinetikasi. Ferment katalizda eng sodda sxema, ikki bosqichli sxema deb atalgan mexanizm bo'lib, uning mexanizmi quyidagichadir:



Bu yerda k – ferment,

S – substrat (reaksiyaga kirishuvchi modda)

k_s – ferment substrat kompleksining (ES) dissotsilanish konstantasi

k_2 – ferment + substrat (ES) kompleksning (birinchi tartib bilan reaksiya parchalanib reaksiya mahsuloti «P» ga) va fermenti qaytadan (E) ajralib chiqish (regeneratsiya) reaksiyasining muvozanat konstantasi (RS).

Amalda eng ko'p tarqalgan kataliz geterogen kataliz bo'lib, kimyo sanoatida taxminan 80% mahsulot shu usuldi olinadi.

Reaksiyaning mexanizmiga qarab kataliz kislota – asos va oksidlanish – qaytarilish kataliziga bo'linadi. Ko'pchilik gomogen katalizlar kislota – asos kataliz mexanizmi proton almashinishi bilan, geterogen kataliz esa, asosan oksidlanish – qaytarilish kataliz – elektron almashinish mexanizmi bilan boradi.

20.2. KATALIZNING UMUMIY XUSUSIYATLARI

Katalitik jarayonlar quyidagi xususiyatlarga ega:

1) katalizator juda oz miqdorda bo'lganda ham reaksiya tezligini deyarli o'zgartiradi;

2) katalizatorning ta'siri to'yinish darajasiga qadar uning miqdoriga proporsional bo'ladi; to'yinish darajasiga yetgandan keyin katalizator miqdori oshsa ham reaksiya tezligi o'zgarmaydi;

3) reaksiyada katalizator miqdori o'zgarmay qoladi;

4) katalizator reaksiyada ishtirok etganda kimyoviy muvozanatni siljitmaydi, ya'ni qaytar reaksiyalarda qarama – qarshi jarayonni bir xilda o'zgartiradi, demak, muvozanat konstantasiga ta'sir etmaydi, bu qoida amalda tasdiqlangan;

5) ko'pincha ikki yoki bir necha katalizatorlardan tuzilgan aralash katalizator kuchliroq ta'sir ko'rsatadi;

6) har qaysi katalizator ma'lum bir reaksiyani yoki bir necha reaksiyanigina tezlatadi, har qaysi reaksiyaning o'ziga xos katalizatorlari bo'ladi;

7) eritmalarda boradigan reaksiyalarda ba'zan vodorod yoki gidroksid ionlari katalizatorlik vazifasini o'taydi;

8) katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini pasaytirib, reaksiya tezligini oshiradi;

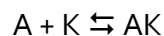
9) bazan, muayyan reagentlardan bir katalizator ishtirokida bir xil mahsulot, boshqa bir katalizator ishtirokida

boshqa xil mahsulot hosil bo'ladi.

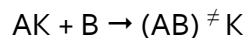
20.3. GOMOGEN KATALIZ

Katalizning **kimyoviy nazariyasi** bilan gomogen katalizning borish mexanizmi tushuntiriladi. Bu nazariya ba'zan **oraliq birikmalar** nazariyasi deb ham aytiladi. Bu nazariyaga muvofiq, gomogen katalizda jarayonning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasining maydalanishidir. Jarayon birin – ketin boradigan qator jarayonlardan iborat bo'lib, bunda beqaror bir qancha oraliq moddalar hosil bo'ladi. Bu oraliq moddalarni hamma vaqt ajratib olib bo'lmasa ham, ularning borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Bu nazariyaga muvofiq, katalizator reaksiya oxirida o'z tarkibi va miqdorini o'zgartirmasa ham reaksiyaning oraliq bosqichlarida ishtirok etadi. $A + B \xrightarrow{K} C$ reaksiya o'z – o'zicha juda sust borib, katalizator (K) ishtirokida tezlashadi. Reaksiyaning tezlashishiga sabab reaksiyaning oraliq bosqichida katalizator ishtirok etishidir. Bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi.

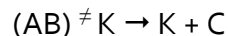
a) reagentlardan bittasi katalizator bilan birikma hosil qiladi:



b) bu AK oraliq birikma ikkincha komponent bilan aktiv kompleks hosil qiladi:



v) aktiv kompleks ajralib mahsulotni (C) beradi:



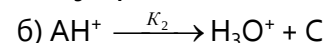
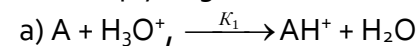
Bu tenglama katalizatorning reaksiya oxirida o'zgarmay qolishini va reaksiya tezligining katalizator miqdoriga proporsional ekanligini ko'rsatadi.

SHunday qilib, oraliq mahsulotlar nazariyasiga muvofiq,

katalizator reagentlar bilan birikib, beqaror birikmalar hosil qilganligidan reaksiya tezlashadi.

Kislota – asos kataliz. Agar kislota katalizator bo'lganda faqat oksoniy ioni H_3O^+ , asos katalizatorida gidroksid ion OH^- katalizator bo'lganda bu xil katalizga **spetsifik (o'ziga xos) kislota – asos kataliz** deyiladi. Agar H_3O^+ , OH^- - tashqari dissotsilanmagan kislota – asos molekulasi va erituvchi (H_2O) katalizator bo'lsa, bu xil katalizga **umumiy kislota asos kataliz** deyiladi.

Kislota – asos kataliz quyidagi mexanizm bilan boradi:



bu yerda A – reaksiyaga kirishuvchi modda (substrat)

C – mahsulot.

Demak; $V = K_2 [AH^\ddagger]$

Bu yerda K_2 – chin tezlik konstanta

Agar $\alpha = \frac{[AH^\ddagger]}{[A]}$ bo'lsa

$$V = k_2 \alpha [A] = K_{ef} [A]$$

Bu yerda K_{ef} – effektiv konstanta bo'lib, uni tajribada topiladi.

Agar reaksiyaviy aralashmaga kislota bilan birga shu kislotaning tuzi qo'shilsa, katalitikaviy effekt ortadi. Vaholanki, tuz ta'sirida kislotaning dissotsilanishi kamayishi natijasida vodorod ionlari ham kamayib, pirovordida katalitik aktivlik kamayishi kerak edi. Bu xodisa **ikkilamchi tuz effekti** deyiladi. Kislotaga shu kislotaning tuzi qo'shilganda anion ko'payadi, demak, kislota anioni ham katalizatoridir.

Reaksiyaviy aralashmaga kislota bilan bir qatorda boshqa kislotaning tuzi qo'shilganda ham katalitik effekt ortadi. Bu hodisa **birlamchi tuz effekti** deyiladi. Bu hodisaga sabab tuz qo'shilganda eritmaning ion kuchi ortadi. H_3O^+ ning termodinamikaviy aktivligi oshadi, aktiv massalar qonuniga