

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' lmagani 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.

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

FIZIKAVIY KIMYO
MA 'RUZALAR MATNI TO' PLAMI

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

Sistema bir holatdan ikkinchi holatga o' tganida 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 sistemalarga tatbiq qilinsa shunday ifodalanadi: **izolyatsiyalangan sistemaning energiyasi o' zgarmaydi, faqat ekvivalent nisbatlarda bir turdan ikkinchi turga aylanishi mumkin.**

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

harakatlanayotgan molekullarning kinetikaviy energiyasi, ularning potentsial energiyasi, elektronlar energiyasi, atom yadrolari energiyasi va nur energiyasining yig'indisidan iborat, lekin bunga umuman 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

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

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

**«Fizikaviy kimyo» fani uchun tanlangan
ma'ruza mavzulari**

№	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

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 – molekularning 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

moddasi bilan issiqlik aralashmasidan iborat.

Boshqacha aytganda, issiqlik ham modda. U istalgan jismga kira oladi va undan chiqqa oladi. Bu fikrni 1613 yilda ilgari surgan Galiley issiqlik moddasiga **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 zarrachalarning harakat tezligigi 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 oraliq' ida qarshilikni yengish demakdir. Gazni, suyuqlikni, qattiq jismni siqish – ish bajarishdir. Bu ishlar bir – biriga

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:	

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 prinspial 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 tuzilgan, shu mavzuga oid tayanch iboralar va tushunchalar keltirilgan, mavzuni yoritishda

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 fandır.

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 fandır.

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

SHAKLLARI

Har qanday jismda molekula va atomlar to'xtovsiz harakatda bo'ladi. Ularning kinetik energiyalari 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 energiyaga aylanishiga duch kelamiz. Masalan, metall parmalanganda parma qiziydi – mexanik energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylanadi, elektr oqimi motorni haraqatga keltiradi. – elektr energiyasi mexanikaviy energiyaga aylanadi va hokazolar. Ammo, bunday o'zgarishlarda,

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 uslubi, 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 sohalarida, ayniqsa qishloq xo'jaligida mo'lj 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

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, termodinamikaning birinchi qonuni.

Adabiyotlar: 1, 2, 3.

3.1. ENERGIYA VA UNING MAVJUD BO' LISH

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 / ning qiymatlari 0 dan n – 1 gacha bo' lishi mumkin. / 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 – / dan + / 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 m_s 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

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 tushunushga, 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 taqoza 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.

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 molekulari bilan erituvchi modda molekularining o'zaro ta'siri mahsulotidir – deydi.

Eritma muzlash temperaturasining pasayishi konsentratsiyaga 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

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI

LUG' ATI

Molekula – bu berilgan moddaning kimyoviy xossalriga 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'liq tabiatiga ega. Bu nazariya 1927 yilda elektronning ikki xil tabiatli ekanligi, ya'ni uning zarracha va to'liq 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'liq funksiyasidir.

Bosh kvant son – elektron energiyasining kattaligini ko'rsatuvchi harakat bo'lib, **n** harfi bilan

matematik ifodalashda ideallashtirilgan model sifatida qoʻllaniladi. Agar ikki atomli molekulada atomlar orasidagi masofa juda kichik boʻlsa, 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 bogʻlanishlarni bilasiz?
4. Kvant nazariyasi nimani tushuntiradi?
5. A. Eynshteyn kvant nazariyasiga qanday taʼrif 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 toʻgʻrisida qisqacha maʼlumot bering.
9. Ossilyator nima, u qanday vazifani bajarishda qoʻllaniladi?
10. Rotator nima va u qanday maqsadlarda qoʻllaniladi?

kashfiyotlari bilan birinchi fizikaviy kimyogar boʻlib tanildi.

1.3. FIZIKAVIY KIMYONING RIVOJLANISHI

1836 yili Rossiya olimi G.I. Gess kimyoviy reaksiyalar vaqtida umumiy issiqlik effekti doimiy qiymatga ega boʻlib, u orqali reaksiyalar issiqlik effektlarining yigʻindisiga teng boʻlishi qonunini kashf etdi. Bu qonun fizikaviy kimyoda termokimyoning asosiy qonunlaridan biri hisoblanadi. Rossiya olimlaridan N.N. Beketovning 1865 yildan boshlab fizikaviy kimyodan maʼruzalar oʻqishi, Bulerovning «Kimyoviy tuzilish nazariyasi» ni yaratishi, 1869 yili D.I. Mendeleevning kimyoviy elementlar davriy qonunini va keyinroq gidratlar nazariyasini yaratishi fizikaviy kimyoning taraqqiyotiga keng yoʻl ochib berdi. D.I. Mendeleev birinchi boʻlib qishloq xoʻjaligini rivojlantirish uchun kimyodan keng foydalanish kerakligini vazifa qilib qoʻydi, shu bilan agrokimyo faniga asos soldi.

Fizikaviy kimyoni rivojlantirishda I.A. Kablukovning ishlari ham ahamiyatlidir. U D.M. Mendeleevning 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 hissalari katta. Masalan, Ya. Vant – Goff, V. Ostvald eritmalarga 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'shishdilar. 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'rganishda katta ishlar qilmoqdalar.

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 chiziq tenglamasi bilan ifodalanadi (bunga garmonik ossilyator deyiladi). Agar sistema muvozanat holatidan ko'proq cheklansa, uning harakatini to'g'ri chiziq 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 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

Hozircha Shryodinger tenglamasi faqat H_2^+ ioni uchun aniq yechilgan.

Biror sistemani kvant mexanika yordamida tekshirish, eng avvalo uning to' lqin 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 tenglaamasini yechishda, asosan, ikki usuldan – valent, bog' lanishlar (VB) va molekulyar orbitallar (MO) usullaridan foydalaniladi. Bu usullarning asosiy mohiyati bir xil – bir elektronli to' lqin funksiyalari vositasida molekulaning to' lqin funksiyasini, so' ngra Shryodinger tenglamasidan foydalanib, to' lqin funksiyasi ψ orqali molekulaning energiyasini hisoblashdan iborat. Shryodinger tenglamasing yechish matematik jihatdan anchagina murakkab hisoblanadi.

2.5. OSSILYATOR VA ROTATOR SISTEMALARI

Atom va molekularlarning tuzilishini o' rganishda turli holatdagi energiyaning hisoblash uchun model sifatida ossilyator va rotator sistemalaridan

1.4. FIZIKAVIY KIMYONING TEKSHIRISH USLUBLARI

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 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 takomillashuviga 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

U–ularning potentsial energiyasi, E–elektron ma'lum energiya darajasida bo'lgandagi 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.

Schrodinger 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 Schrodinger tenglamasida e'tiborga olinmagan.

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'liq 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'liq funksiyasi deyiladi, u fazoviy koordinatalar x, y, z ning funksiyasi bo'lib, elektron bulutining 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

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

MAVZUGA OID IBORALARNING IZOHLI

o'rganadilar. Bu nazariyaga muvofiq, har qanday mikrozarra harakatini qandaydir davriy (takrorlanuvchi) jarayonga o'xshatish, u bilan bog'lash mumkin.

2.4. SHRYODINGER TENGLAMASI

Har qanday zarra harakatlanganda, 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.

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' lqin 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' lqin tabiatiga ega bo' lishi, ya 'ni dualistik tabiatda ekanligi tasdiqlangan.

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

$$\lambda = h \backslash m y \quad (2.3.)$$

bu yerda: λ - Plank doimiyisi,
 m – massa va
 y – tezlik.

SHu bilan De – Broyl kvant mexanikasining asosiy nazariyasiga asos soldi. Keyinchalik Shredinger, Geyzenberg va Dirak bu nazariyani yanada mukammal

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 molekulalari bilan erituvchi modda molekulalarining 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 gipoteza 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

holida yutilsa yoki chiqarilsa, uning manbai bo'lgan elektr magnet 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. 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

2.2. KVANT NAZARIYASI

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

Ma'lumotlar

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' lqini, 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, molekularning tuzilishi va kimyoviy bog' lanish tabiati fizikaviy kimyodagi eng muhim muammolardan birini tashkil etadi. Atomning murakkab strukturasi aniqlangandan so' ng, valentlik

tushunchasining maʼnosi ochilgandan keyin bu masalalarni yechish yuzasidagi ishlar ancha ilgari ketdi. XIX asrning boshlarida kimyoda elektroliz jarayonlarning oʻrganish natijasida valentlik kuchlarining elektr tabiati toʻgʻrisidagi tasavvurlar vujudga keldi. Katodda ajraladigan elementlar musbat zaryadga va musbat valentlikka, anodda ajraladigan elementlar esa manfiy zaryadga va manfiy valentlikka ega boʻlishi aniqlandi.

