

O`ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O`RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI
MIRZO ULUG`BEK NOMIDAGI O`ZBEKISTON MILLIY
UNIVERSITETI

X.I. Akbarov

“FIZIKAVIY KIMYO”

KURSIDAN O`QUV QO`LLANMA

Toshkent-2006

Uslubiy qo'llanma kimyoviy termodinamika asoslari, statistik termodinamika va nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi elementlari, gomogen va geterogen muvozanatlar, eritmalar haqidagi ta'limot va elektrokimyo asoslarini o'z ichiga qamrab olgan. Ushbu qo'llanma universitetlarning kimyo fakultetlari talabalariga mo'ljallangan o'quv dasturlariga mos keladi, shu bilan birga O'zMU kimyo fakultetining o'quv rejasidagi o'ziga xosliklar e'tiborga olingan.

Tuzuvchi: “Fizikaviy va kolloid kimyo” kafedrası
mudiri, kimyo fanlari doktori X.I.Akbarov.

Mas'ul muharrir: “Fizikaviy va kolloid kimyo” kafedrası
professori, kimyo fanlari doktori R.S.Tillayev.

Taqrizchilar: Kimyo fanlari doktori, prof. T.M. Boboyev.
Kimyo fanlari doktori, prof. S.Z. Mo'minov.

O'zbekiston Milliy universiteti IImiy kengashining 2005 yil 29
dekabrdagi majlisida nashrga tavsiya etilgan (5-sonli
bayonnoma)

So`z boshi

“Fizikaviy kimyo” fani zamonaviy kimyoning nazariy asosini tashkil etadi. Ilm-fanning rivojlanishi bilan fizikaviy kimyo kursining ahamiyati tobora ortib bormoqda. Ushbu kursning asosiy vazifasi fanning zamonaviy holatini chuqur tushunish, talabalarda fikrlash qobiliyatini rivojlanitirish va olingan nazariy bilimlarni amaliyotga tadbiq qilish ko`nikmalarini hosil qilishdan iborat.

Ushbu o`quv qo`llanma Mirzo Ulug`bek nomidagi O`zbekiston Milliy universitetining Kimyo fakultetida fizikaviy kimyo umumiy kursidan o`qilayotgan materiallar asosida tayyorlangan. Muallif fizikaviy kimyoning asoslarini juda ham qisqa va tushunarli ko`rinishda yoritishni hamda o`quvchilarni fizikaviy kimyo kursini mustaqil o`zlashtirishga yo`naltirishni o`zining oldiga maqsad qilib qo`ygan. Qo`llanmada fizikaviy kimyoni fan sifatida tushunish uchun mukammal bilish talab qilingan eng muhim masalalarga ko`proq e'tibor qaratilgan.

Qo`llanmani tayyorlashda chet tillarda bosmadan chiqqan qator darsliklardan, shuningdek o`zbek tilida universitet talabalari uchun mo`ljallab nashr etilgan yakkayu-yagona darslikdan (H.U.Usmonov, H.R.Rustamov, H.R.Rahimov, “Fizikaviy kimyo”. Toshkent: O`qituvchi, 1974) unumli foydalanilgan. Qo`llanma termodinamika asoslari, statistik termodinamika va nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi elementlari, gomogen va geterogen muvozanatlar, eritmalar haqidagi ta'limot va elektrokimyo asoslarini o`z ichiga qamrab olgan. Fizikaviy kimyoning asosiy bo`limlaridan bo`lmish “Kinetika va kataliz” masalalari, kimyo fakultetining o`quv dasturiga ko`ra alohida kurs sifatida o`qitilishi munosabati bilan, ushbu qo`llanmada ko`rilmagan.

Muallif kitobxonlarning qo`llanma haqidagi fikr-mulohazalarini va uni yanada takomillashtirish bo`yicha istaklarini samimiyat bilan qabul qiladi.