Masalalarni bunday qoʻyilishi organikaviy kimyoga toʻgʻri kelmasligi maʼlum boʻldi. Organikaviy birikmalar kimyosining asosi sifatida organik kimyoning asosiy elementlari, uglerod, kislorod, vodorod va boshqalarga xos doimiy valentlik tasavvurlari qoʻyiladi. Bu holatni taraqqiy etdirib, Rossiya olimi A.M. Butlerov XIX asrning 60 – yillarida organikaviy birikmalarning tuzilishi toʻgʻrisida oʻzining struktura nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga muvofiq har qanday turdagi molekula muayyan turdagi bogʻlanish orqali atomlardan tashkil topadi. Atomlarning fazoda turlicha joylashishi natijasida hosil boʻlgan molekular xossalari jihatidan bir – biridan farq qilishini aniqladi.

Har qaysi organikaviy birikma uchun atomlar turi,

soni va bir – biriga nisbatan joylashuvini tasvirlovchi yagona ratsional formulani keltirib chiqarishi mumkin. A.M. Butlerovning organikaviy birikmalarning tuzilish nazariyasi keyinchalik oʻz taraqqiyoti natijasida organikaviy kimyoning butun asosini tashkil etdi. Lekin organikaviy birikmalardagi kimyoviy bogʻlanish mohiyati faqat XX asrda tushuntirib berildi.

XIX asrning oxiriga kelib ikki turdagi kimyoviy bogʻlanish va ikki turdagi kimyoviy birikmalar mavjudligi aniqlandi. Birinchi turdagi molekulalarda atomlar har xil turdagi zaryadga ega boʻladi, boshqa turdagi birikmalarda esa zaryad boʻlmaydi. Birinchi turdagi birikmalarga **geteropolyar**, ikkinchi turdagilariga – **gomepolyar** birikmalar deyiladi.

Molekulalar tuzilishi toʻgʻrisida taʼlimot va kimyoviy bogʻlanish tabiati XX asrda oʻz taraqqiyotini davom ettirdi. Kimyoviy bogʻning vujudga kelishida bir atomdan ikkinchisiga elektron oʻtishi yoki atomlar orasida elektronlar siljib elektron juftlab hosil qilishi maʼlum boʻldi. Elektronlarning joy almashinuvi, u yoki bu kimyoviy bogʻning vujudga kelishi **elektronga moillik kattaligi** va atomlarning elektr manfiyligi nisbati bilan aniqlanadi.

$$\delta Q_{\text{qaytar}} > \delta Q_{\text{qaytmas}} \quad (\text{V. 6})$$

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

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

$$\text{yoki} \quad Tds > dQ \quad (\text{V.8})$$

bo' ladi.

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

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

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

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.

Gomogen sistema faqat bitta fazadan iborat bo' ladi (havo, sut va hokazo). Tashqi muhit bilan modda va energiya almashina olmaydigan va hajmi o' zgar olmaydigan sistema **izolyatsiyalangan** sistema deb qaraladi.

O' zgar mas hajmda boradigan jarayonlar **izoxorik** jarayon, o' zgar mas bosimdagisi **izobarik**, o' zgar mas haroratda boradiganlari **izotermik** jarayon deyiladi. Jarayon vaqtida sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashinmasa, bunday 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 funksiya, issiqlik va ish (A) noto' liq funksiyalardir.

Odatda bajarilgan ish va sarf qilingan issiqlik differensial holda beriladi:

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

bu yerda d – to' liq funksiyaning,

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

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

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

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

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 manбайдan olingan issiqlikning qaytar jarayonga nisbatan kamroq qismi ishga aylanganligidan, ya 'ni qaytar bo' lganidan,

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

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 jaroyon entropiyasining o' zgarishi jaroyonni tashkil etuvchi ayrim jaroyonlar entropiyalarining o' zgarishlari yig' indisiga teng.

Demak, issiqlik va ish noto' liq funksiyalardir, lekin ularning 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' lmiş 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

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 fanidir.

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

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:

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

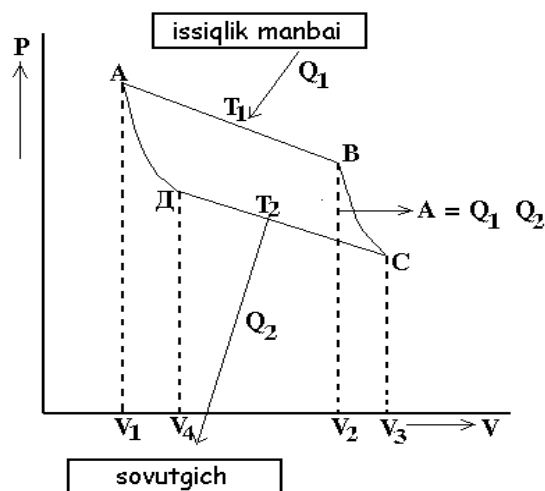
yoki $\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$ (V.1)

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

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

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

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' rta 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 – DK adiabatasi.

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 molekularning 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' lmagani 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' zgarimas hajmda boradigan jarayondir.

Izobarik jarayon–o' zgarimas bosimda boradigan jarayondir.

Izotermik jarayon–o' zgarimas 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 tarzida bir – biriga aylanadigan jarayonlarda energiyaning o' zgarishini ifodalaydi.

IV. TERMOKIMYO

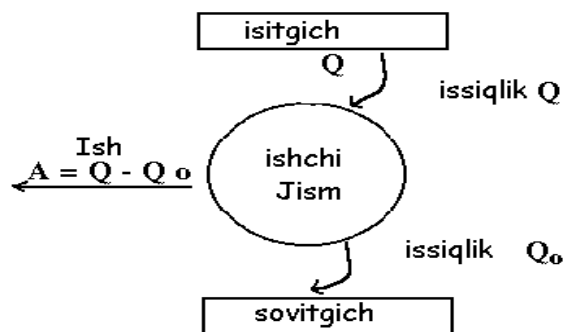
Ma 'ruza rejasi

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

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

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 manbadan o'z-o'zicha sovitgichga o'taveradi. Shunday qilib, issiqlik manбайдan olingan Q issiqlikning hammasi ishga aylanmaydi, uning bir qismi issiq holda 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

Termodinamikaning ikkinchi bosh qonuni 1824

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.

41. TURLI JARAYONLARDAGI ISSIQLIK EFFEKTлари

Turli jarayonlarda, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlikka reaksiyaning **issiqlik effekti** deyiladi. Issiqlik noto'liq funksiya 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

$$dQ_v = dU \text{ bo' ladi.} \quad (4.1.)$$

Demak, izoxorik jarayonlarda reaksiyaning issiqlik effekti ichki energiyaning o'zgarishiga teng. U –

to' liq funksiya bo' lganligidan, bu holda Q_v ham to' liq funksiyadir, ya 'ni izoxorik 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 harakterlaydi.

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.

qaytar va qaytmas borishi mumkin.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni bir necha xil postulatlar yordamida ta 'riflanadi. Bu postulatlar hammasi bir xil natijaga olib keladi. Xoxlagan postulatdan boshqa postulatlarini 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 jisimga o' z – o' zicha o' tadi.**

Issiqlik manbaining 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

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'lgan 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'zgarigan vaqtda sodir bo'ladi. Tashqi ta'sir o'zgaranda, 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

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

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

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nR\Delta T \quad (4.5)$$

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, $dH = dU$;

b) molekularning dissosilaniş reaksiyalarida: $PCl_5 = Cl_2 + PCl_3$, $N_2O_4 = 2NO_2$ kabi reaksiyalarda $\Delta n > 0$, demak, $dH > dU$.

b) $3H_2 + N_2 = 2NH_3$, $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, 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.

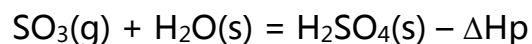
4.2. ISSIQLIK EFFEKTI TURLARI

Kimyoviy reaksiyalarda uch xil issiqlik effekti ifodasi mavjud:

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

Reaksiya issiqlik effekti

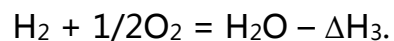
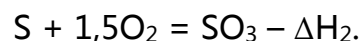
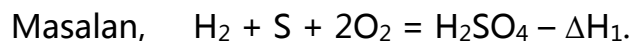
Reaksiya issiqlik effekti ΔH_p ishorasi bilan belgilanib ma'lum reaksiyada ajralgan (yo yutilgan) issiqlik miqdori bilan ifodalanadi, masalan,



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.**



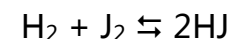
Bu yerda ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 – sulfat kislota, oltingugurt (VI) – oksid va H_2O ning hosil bo'lish issiqlik

mumkin. Jarayon termodinamikaviy qaytar bo'ladir.

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'z icha bo'ladigan tezlikda boradigan jarayon termodinamikaviy qaytmas bo'ladir.

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

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

effektidir.

Oddiy modda molekula (H_2 , O_2 , N_2 va hokazo) larining hosil bo'lish effekti nolga teng deb qabul qilingan. Oddiy modda standart sharoitda ($T = 293^{\circ}K$, $P = 1 \text{ atm}$) barqaror agregat holatda olinadi.

Yonish issiqligi

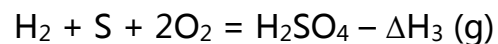
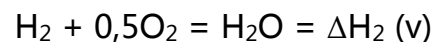
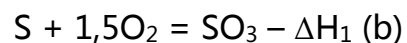
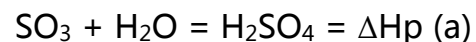
Yonish issiqligi ΔH_{yo} ishorasi bilan belgilanib, **1 mol modda to'la yonganda (yuqori oksidlar hosil qilish bilan) ajralgan issiqlikdir.** Masalan,



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:



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

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

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

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

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

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 jismga 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. 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 energitika 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 –

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:

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

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 temperaturasini 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 – turgʻun bosimda 1 mol modda temperaturasini bir gradusga isitish uchun talab qilingan issiq miqdori (j yoki $kall$).

Isitish jarayoni turgʻun hajmda olib borilganda, termodinamikaning birinchi qonuni asosiy tenglamasiga muvofiq:

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

Demak, sistemaga berilgan issiqlik faqatgina sistemaning ichki energiyasini oshirishga sarf boʻladi. Isitish turgʻun bosimda olib borilganda esa issiqlik sistemaning ichki energiyasini oshirishdan tashqari ish bajarishga ham sarf boʻladi. Shunga koʻra, $C_p > C_v$ boʻladi.

Qattiq va suyuq holdagi moddalarda, temperatura oʻzgarishi bilan ularning hajmi kam oʻzgaradi. Shunga koʻra, C_v, C_p oʻrtasidagi farq kam boʻladi.

Qattiq va suyuq holdagi moddalarda, temperatura oʻzgarishi bilan ularning hajmi kam oʻzgaradi. Shunga koʻra, C_v, C_p oʻrtasidagi farq kam boʻladi. Shunga koʻra, moddalarning bu holatlarida, taqribiy hisoblarda C_p, C_v – oʻrtasidagi farqni hisobga olmasa ham boʻladi. Lekin moddalarning gaz holatida bu farqni eʼtiborga olish kerak.

funksiyalar deb atalgan kattaliklar – **Gelmgols funksiyasi, Gibbs funksiyasi**, kimyoviy potensial qiymatlarining oʻzgarishidan foydalaniladi. Bu funksiyalarning oʻzgarishi kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini koʻrsatadi, yaʼni muvozanatning termodinamikaviy shartlarini aniqlab beradi. Shunga koʻra, termodinamikaning ikkinchi qonuni asosan, yuqorida nomlari keltirilgan funksiyalarning turli jarayonlardagi oʻzgarishini oʻrganadi. Shunga koʻra, termodinamikaviy jarayonlarning baʼzi xillari bilan quyida tanishtirilib oʻtiladi.

5.3 TERMODINAMIKAVIY JARAYONLAR

Termodinamikaviy jarayonlar bir necha sinfga boʻlinadi: oʻz – oʻzicha boruvchi, oʻz – oʻzicha bormaydigan, muvozanat va nomuvozanat, termodinamikaviy qaytar va qaytmas jarayonlar va hokazo.

5.3.1. Oʻz – oʻzicha boruvchi va oʻz – oʻzicha bormaydigan jarayonlar

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 yo'nalishni 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**

O'rtacha va chin issiqlik sig'imi

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

Modda T₁ dan T₂ 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, T₁ – T₂ chegarasida issiqlik sig'imi temperaturaga bog'liq bo'lsin, o'rtacha C, C_v, C_p qiymatga ega.

Sistemaning temperaturasini 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:

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

va $dQ = mCdT$; $dQ_v = nC_vdT$; $dQ_p = nC_pdT$,

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_v dT; \quad Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (4.8.)$$

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

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

bundan:

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

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

bu tenglamalar o'rtacha va chin issiqlik sig'implari 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'liga bog'liq emasligini 1836 yilda Rossiya

kam bo'ladi. Ikkinchi qonun reaksiyaning unumini oshirish usullari va buning uchun reaksiyani qanday sharoitda olib borish kerakligi nazariy 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**

5.1. QONUN TO' G' RISIDA UMUMIY

MA'LUMOT

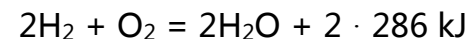
Termodinamikaning birinchi qonuniga muvofiq turli jarayonlarda energiyaning bir turi boshqa turga aylanishi, energiyaning saqlanish qonuni chegarasida ekvivalent qonuniga bo'ysungan holda sodir bo'ladi. Lekin birinchi qonundan foydalanib, ma'lum jarayonnig ayni sharoitda sodir bo'lish – bo'lmazligi va 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 zidlik qilmaydi. Agar reaksiya past bosimda va yuqori haroratda o'tkazilsa juda kam miqdorda NH_3 hosil bo'ladi, ya'ni reaksiyaning unumi juda

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.

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:

$$Q = Q_{CO_2} + Q_{H_2O} - Q_{CH_4} = 891 \text{ kJ}$$

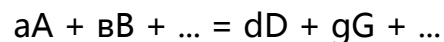
demak, Gess qonuniga ko'ra, reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi bilan dastlabki mahsulotlarning

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 $\Delta H = \varphi(T^0)$. Bu qonun shu o'zgarishni miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Masalan, o'zgarish bosimda quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin:



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

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

(4.11.)

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

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 Gelmgols energiyalari.

5.9. Qaytmas jarayonlar termodinamikasi.

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.

effektining jarayon bosib o' tgan yo' liga 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

$$\frac{d\Delta H}{dT} = (d \frac{\Delta HD}{dT} + g \frac{d\Delta HG}{dT}) - (a \frac{d\Delta H}{dT} + e \frac{d\Delta H_6}{dT}).$$

Ma 'lumki:

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

Demak:

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

Bu yerda ΔC_p – mahsulotlar issiqlik sig' imining 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?
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 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

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 bilan 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.

Izolirlangan sistema atrofidan energiya olmaydi va bermaydi, 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:

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

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

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

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

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

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**

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (7.21)$$

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?
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.

qonuni bunday muvozanatlarga tatbiq etish uchun qattiq modda (suyuq modda) va gazlardan iborat sistemalarda qattiq moddalar bug'ining konsentratsiyasini ma'lum bir haroratda o'zgarishsiz katta 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' 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'liqlidir. 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:

potentsial yoki erkin energiya, Gibbs energiyasi – **izobarik potentsial** yoki termodinamik potentsial deb, yuritiladi. Hozir ham «Izotermik potentsial» atamasi ishlatilib turiladi. Gelmgols va Gibbs energiyalari holat funksiyasi, ya'ni to'liq funktsiya bo'lganligidan Gelmgols funksiyasi, Gibbs funksiyasi 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 funksiyasi, izotermik – izobarik jarayonlarda Gibbs funksiyasi qo'llaniladi. Gelmgol energiyasi 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 qiymatining 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.

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

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

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

$\Delta = U - TS$ 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' nali shda boradi. Gelmgols funksiyasining qiymati minimumga yetganda, muvozanat qaror topadi. Demak, muvozanat

o' zgarmas haroratda va reaksiya olib borilayotgan berk idishda bosim o' zgarishi uchun molekullarning umumiy soni kimyoviy reaksiya natijasida o' zgarishi lozim.

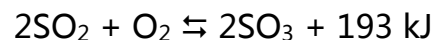
Bosim oshirilganda kimyoviy muvozanat gazning oz sondagi molekullari hosil bo' ladigan reaksiya tomonga suriladi; bosim pasaytirilganda esa ko' p sondagi molekullar hosil bo' ladigan reaksiya tomonga siljiydi.

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 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

reaksiyaning borishiga yordam beradi.