“Fizikaviy kimyo” faniga kirish

1. M.V. Lomonosov (1711-1765) tajribalari va “materiya va harakatning saqlanish printsipli”. “Eng katta va oxirgi sovuqlik darajasi”ning mavjudligini taxmin qilinishi.

2. Klapeyron-Mendeleyevning ideal gazlar uchun holat tenglamasi $PV = nRT$. Ushbu tenglamaning Boyle-Mariott $PV = \text{const}$ va Sharl-Gey-Lussak qonunlaridan kelib chiqqanligi: $V = V_0(1 + \alpha t)_p$; $P = P_0(1 + \beta t)_v$; $\alpha = \beta = \frac{1}{273,2}$.

Universal gaz doimiysi $R = \frac{PV}{nT}$: 1 mol gaz 1° isitilganda bajarilgan kengayish ishi: 8,314 J/grad.mol yoki 1,986 kal /grad. mol.

Holat tenglamalari va termik koeffitsientlar: $(\frac{\partial T}{\partial P})_T (\frac{\partial P}{\partial T})_v (\frac{\partial T}{\partial V})_P = -1$

$\alpha_v = (\frac{\partial V}{\partial T})_P \frac{1}{V_0}$ -termik kengayish koeffitsienti;

$\alpha_p = (\frac{\partial P}{\partial T})_v \frac{1}{P_0}$ -bosimning oʻsish (ortish) koeffitsienti;

$\beta = -(\frac{\partial V}{\partial P})_T \frac{1}{V}$ -termik siqilish koeffitsienti.

Termik koeffitsientlarning oʻzaro bogʻlanishi: $\frac{\beta \alpha_p}{\alpha_v} = 1$.

Issiqlik, temperatura, bosim, intensivlik omil, termometrik shkala, absolut temperatura, termometrlar va termodinamika tushunchalari.

Gazlar kinetik nazariyasining asosiy tenglamasi: (asoschilaridan biri Bolsman) $PV = \frac{1}{3}NmG^2$,

m-molekulaning massasi; G-molekulalarning oʻrtacha kvadratik tezligi; N-Avogadro soni.

3. Kinetik nazariyadan Boyle-Mariott, Gey-Lussak, Joul, Avogadro qonunlarini keltirib chiqarish mumkin.

4. Gazlarning issiqlik sigʻimi: $C_v = \frac{3}{2}R$, bu tenglama gazlarning kinetik nazariyasidan kelib chiqadi (kinetik nazariyaga binoan ichki energiya $U = \frac{3}{2}RT$). $C_p = C_v + R$; $C_p = C_v + p\Delta V$; $C_p = C_v + R$;

$$C_p - C_v = R.$$

Issiqlik sigʻimi erkinlik darajasi bilan quyidagicha bogʻlangan: molekulaning ilgarilanma harakati uchun 3 ta erkinlik darajasi toʻgʻri kelganligi uchun uning energiyasi $U = \frac{3}{2}RT$

(bir molekula uchun $U = \frac{3}{2}kT$, bu yerda $k = \frac{R}{N}$ - Bolsman konstantasi). Agar erkinlik darajalari soni i -ta bo'lsa, $U = \frac{i}{2}RT$ va xuddi shunday $C_v = \frac{i}{2}R$; $C_p = \frac{i}{2}R + R = \frac{(i+2)}{2}R$.

Bir atomli gaz uchun: $C_v = \frac{3}{2}R$.

5. Ikki atomli gaz uchun: $C_v = \frac{5}{2}R$ - 3 ta ilgarilanma va 2 ta aylanma harakat uchun erkinlik darajalari.

6. Real gazlar. Van-der-Vaals tenglamasi: $(P + \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b) = RT$.
Gazlarning kondensatlanishi. Kritik nuqta. Bug' va gaz orasidagi farq. Keltirilgan bosim, hajm va temperaturalar.

7. Fizikaviy kimyoning rivojlanishida va fan sifatida tiklanishida iz qoldirgan olimlar ichida yuqorida aytib o'tilganlardan tashqari quyidagilarni alohida ta'kidlashimiz kerak:

-elektrokimyo yo'nalishida: Galvani, Volt, Grotgus, Devi, Faradey, Yakobi, Gittorf, Kolraush, Arrenius.

-kimyoviy muvozanatlar yo'nalishida: Guldberg, Vaage, Gibbs, Le Shatelye, Vant-Goff.

-eritmalar sohasida: Mendeleyev, Konovalov, Raul, Luis, Rendall.

-atom tuzilishi, kimyoviy bog' tabiati, molekulalarning tuzilishi yo'nalishida: Tomson, Rentgen, Bekkerel, Plank, Kyuri, Rezerford, Bor, Kossel, Luis, Geytler, London.

8. Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan olimlar (zamondoshlarimiz): Eygen va Norrish (1967), Onzager (1968), Flori (1977), Prigojin (1977), Mitchell (1978), Fukui va Xoffman (1981), Taube (1983), De Jen (1987).

[1, 6-42 b.]; [2, 5-9 b.]; [4, 25-38 b.]; [6, 5-16 b.]; [9, 15-41; 183-185 b.].

I bob. Kimyoviy termodinamika

Termodinamikani, odatda, fizikaviy, texnik va kimyoviy termodinamikalariga bo'linadi. Kimyoviy termodinamikaning vazifasi termodinamika qonunlarini kimyoviy va fizik-kimyoviy hodisalarga qo'llashdir.

Kimyoviy termodinamika, o'z navbatida, klassik (fenomenologik) termodinamika, nomuvozanat (qaytmas) jarayon-larning termodinamikasi, statistik termodinamika bo'limlaridan iborat.

Termokimyo va kimyoviy muvozanatlar ham kimyoviy termodinamika ta'limotining asosiy qismlaridir.

Termodinamikaning asosiy tushunchalari: termodinamik sistema (izolatsiyalangan, ochiq, yopiq), sistemaning holati, termodinamik jarayon, holat funksiyasi, siklik jarayon, qaytar va qaytmas jarayonlar, adiabatik jarayon, gomogen va geterogen sistemalar, uzluksiz sistema, ichki energiya, ish, issiqlik, intensivlik va ekstensivlik faktorlari.

I.1. Termodinamikaning nolinch qonuni

Issiqlik va temperatura. Termik muvozanat haqidagi qonun. Termodinamik temperatura. Termometrlar va temperatura shkalalari.

I.2. Termodinamikaning birinchi qonuni

Termodinamika birinchi qonunining ta'riflari:

- har qanday izolatsiyalangan sistemada energiya zaxirasi doimiy bo'lib qoladi;
- energiyaning turli ko'rinishlari bir-biriga qat'iy ekvivalent miqdorlardagina o'tadi;
- birinchi tur abadiy dvigatelning ("perpetium mobile") bo'lishi mumkin emas;
- mexanik ish beruvchi mashinani unga mos ravishda energiya miqdori sarflamasdan qurib bo'lmaydi;
- ichki energiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liqdir.

Termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi:

$Q = \Delta U + W$ (1) yoki differensial ko'rinishida $\delta Q = dU + \delta W$ (2), yoki faqat tashqi bosimga qarshi kengayish ishi bajarilganda $\delta Q = dU + p dV$ (3).

I.3. Kalorik koeffitsientlar

Termodinamikaning birinchi qonunini kalorik koeffitsientlar orqali ifodalash mumkin: $\delta Q = l dV + C_v dT$ (4) $\delta Q = h dp + C_p dT$

(5) bu erda: $l = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T$; $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v$ $h = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T$; $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p$.

Kalorik koeffitsientlar (l , h) o'zgarmas temperaturada sistemaning hajmini yoki bosimini bir birlik o'zgartirish uchun sarf bo'lgan issiqlik miqdorini ko'rsatadi. C_v va C_p –

sistemaning o'zgarish hajm yoki bosimdagi issiqlik sig'imini ko'rsatuvchi kalorik koeffitsientlardir.