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,

shartining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

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

Turg'un temperatura va turg'un bosimda boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartini Gibbs funktsiyasi (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

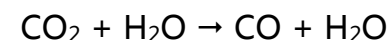
Qaytar jarayonlarga mansub matematikaviy ifodalarda tenglik belgisi (=), qaytmas jarayonlarda notenglik belgisi (> <) mavjud. Shunga ko'ra, ikkinchi qonunning termodinamikaviy parametrlarini qaytmas jarayonlarni hisoblashda qo'llab bo'lmaydi. Bu imkoniyatni qaytmas (nostatsionar) jarayonlar termodinamikasi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

Klassik termodinamika, uning I va II qonunlari, asosan, qaytar yoki muvozanat holatdagi jarayonlarni

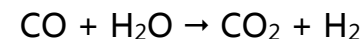
o'rganish bilan shug'ullanadi. Lekin tabiatda ko'pchilik jarayonlar ba'zan ochiq sistemalar deb ham ataladi. Muvozanat (qaytar) jarayonlarning borish tezligi cheksiz kichik bo'lganligidan, klassik termodinamikada jarayonning borishiga vaqtning ta'siri tekshirilgan emas. Nomuvozanat sistemalardagi jarayon 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'lmisligi (gradientning 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 konsentratsiyasi har xil bo'lsa, ya'ni konsentratsiya gradienti mavjud bo'lsa, modda bir joydan ikkinchi joyga kela boshlaydi – diffuziyaviy oqim vujudga keladi.

tenglama bilan ifodalanadigan sistema berilgan bo'lsa, bu sistemaga qo'shimcha CO₂ berilsa, sistema CO₂ ning konsentratsiyasini kamaytirishga intiladi, ya'ni kimyoviy muvozanat:



reaksiya tomonga siljiydi. Aksincha, agar CO₂ ning miqdori kamaytirilsa, sistema uni ko'paytirishga intiladi, ya'ni kimyoviy muvozanat:



reaksiya tomonga siljiydi.

7.5.2. Kimyoviy muvozanatga haroratning

ta'siri

Le – Chatelier tamoyiliga 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

kerak.

7.5. KIMYOVIY MUVOZANATNING SILJISHI.

LE – SHATELE TAMOILI

Kimyoviy reaksiyalar muvozanatiga moddalar konsentratsiyasi, bosim va haroratning taʼsiri, 1884 yilda taʼriflangan Le – Shatele tamoiliga boʻysunadi. Bu tamoil quyidagicha taʼriflanadi: **Kimyoviy muvozanat holatidagi sistemaga tashqaridan taʼsir etilib, uning biror sharoiti oʻzgartirilsa, sistemada oʻsha tashqi taʼsirni kamaytirishga intiladigan jarayon kuchayadi.**

7.5.1. Kimyoviy muvozanatga konsentratsiya oʻzgarishning taʼsiri

Le – Shatele tamoiliga koʻra, kimyoviy muvozanatdagi sistemada moddalardan birining konsentratsiyasi oshirilsa, sistemada mumkin boʻlgan reaksiyalardan shunday reaksiya kuchayadiki, natijada konsentratsiyasi oshirilgan modda sarf boʻladi. Masalan:



Potentsiallar gradienti borligi natijasida termoelektr oqimi hosil boʻladi va hokazo. Oqimlarning paydo boʻlishiga temperaturalar farqi – gradienti, konsentratsiyalar farqi, potentsiallar farqi, kimyoviy moyilliklar farqi singari omillar sabab boʻlishi mumkin. Ular qaytmas jarayonlarda **kuch (yoki termodinamikaviy kuch)** deb ataladi. Bu kuchlar taʼsirida 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 koʻp sondagi zarrachalarning xossalari bogʻliq ravishda oʻzgaradi. Masalan, gazlardan iborat sistemaning temperaturasi molekullarning kinetik energiyasiga, binobarin ularning harakat tezligiga bogʻliq. Lekin ayrim molekullarning tezligi juda katta, baʼzilarning tezligi esa, aksincha, juda kichik bulishi mumkin. Lekin kuzatilgan temperatura koʻp sondagi molekullarning oʻrtacha tezligi bilan oʻlchanadi. Agar molekullarning soni kam boʻlsa, bunda oʻrtacha tezlik oʻz maʼnosini yoʻqotadi.

SHuningdek, gazlar bosimi ham juda ko'p sonidagi molekullarning idish devoriga urilishi impulsi bilan o'zgarib boradi. Bunda uchta koordinata o'zgarishi bo'yicha harakatlanuvchi molekullarning soni teng, ya'ni har qaysi yo'nalishda umumiy molekullarning 1/3 qismi harakatlanadi deb faraz qilinadi. Kam sonidagi molekulaga bu to'g'ri kelmasligi mumkin. Agar sistema 3 molekuladan iborat bo'lsa, shu molekullarning (uchchalasining) bir tomonga harakatlanish ehtimolligi ancha katta, lekin bir million molekula bo'lsa, hamma molekullarning 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 sonidagi 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 molekullarining idish hajmining bir chekkasida to'planib turish ehtimolligi kam hodisa, lekin butun idish hajmiga bir

umumlashtirilsa, izoxora – izobara tenglamasi

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

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, T oshishi 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:

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

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

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

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:

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

yoki $Q_p = \Delta H$ bo'lganligidan

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

kelib chiqadi.

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

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

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

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

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 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

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 tenglamasi (7.10) ni temperatura bo' yicha differensiallansa:

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

(7.13)

ga ega bo' linadi:

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

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

(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 ΔF yoki ΔG kamayadigan yo'nalishda boradi va ular minimal qiymatga ega bo'lganida muvozanat qaror topadi. Reaksiyaning izoterma tenglamasi har qanday reaksiya uchun ΔF 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

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 funksiyalari – kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini ko'rsatuvchi funksiyalardir, 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 aylinish jarayoni Klazius postulati asosida amalga oshadi.

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

$$\Delta G = \sum \mu_{i,ni} = (d_{MD} + g_{MG}) - (aM_a + e_{MB}) \quad (7.8.)$$

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

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

$\sum_{MO,i} = -RT \ln K_p$ 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 funksiyasining o' zgarishi:

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

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 moddalar reaksiyaga kirishsa

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

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

VI. TERMODINAMIKANING UCHINCHI QONUNI

Ma'lumotlar rejasini

- 6.1. Umumiy ma'lumot.
- 6.2. Nernst – Plank postulatlarini.
- 6.3. Entropiyaning mutlaq qiymatini.
- 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 funksiyalarning [entalpiya (H), entropiya (S), Gibbs funksiyasi (G), ichki energiya (U) va Gelmgols funksiyasi (Φ)] mutlaq qiymatini bilish kerak bo'ladi. Bu qonunlardan foydalanib termodinamikaviy funksiyalarining mutlaq qiymatini hisoblab topish mumkin emas. Termodinamikaning uchinchi qonuni (va postulatlarini) dan foydalanib termodinamikaviy funksiyalarning mutlaq qiymatlarini topish mumkin bo'ladi. Masalan, entalpiya (H) va entropiya (S) funksiyalarning mutlaq qiymatini quyidagicha tasavvur qilish mumkin.

$$H = H_0 - H_x \quad S = S_0 + S_x \quad (6.1.)$$

Bu yerda H, S – mutloq qiymatlar

H_0, S_0 – mutlaq nol temperatura $T = 0$ dagi qiymat,

H_x, S_x – ma'lum temperaturadagi qiymat bilan mutlaq noldagi qiymatning farqi.

Bu tenglamalardan:

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 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.

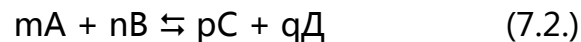
$$\frac{K_1}{K_2} = K_C \quad \text{yoki} \quad K_C = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad (7.7.)$$

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

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

$$G = (H_0 + H_X) - T(S_0 + S_X) \quad (6.2.)$$

Yoki H_0 , S_0 temperaturaga bog'liq bo'lgan kattalik

$$dG = dH_X - TdS_X - (S_0 + S_X)dT \quad (6.3.)$$

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:

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

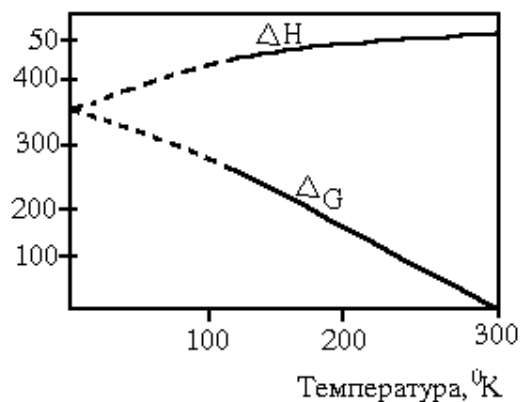
$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT; \quad U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT; \quad H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (6.4.)$$

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 qonunlaidan 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.

$$Q = - \Delta H$$

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.