Ideal gazning turli jarayonlardagi kengayish ishi, jarayon issiqligi va ichki energiyaning o'zgarishi.

Izobarik jarayon:

$$W_p = p\Delta V = nR(T_2 - T_1);$$

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1) - \Delta H; \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

Izotermik jarayon:

$$W_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2};$$

$$Q_T = W_T; \Delta U = 0$$

Adiabatik jarayon:

$$W_s = -\Delta U; \Delta U = nC_v(T_2 - T_1);$$

$$Q_s = 0; W_s = nC_v(T_1 - T_2)$$

Izoxorik jarayonda kengayish ishi bajarilmaydi $W_v=0$; ideal gazning ichki energiyasi faqat temperaturaning funksiyasidir.

Joul qonuni bo'yicha $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$; $U_T = \text{const}$, uning o'zgarishi izobarik va izoxorik jarayonlarda bir xil bo'ladi: $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$. Jarayon issiqligi ichki energiyaning o'zgarishiga teng bo'ladi $Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$.

I.4. Puasson tenglamalari

Ideal gazning adiabata tenglamasini chiqarish uchun $\delta Q = p dV + C_v dT$ dan $\delta Q = 0$ bo'lganligidan $-nC_v dT = p dV$ tenglamadan: $p dV + C_v dT = 0$ (1).

$$(1) \text{ ga } p = \frac{RT}{V} \text{ qo'yib, } T \text{ ga bo'lsak: } \frac{RdV}{V} + C_v \frac{dT}{T} = 0 \text{ va}$$

$$R = C_p - C_v \text{ bo'lgani uchun } (C_p - C_v) \frac{dV}{V} + C_v \frac{dT}{T} = 0 (2).$$

$$(2) \text{ ni } C_v \text{ ga bo'lib, } \frac{C_p}{C_v} = k \text{ (yoki } \gamma) \text{ deb belgilaymiz:}$$

$$(k-1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0 (3). (3) \text{ ni integrallasak: } \ln V^{k-1} + \ln T = \text{const yoki}$$

$$TV^{k-1} = \text{const} (4) \text{ hosil bo'ladi.}$$

Xuddi shu yo'l bilan $TV^{\frac{1-k}{k}} = \text{const} (5)$ tenglamasini chiqaramiz.

(4) ni (5) ga bo'lsak, $pV^k = \text{const}$ (6) ni olamiz. (4), (5), (6) tenglamalar Puasson tenglamalari deyiladi.

[1, 113-127 b.]; [2, 60-62 b.]; [4, 39-41 b.]; [5, 14-15 b.]; [6, 24-26 b.]; [9, 15-20 b.].

I.5. Termokimyo. Gess qonuni. Kirxgof qonuni

Termodinamikaning 1-qonunidan $\delta Q = dU + pdV$ (1); $V = \text{const}$ da: $Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$ (2); (1) ni integrallasak, $p = \text{const}$ da: $Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$

$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$ (3).

(3) tenglamada $H = U + pV$ (4).

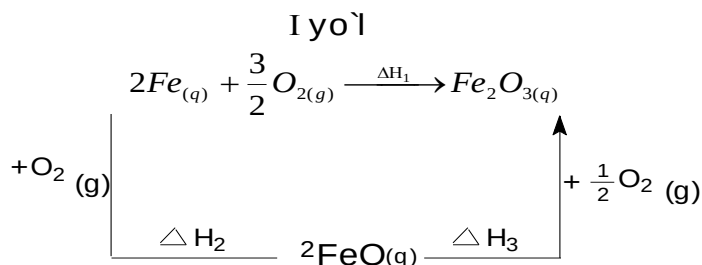
(3) va (4) tenglamalardan: $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ (5).