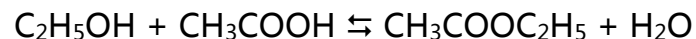
Kimyoviy muvozanat ta 'limoti massalar ta 'siri qonuniga asoslangan. Bu qonunni A.K. Guldberg va P. Vaage (1867) quyidagicha ta 'riflangan: **kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi ko' paytmasiga to' g' ri proporsionaldir.**

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

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

7.1. MASSALAR TA 'SIRI QONUNI

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

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 postulatlarida 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 nolga ΔH va ΔG o'zgarish chiziqlari bitta urinmaga ega bo'ladi va bu urinma T o'qiga parallel bo'ladi (bu Nernst postulati).

Bu nazariyaning matematikaviy ifodasi quyidagicha

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} \quad (6.6.)$$

T → 0 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:

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

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

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

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

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**

VII. KIMYOVIY MUVOZANAT

Maruza rejasi

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, sovunlanish reaksiyasi, massalar ta 'siri qonuni, muvozanat konstantasi, Vant – Goff izotermasi, Le – Shatele printsipti, kimyoviy muvozanatga konsentratsiya o' zgarishining ta 'siri, kimyoviy muvozanatga haroratning ta 'siri, kimyoviy muvozanatga bosimning ta 'siri.

Adabiyotlar: 1, 3, 4, 5.

va ΔG ning qiymatlari bir – biriga yaqinlashib boradi va mutlaq nolga ΔH va ΔG o'zgarish chiziqlari bitta urinmaga ega bo' ladi va bu urinma T o' qiga parallel bo' ladi.

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

Entropiyaning mutlaq qiymati – moddalarning har qanday holat va temperaturadagi entropiyasining mutlaq qiymati ma'lum bo'lsa, termodinamikaning tegishli tenglamalaridan foydalanib Gelmgoles va Gibbs funksiyasi qiymatlarini hisoblash mumkin.

Termodinamikaning o' chinch qonuni postulati – har qanday moddani mutlaq nolga sovuq mumkin emas, ya'ni mutlaq nolga temperaturaga eritish mumkin emas.

kattadir» (Plank postulati).

«Boshqa holatlar» to' g' ri topmagan kristall, shishasimon holat, suyuq, gaz holatdagi eritma va aralashmalardir. Bu holatlardagi moddalarning mutlaq nolga entropiyasi nolga kattadir.

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' tganidagi 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 Gelmgoles va Gibbs funksiyasi (G) qiymatlarini hisoblash mumkin.

6.4. MUTLAQ NOLga 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?
3. Qaysi nazariya termodinamikaning uchinchi qonuni deb ham ataladi?

4. Qanday postulatga Nernst postulati deyiladi?
5. Nimaga asoslanib 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 Gelmgo (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

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, refraksion usul, polyarometrik usul, spektral usul, lyuminissent usul.

Adabiyotlar: 1, 3, 4, 5.

10.1. UCH KOMPONENTLI SISTEMALARNING GRAFIK TASVIR IUSULI

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

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 konsentratsiyalari ko'paytmasini reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasi 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 tamoiiliga muvofiq, kimyoviy muvozanatdagi sistemada moddalardan birining konsentratsiyasi oshirilsa, sistemada mumkin bo'lgan reaksiyalardan shunday reaksiya kuchayadiki, natijada konsentratsiyasi

oʻshirilgan modda sarf boʻladi.

Kimyoviy muvozanatga haroratning taʼsiri – Le – Shatele prinsipiga muvofiq, kimyoviy muvozanatdagi sistemaning harorati oʻshirilganda, kimyoviy muvozanat harorat pasayadigan, yaʼni issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiya tomonga siljiydi, aksincha, haroratning pasaytirilishi, kimyoviy muvozanatni issiqlik ajralib chiqadigan reaksiya tomonga siljitadi.

Kimyoviy muvozanatga bosimning taʼsiri – Le – Shatele prinsipiga muvofiq, agar muvozanat holatdagi sistemaning bosimi oʻshirilsa, kimyoviy muvozanat bosimni pasaytiradigan reaksiya tomonga siljiydi, aksincha, bosim pasaytirilsa, muvozanat bosimni oʻshiruvchi reaksiya tomonga suriladi. Faqat gaz modda ishtirok etadigan muvozanat sistemalarda bosim oʻzgarishi bilan kimyoviy muvozanat oʻzgaradi.

VIII. ERITMALAR. NOELEKTROLIT ERITMALAR

Maruza rejası

- 8.1. Suyultirilgan noelektrolit eritmalar.
- 8.2. Eritmalarning sinflanishi.
- 8.3. Termodinamik faollik.

Sistemaning erkinlik darajasi maʼlum bir sistemaning termodinamikaviy holatini toʻla harakterlash uchun yetarli boʻlgan mustaqil oʻzgaruvchilar sonidir.

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

Monovariantli sistema – erkinlik darajasi 1 ga teng boʻlgan sistemadir.

Bivariantli sistema – erkinlik darajasi 2 ga teng boʻlgan sistemadir.

Invariantli sistema – erkinlik darajasi 0 ga teng boʻlgan 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. Maʼlum chegaragacha aralashadigan uch komponentli sistemalar.
- 10.4. Fizik – kimyoviy analiz usuli.

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.

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, krioskopiyaviy va ebulioskopiyaviy konstantalar, Genri qonuni, Raul qonuni.

Adabiyotlar: 1, 3, 5.

8.1. SUYULTIRILGAN NOELEKTROLIT ERITMALAR

Eritmada erigan modda molekulari bilan erituvchi molekulari 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 molekularining 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 eritmalarda o'rganiladigan va eritmalarga doir ko'p qonunlar ham suyultirilgan eritmalar uchun keltirib chiqarilgan. Suyultirilgan eritmalarda erigan modda zarrachalari orasida eruvchining juda ko'p molekulari bo'lganligidan bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir shu qadar kuchsizki, u eritmaning xossalariga deyarli ta'sir etmaydi. Suyultirilgan eritmalarning xossalari erigan modda zarrachalarining tarkibiga va ularning o'lchamiga bog'liq bo'lmaydi, shu jihatdan suyultirilgan eritmalar gazlarga o'xshaydi. Bunday eritmalarning xossalari hajm birligidagi zarrachalar soniga, ya'ni konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, xolos.

8.2. ERITMALARNING SINFLARI

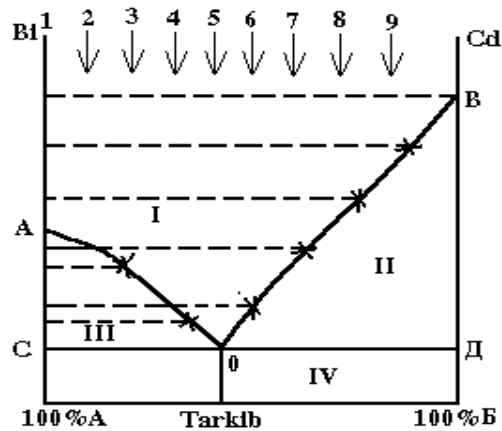
teng. Erkinlik darajasi topiladi:

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

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 dagrammasini tushuntiring.
10. Klauzius – Klapeyron tenglamasi qanday bo'ladi?
11. Ikki komponentli sistemaning holat



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:

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

Demak, sistemani erkinlik darajasi 2 ga teng, ya 'ni AO va BO chiziqlaridan yuqorida yotuvchi sohada haroratni ham, tarkibni ham ixtiyoriy o' zgartirish mumkin, bu vaqtda fazalar soni o' zgar olmay qoladi. Sistema ikki variantlidir.

AO va BO chiziqlari bo' ylab vismut va kadmiy kristallari ajralib chiqadi; bu yerda fazalar soni 2 ga

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' zgar olmaydigan, ideal gazlar aralashganda entropiyaning o' zgarishi sodir bo' lgan o' zgarishga $\Delta S = \Delta S_{\text{ideal}}$ 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

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

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

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

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 xossalari moddalardan tashkil topgan eritmalar ideal eritmalariga 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' lmagani har qanday cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonuniga bo' yso' nadi, erigan modda esa bo' y so' nmaydi. Demak, cheksiz suyultirilgan eritmalar erituvchiga nisbatan, ideal eritmalarining hamma tenglamalarini qo' llash mumkin.