Issiqlikning juda kichik o'zgarishlari uchun $\delta Q_v = dU$; $\delta Q_p = dH$ (6). (6) va (5) tenglamalardan izoxor va izobar jarayonlarning issiqligi holat funksiyasi xossasiga ega bo'lib qoladi, ya'ni u jarayon funksiyasi bo'lib, ushbu sharoitlarda uning yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi (Gess qonuni).

Izoxorik va izobarik jarayonlardagi reaksiya issiqligi reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi. Endotermik va ekzotermik reaksiyalar mavjud.

(4) tenglamadan: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ va $W = \Delta nRT$ (7) ekanligidan $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ (8). Agar reaksiya kondensirlangan (suyuq va qattiq) fazalarda borayotgan bo'lsa, ΔH va ΔU lar orasidagi farqni hisobga olmasa bo'ladi, chunki hajm o'zgarishi deyarli kuzatilmaydi.

Termokimyoviy tenglamalarni yozayotganda reagentlarning agregat holatlari va reaksiyaning issiqlik effekti ko'rsatiladi.



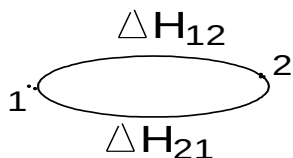
II yo'l

$$\Delta H_1 = -821 \text{ kJ}; \Delta H_2 = -527 \text{ kJ}; \Delta H_3 = -294 \text{ kJ}.$$

Gess qonuni bo'yicha ikkita reaksiyaning issiqlik effekti ma'lum bo'lsa, uchinchisini aniqlash mumkin: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ (9).

I.6. Gess qonunidan kelib chiqqan xulosalar

Lavuazye-Laplas qonuni: Kimyoviy birikmalarning parchalanish issiqlik effektining absolut qiymati uning hosil bo'lish issiqlik effektiga tengdir:

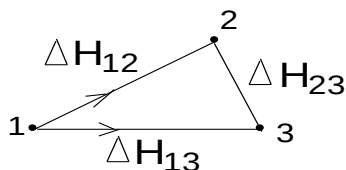


Jarayon yopiq bo'lgani uchun (1-2-1) $\int dU=0$; $\int dH=0$ va

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} = 0;$$

$$\Delta H_{12} = -\Delta H_{21} \quad (10).$$

2. Ikkita reaksiya har xil oxirgi holatga olib kelsa, ushbu reaksiyalar issiqlik effektlarining ayirmasi 1-oxirgi holatdan ikkinchisiga o'tish issiqlik effektiga tengdir (1-2-3-1).



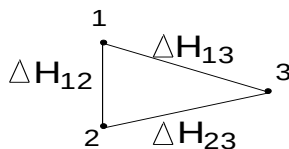
$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0;$$

1-xulosadan: $\Delta H_{31} = -\Delta H_{13}$; $-\Delta H_{23} = \Delta H_{32}$.

$$\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = -\Delta H_{23}$$

$$\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = \Delta H_{32} \quad (11).$$

3. Turlicha boshlang'ich holatga ega bo'lgan 2 ta reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi bir boshlang'ich holatdan ikkinchisiga o'tish issiqlik effektiga teng (1-3-2-1).



$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0;$$

$$\Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12} \quad (12)$$

4. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulotlar hosil bo'lish issiqligining yig'indisi bilan dastlabki moddalar hosil bo'lish issiqligi yig'indisi orasidagi ayirmaga tengdir.

$$\Delta H_{reaksiya} = \sum \nu_{mahs} \Delta H_f^{mahs} - \sum \nu_{b.m.} \Delta H_f^{b.m.} \quad (13)$$

x-stexiometrik koefitsientlar.

5. Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti boshlang'ich moddalar yonish issiqligining yig'indisi bilan mahsulotlar yonish issiqligi yig'indisining ayirmasiga teng:

$$\Delta H_{reaksiya} = \sum \nu_{b.m.} \Delta H_{yonish}^{b.m.} - \sum \nu_{mahs.} \Delta H_{yonish}^{mahs.} \quad (14).$$

I.7. Issiqlik sig'imi va uning temperaturaga bog'liqligi

Bir birlik moddani 1K ga isitish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdorini issiqlik sig'imi deyiladi.