8.2.3. Real eritmalar

Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalar termodinamikasiga bo' ysunmaydigan eritmalar real eritmalar jumlasiga kiradi. Real eritmalarining xossalari eritma konsentratsiyasidan tashqari eritmaning komponentlari orasidagi o' zaro ta 'sirga ham bog' liq. Lyuisning real eritmalar nazariyasida eritmaning xossalari bilan eritma konsentratsiyasi

suyuq qotishmalarga to' g' ri keladi. CD chizig' idan pastdagi soha vismut va kadmiyning qattiq qotishmalariga to' g' ri keladi, chunki 146⁰ dan past haroratda har qanday qotishma ham qotib qoladi. BO_D 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.

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 0 nuqta evtektikani ifodalaydi. Diagrammani yuqori qismdagi AOB chizig' i ustida yotuvchi soha (I) har xil tarkibli

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' rfiga 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 $a = c_v$ – 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 eritmalariga to' g' ri kelishi uchun, ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalariga 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.

Birinchi 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 $v = 1$ va $a_1 = 1$; $a_2 = 1$. 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 birinchi 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

Kritik haroratdan bug' uchun $PV_2 = RT$ formulani tatbiq etib, undan V_2 ni topiladi: $V_2 = \frac{RT}{P}$ endi Klauzius – Klapeyron 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:

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

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

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'zgariganda bosim qaysi tomonga o'zgarishini bilish mumkin.

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

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

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 molekulari bir – biriga ta' sir etishi tufayli, suyuqlikning bug' lanishi qiyinlashadi. Shuning uchun vaqt birligida eritma sirtidan ajralib chiqadigan suv molekularining soni toza suv sirtidan ajralib chiqadigan suv molekularining 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 eritmalari uchun quyidagi qonunni kashf etdi: erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi to' yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng:

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.

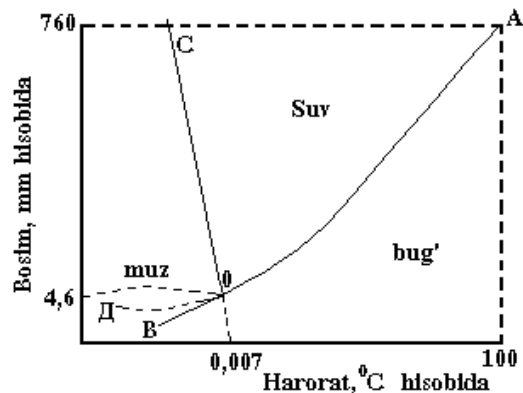
OC chizig' i bosim o' zgarishi bilan muzning erish harorati o' zgarishini ko' rsatadi. Bu chiziqda bosim BOA chizig' idagi bosimlarga qaraganda ortiq bo' lgani uchun unga to' g' ri keladigan sharoitda bug' bo' lishi mumkin emas.

Punktir bilan chizilgan OD chizig' i OA chizig' ining davomi bo' lib, o' ta sovitilgan 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:

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



9.1. – rasm. Suv holatlarining diagrammasi.

Bu diagrammada OA chizig' i suv bug' i bosimining 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 muvjud 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

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

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 QATT IQ 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 proporsional 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 / 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 / erituvchida t° da va P bosimda eriy oladigan

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° 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 asoslanib grafik tuzish mumkin.

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

yuborish mumkin bo'lganidek, bosimni oshirib, bug'ni ham suvga aylantira olamiz.

Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi tubandagicha yoziladi:

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

Agar fazalar soni 3 ga teng bo'lsa $F = 0$

Agar fazalar soni 2 ga teng bo'lsa $F = 1$

Agar fazalar soni 1 ga teng bo'lsa $F = 2$ bo'ladi.

Demak, bir komponentli sistemalarda erkinlik darajasi ikkidan 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.

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'zgaradi. 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 L_e – Shatele printsipligina 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) 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 o'ziga bo'lmaydi, bir suyuqlik ikkinchi suyuqlikda o'ziga bo'lmaydi, bir suyuqlik ikkinchi suyuqlikda o'ziga bo'lmaydi, bir suyuqlik ikkinchi suyuqlikda o'ziga bo'lmaydi. 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. O'ziga 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 o'zgarishi kuzatiladi. Harorat 167^o ga yetganda ikkala qavatning tarkibi bir – biriga deyarli baravarlashadi. Bunda, kritik erish harorati amalga oshadi. Kritik haroratdan yuqori haroratda anilin bilan suv istalgan nisbatda aralasha oladi. Kritik haroratdan past haroratda esa ma'lum chegaradagina aralashadi.

Suyuqliklarning kritik erish haroratidan foydalanib,

qoldiqqa 2ni qo'shish kerak. Bosim kam ta'sir etadigan kodensatlanagan, ya'ni qattiq va suyuq fazadan iborat sistema uchun faza qoidasi

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

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

uchinchisi $PV = RT$ 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,

amalda moddalarni tahlil qilish mumkin.

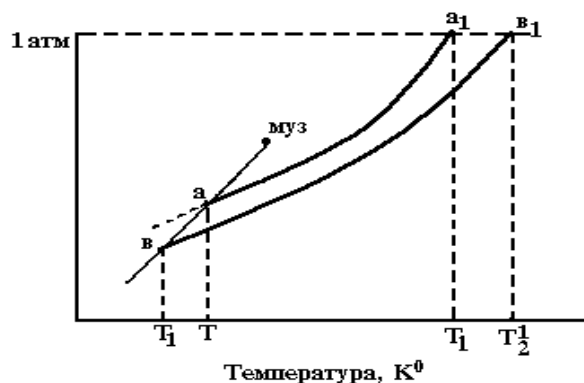
8.6. EKSTRAKTSIYA. ERITMALARNING QAYNASH TEMPERATURASINING KO'TARILISHI VA MUZLASH TEMPERATURASINING PASAYISHI

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, partial ekstraksiya yo'li bilan olib boriladi.

Sanoatda ekstraksiya qarshi oqim prinsipi bilan amalga oshiriladi. Ekstraksiya qilinayotgan suyuqlik kolonnada pastdan yuqoriga berilsa, ekstragent yuqoridan pastga tomon beriladi. Hamma qavatlarida ekstraksiya qilinuvchi eritma va ekstragent o'rtasida muvozanat qaror topadi. Kolonnaning yuqori qismida toza ekstragent ekstraksiya qilinuvchi eritma bilan uchrashib, undan ekstraksiya 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

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

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

bug' bosimi T temperaturada, eritmaning bug' bosimi esa T_1 temperaturada muzning bug' bosimiga tenglashadi. Demak, T suvning va T_1 eritmaning muzlash temperaturasi. Diagrammada ko'rsatilishicha, T_1 hamma 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 temperaturasining pasayishi, deb ataladi.

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

Eritma muzlash temperaturasining pasayishi va qaynash temperaturasining 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 temperaturasining pasayishi (yoki qaynash temperaturasining ko'tarilishi), E kattalik muzlash temperaturasining molyar pasayishi (yoki qaynash temperaturasining molyar ko'tarilishi), yoxud **krioskopik konstanta (ebulioskopik konstanta)** deyiladi. Turli erituvchilarning qanday bo'lsin biror erituvchidagi bir molyar eritmasida erigan moddalarning molekular soni bir xil bo'ladi, demak, Raul qonuniga muvofiq bug' bosimining 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. Syultirilgan eritmalarning xossalari nimalarga

sistemashtiruvchi tamoil deb qarash lozim.

Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajraladigan va termodinamikaviy xossalari 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 olish lozim.

Har bir sistema bir yoki bir necha moddadan

darajasi.

9.2. Fazalar qoidasi.

9.3. Bir komponentli sistemalar.

9.4. Klazius – 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

bog'liq bo'ladi?

3. Eritmalar qanday sinflarga bo'linadi? Bunday bo'linish nimalarga asoslangan?

4. Qanday eritmalar ideal eritmalar deyiladi?

5. Cheksiz suyultirilgan eritmalar qanday bo'ladi?

6. Qanday eritmalar 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 qayerlarda qo'llaniladi?

12. Eritmalar 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 molekullari bo'lganligidan bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir juda kuchsiz

bo' lib, u eritmaning xossalari deyarli ta'sir etmaydi, shu jihatdan suyultirilgan eritmalar gazlarga o'xshaydi. Bunday eritmalar 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 nisbatdagi tarkibiy qismlardan hosil bo'ladigan, issiqlik effekti ajralmaydigan, hajmi o'zgarmaydigan eritmalar.

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'ysonadi, erigan modda esa bo'ysonmaydi.

Real eritmalar – ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalar termodinamikasiga bo'ysonmaydigan 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^0 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 rejası

9.1. Faza, komponent va sistemaning erkinlik

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:

$$J = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33 \text{ bo' ladi.}$$

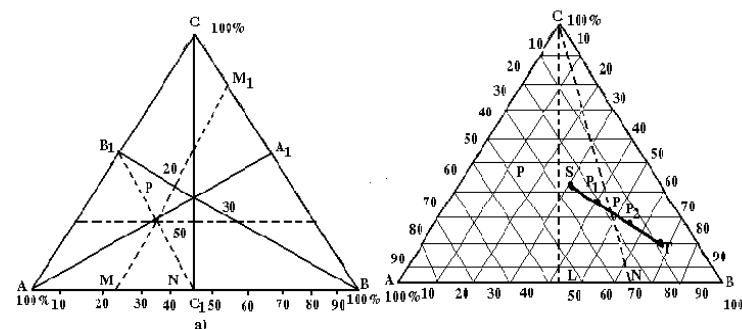
Eritmaning ion kuchi aktivligiga ta'sir qiladi.

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 eritmalarda, ulardagi ionlarning xilidan qat'iy nazar, bir xil qiymatga ega bo'ladi.

NAZORAT SAVOLLARI

1. Elektrolitlarning dissotsilanish muvozanatining

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 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, A_1 nuqtada (CB - chizig'ida) A modda, B nuqtada B_1

modda, C_1 nuqtada C modda nolga teng. A moddaning miqdori uning qarshisidagi tomondan boshlab hisoblanadi. Xuddi shunday B, C moddalarning miqdori ham shu xilda o'zgaradi. Masalan, $C_1 B_1$ chizig'ining hamma nuqtalarida A 50%, MM_1 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 nolga teng, CN va C_1 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

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. Shuning uchun elektrolit eritmalarda, ayniqsa kuchli elektrolitlarda aktivlik o'rniga konsentratsiyadan foydalanish bir oz xatolikka olib keladi, faqat ularning cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun konsentratsiya ifodasini qo'llash mumkin.

Hozirgi vaqtda ayrim ionlarning aktivligini aniq o'lchaydigan usul yo'q odatda elektrolitning

12.5. KUHLI ELEKTROLITLAR

Kuchli elektrolit eritmalarida dissotsilanmagan molekular bo' lmaydi.

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

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

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

asosan ikki usulda, ya 'ni Gibbs va Rozebum usullari yordamida topiladi.

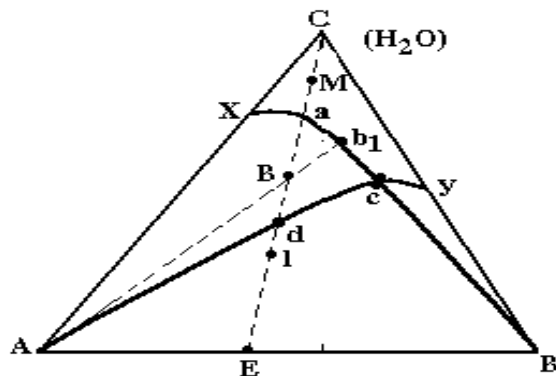
Gibbs usuli. Sistema tarkibida A – 50%, B – 20% va C – 30% bo' lsa, bu tarkibni ko' rsatuvchi figurativ nuqta quyidagicha topiladi. AA₁ chizig' ida 50% A ko' rsatgan nuqtadan CB chizig' iga parallel chiziq o' tkaziladi, bu chiziq bo' ylab A – 50% bo' ladi, BB₁ chizig' idan B – 20% ni ko' rsatgan nuqtadan 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 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'shiloq tuzlar, kompleks birikmalar va qattiq eritmalar hosil qilmasa, unda uchburchakning uchlarida moddalar 100% toza X nuqta A ning suvdagi to'yingan eritmasi konsentratsiyasini, U nuqta esa B ning to'yingan

suyultirilgan (1 kg – ekv yoki g – ekv) erigan modda tutgan eritma hajmi m^3 (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.

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 sm²) 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:

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

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

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

V – kotsentratsiyaga teskari miqdor – eritmaning

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

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 aralastirilsa, 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

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

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'paya boradi. Ma'lum konsentratsiyadan so'ng esa, kamaya boshlaydi.

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

- 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'tzgarishi bilan solishtirma elektr

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'pchilik, 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.

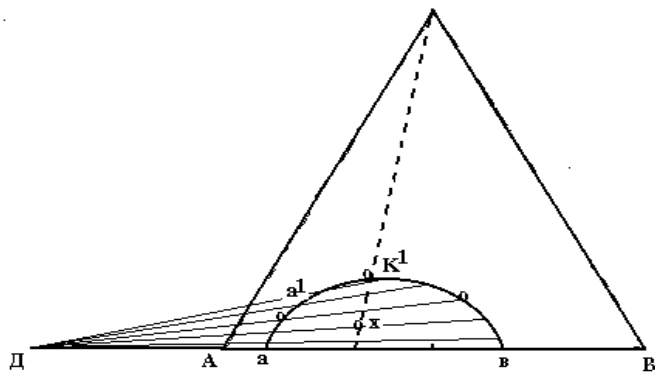
Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini, ularning elektr oqimini o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi orqali ifodalash mumkin. Ma'lumki, o'tkazgichda kuzatilgan qarshilik (R)

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 qatlamdan 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 (D) 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 D nuqtani olish mumkin. So' ng bu nuqtadan istalgan konnoda chizig' ini kesishguncha davom ettirib, yondosh fazalar tarkibini aniqlash mumkin.



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

konsentratsiya o' rninga termodinamikaviy aktivlik ifodasini qo' yish kerak, cheksiz suyultirilgan eritmalar uchungina kosentratsiya 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, $K_e = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ 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 kosentratsiyasining 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 reatsiya muhitini ifodalovchi pH – ning qiymati ham o' zgaradi.

pH juda muhim fizikaviy – kimyoviy kattalikdir.

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 $[H^+] = [OH^-]$

$$= \text{const}, \alpha_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-9}, C_{H_2O} = \frac{1000}{18} = 55,56$$

$[H^+] [OH^-] = K_b, [H^+] = [OH^-] = \alpha, C_{H_2O} = 18 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ g} - \text{oion}, K_b = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}$
 $[H^+]$ 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

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

v) polarimetrik 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.

konstanta ifodasiga qo'yilsa:

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

12.2. SUVNING DISSOTSILANISHI

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



Suvdagi eritmalarda H^+ ioni doimo gidratlangan holda $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ 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.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{yoki } K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ bo'ladi} \quad (12.4.)$$

Suv juda kam dissotsilanadi, suvning dissotsilanish darajasi 293⁰K (25⁰C) da $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ ga teng. Dissotsilanish natijasida suvning konsentratsiyasi amalda uncha o'zgarmaydi. Shunga ko'ra $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ni

reaktsiya 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 molekular konsentratsiyasi $[AB] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C$ bo'ladi. Bu qiymatlar muvozanat

Bular orasida eng ko'p qo'llaniladigani spektrfotometrik 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'liq uzunligi bilan o'zgarishi tekshiriladi va nurning qaysi to'liq uzunligida eng ko'p yutilishi aniqlanadi. So'ng tajribalar shu to'liq uzunligida olib boriladi.

Spektrfotometrik 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 qaealarda 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

XII. KUCHSIZ VA KUCHLI ELEKTROLITLAR

Maruza rejasi

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.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Dissotsilanish konstantasi, oksioniy 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, molekullardan hosil bo'lgan ionlar o'zaro uchrashuvi natijasida qaytadan molekullar hosil qilishi mumkin. Shuning uchun, masalan, binar AB elektrolitning dissotsilanish muvozanatining konstantasi quyidagicha bo'ladi, $AB \rightleftharpoons A^+ + B^+$

vaqtda qarama – qarshi zaryadli ionlarga ajraladi.

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

Kuchsiz elektrolitlar – suyultirilgan eritmalarda 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 molekular bo'lmaydi.

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

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 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 rejası

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.

Tayanch iboralar va tushunchalar

Elektrolitlar, noelektrolitlar, Genri qonuni, Vant – Goff qonuni, izotopik koeffitsien, elektrolitik dissotsilanish nazariyasi, dissotsilanish darajasi, kuchsiz

glitserin, spirt, mochevina misol bo' la oladi.

Genri qonuni – bu qonunga muvofiq o'zgarimas 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 eritmalarining 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.

Elektrolitik dissotsilanish – molekullarning ionlarga (parchalanishidir) ajralishidir.

Elektrolitik dissotsiatsiya nazariya – bu nazariyaga muvofiq kislota, asos va tuzlar suvda erigan

qonunlariga

qanday tatbiq etiladi?

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,

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 oqiini 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 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.

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

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,

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;

$$B = \frac{\text{ishqorning qo' shilgan miqdori}}{pH_1 - pH_0}$$

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



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



Natijada, kislotaning dissotsilanmagan molekulari soni ortib ketadi, eritmaning ishqorga qarshilik ko' rsatishi ham kuchayadi: $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$

Anionlar konsentratsiyasining ortishi bilan eritma vodorod ionlarining ko' payishiga tobora kuchli qarshilik ko' rsatadi; $H^+ + A^- \rightarrow HA$

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,

tenglamaga **i** koeffitsientini kiritish kerak:

$$P = iCRT$$

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

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

P – tajribada topiladi, **P₀** nazariy esa Vant – Goff formulasi **P = CRT** ga muvofiq hisoblab topiladi.

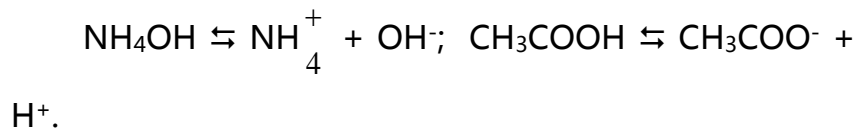
i ning qiymati konsentratsiyaning kamayishi bilan ko' payib boradi. Masalan, **i** ning qiymati NaCl kabi tuzlar eritmalarida 2 ga, natriy sulfat Na₂SO₄ eritmasida 3 ga, K₃ [Fe(CN)₆] ning eritmasida 4 ga (ya 'ni elektrolitlarning molekularidagi ionlar soniga) yaqinlashadi.

11.3. ELEKTROLITIK DISSOTSILANISH NAZARIYASI

1887 yilda shved olimi Svante Arrenius eritmalarning elektr o' tkazuvchanliklarini o' lchab, elektrolitik dissotsilanish nazariyasini taklif qildi. Bu nazariyaga muvofiq kislota, asos va tuzlar suvda erigan vaqtda qarama – qarshi zaryadli ionlarga ajraladi. Arreniusdan ilgari, Klauzius, Grotgus, Faradey, Gittorf

va boshqa olimlar ham molekular ionlarga ajraladi, degan fikrni aytganlar. Ularning fikricha faqat eritmadan elektr oqimi o'tgan vaqtdagina molekular ionlarga ajraladi, elektr oqimi o'tish to'xtadi deguncha ionlar yana bir – biri bilan birikadi.

Arreniusning fikricha, molekularlarning ionlarga ajralish jarayoni uchun elektr oqimining hech qanday ahamiyati yo'q; elektrolitlar suvda erigandayoq ularning molekulari 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 i ga ko'paytirilgan qiymatga baravar) bo'ladi. Elektrolit molekularining 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.

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 eritmalari 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 buferlik 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.

Kislotaning dissotsilanishi;

esa Cl^- ionga qaratadi. Suv molekullari 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 molekullari 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 molekullar 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 elektrolitlarning tajribada topilgan dissotsilanish darajasi va Arrenius nazariyasi asosida va yana to‘la dissotsilanish nazariyasi asosida hisoblab topilgan α ga barvar bo‘ladi.

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

11.4. DISSOTSILANISH DARAJASI

Kuchsiz elektrolit eritmasida molekullarning bir qismigina ionlarga ajraladi. Arrenius fikricha, to‘la dissotsilanish bo‘lmashligining sababi shuki, eritmada molekullar ionlarga ajralishi bilan bir vaqtda hosil bo‘lgan ionlar o‘zaro birikib, yana molekullarga aylanadi. Molekullar ajralgan sari dissotsilanish tezligi kamayadi, lekin ionlarning o‘zaro birikish tezligi ortadi. Nihoyat, ikki jarayon tezligi baravarlashadi; shu vaqtdan boshlab, eritmada molekullar va ionlar orasida muvozanat qaror topadi. Shundan so‘ng eritmada ion va molekullarning soni o‘zgarmay qoladi. Bu holatni xarakterlash uchun dissotsilanish darajasi tushunchasi kiritilgan. **Ionlarga dissotsilangan molekullar sonini eritilgan moddaning barcha molekullari soniga bo‘lgan nisbati elektrolitning dissotsilanish darajasi deb ataladi.** Uni α bilan ishoralanadi. Dissotsilanish darajasi elektrolit tabiatiga, haroatga va konsentratsiyaga bog‘liq. Eritma konsentratsiyasi pasayganda dissotsilanish darajasi ortadi.

Shu sababli, elektrolit eritmalarining 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. KUHLI VA KUHSIZ 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 eritmalariga 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 o'tkazuvchanligi faqat eritmadagi ionlar sonigagina bog'liq; kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanishi uchun massalar ta'siri qonunini tatbiq etish mumkin.

Suvdagi eritmalarda 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 Arrhenus 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 batamom ajraladi. Masalan, osh tuzining kristall panjarasida Na^+ va Cl^- ionlar borligidan, osh tuzi suvga solinganda suv molekullari manfiy qutbini Na^+ ionga, musbat qutbini

$$\lambda_{\infty} = \tau (U_k + U_a)$$

Kolraush qonunini ionlarning elektr tashish sonini ifodalovchi formula bilan birlashtirilsa, ionlarning harakatchanligini quyidagi formulalar yordamida hisoblash mumkin: $\lambda_{\infty} = l_k + l_a$;

$$n_a = \frac{l_a}{l_a + l_k};$$

$$n_k = \frac{l_k}{l_a + l_k}.$$

Bular asosida:

$$l_a = n_a \lambda_{\infty}$$

$$l_k = n_k \lambda_{\infty}$$

formulalarni hosil qilinadi. Masalan, harorat 18°C da AgNO₃ 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:

$$l_a = 0,534 \cdot 115,6 = 61,7; \quad l_k = 0,466 \cdot 115,6 = 53,9$$

Elektrolit eritmalarda harorat ortganda ionlarning harakatlanganligi ham ortadi. Natijada eritmalarining elektr o' tkazuvchanligi ham ko' payadi.

13.4. SOLISHTIRMA ELEKTR

O' TKAZUVCHANLIK

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. Vodород 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

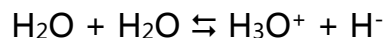
Dissotsilanish konstantasi – eritmadagi dissotsilangan ionlar konsentratsiyasining

dissotsilanmagan molekular konsentratsiyasiga bo'lgan nisbatidir. U **K** harfi bilan belgilanadi, masalan,

$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ uchun dissotsilanish koeffitsienti:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \text{ bo' ladi.}$$

Oksoniy (yoki gidroksoniy) ioni – H_3O^+ ioni bo'lib, suvli eritmalarda H^+ ioni 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:

$$K_c = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Vodorod ko' rsatkich – vodorod ionlari konsentratsiyasinig teskari ishora bilan olingan o' nli logarifmidir:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \text{ ёки } [\text{H}^+] = 10^{-7}$$

Vodorod ko' rsatkich tushunchasini 1909 yilda Daniyalik kimyogar Syorensen kiritgan edi: **p** harfi –

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 $129,8 - 108,62 = 21,18$ ga teng bo' ladi. Ionlarning harakatchanligi ularning absolyut tezligiga to' g' ri proporsional bo' ladi:

$$l_a = F \cdot U_a; \quad l_k = F \cdot U_k$$

bu yerda: Faradey soni = 96500 kulon;

U_a – anion tezligi;

U_k – kation tezligi.

Yuqoridagilarga asoslanib Kolraush qonunini quyidagicha ifodalash mumkin:

oldida ion konsentratsiyasining o' zgarishga 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 eritmalarda 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

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, H₂SO₄, HNO₃, NCl, HBr, HJ, HMnO₄, HClO₃, HClO₄, 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

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_n – 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 n deb belgilasak.

$$n_n = 1 - n \text{ va } \frac{n}{1 - n} = \frac{l_a}{l_k} \text{ bundan:}$$

$$n = \frac{l_a}{l_a + l_k} \text{ va } 1 - n = \frac{l_k}{l_a + l_k}$$

n va $1 - n$ 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

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. 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

metalloidlar kiradi. Bunday o' tkazuvchilarda elektr toki **elektronlar oqimidan** iborat bo' ladi.

Ikkinchi tur elektr o' tkazuvchilardan elektr toki o' tgan ionlar harakat qiladi. Bunday o' tkazuvchilarga suvda eritilgan yoki suyuqlantirilgan tuzlar, kislotalar va ishqorlar kiradi.

Yuqoridagi elektr o' tkazuvchi moddalarning bir – biridan 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 1sm^3 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 eritmalarining 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 o' 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 potensiallar 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^+