Solishtirma, molyar, chin, o'rtacha, o'zgarmas hajmdagi va o'zgarmas bosimdagi (gazsimon moddalar uchun) issiqlik sig'imlari mavjud. Dyulong va Pti qonuni yuqori temperaturalarda to'g'ri natijalarga olib keladi. Juda past temperaturalarda (absolut nul yaqinida) kinetik nazariyaning xulosalari ishlamaydi, balki kvant nazariyasi asosidagina tushuntirish mumkin (1907 y. Eynshteyn, Debay).

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v; \quad V = const \quad da: \quad dQ_v = dU = nC_v dT;$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p; \quad p = const \quad da: \quad dQ_p = dH = nC_p dT;$$

$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1); \quad Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1); \quad H = U + pV$ tenglamadan $C_p - C_v = R$ ekanligini keltirib chiqarish mumkin.

Issiqlik sig'imining turli temperaturalardagi tajribaviy qiymatlarini quyidagi empirik darajali qatorlar bilan ifodalanadi (interpolatsion tenglamalar):

$$C_p = a + \epsilon T + \frac{c'}{T^2} \quad \text{yoki}$$

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

$$\text{Kirxgof tenglamasi: } \frac{dQ_p}{dT} = \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p; \quad \frac{dQ_v}{dT} = \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_v;$$

Kirxgof qonuniga binoan, biror jarayon issiqlik effektining termik koefitsienti sistema issiqlik sig'imining o'zgarishiga tengdir.

Agar T_1 temperaturada ΔH_1 ma'lum bo'lsa, T_2 dagi ΔH_2 issiqlik effektini hisoblash uning Kirxgof tenglamasini integrallash kerak

$$(p=\text{const}): \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT .$$

[1, 28-34; 127-135 b.]; [2, 66-83 b.]; [4, 47-49 b.]; [6, 21-33 b.].

I.8. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

Jarayonning o'z-o'zicha borish imkoniyatini va yo'nalishini ko'rsatadi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni chegaralangan sistemalarga tatbiq qilinadi, cheksiz sistemalarda u noto'g'ri xulosalarga olib keladi.

Ishning miqdori ham, energiyaning miqdori ham intensivlik va ekstensivlik (hajm) faktorlarining ko'paytmasi sifatida qaralishi mumkin.

Intensivlik faktorlari: T , P , elektr zaryadining potentsiali π , kimyoviy potentsial μ_i .

Ekstensivlik faktorlari: V , m , elektr zaryadining miqdori q , modda miqdorining o'zgarishi dn_i .

Komponent kimyoviy potentsialining shu komponent miqdorining o'zgarishiga ko'paytmasi kimyoviy energiyaning (erkin energiyaning) o'zgarishini ko'rsatadi: $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \mu_i$ va

$$dG_{P,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{P,T}.$$

Chegaralangan (izolyatsiyalangan) sistemada termodinamik jarayonning o'z-o'zicha borishi mumkinligini, yo'nalishi va chegarasini belgilovchi umumiy ko'rsatkich rolini entropiya bajaradi.

Qaytar va qaytmas jarayonlar. Maksimal ish tushunchasi. Energiyaning dissipatsiyasi. Termodinamika ikkinchi qonunining ta'riflari: Tomson (Kelvin), Ostvald, Klauzius, Karateodori. Entropiya tushunchasi. Karno sikli. Foydali ish ko'effitsienti:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad \eta < 1.$$

I.9. Qaytar jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni

Keltirilgan issiqlik entropiyaning to'liq differensialiga tengdir $dS = \frac{\delta Q_{qaytar}}{T}$; $\delta Q_{qaytar} = TdS$ (1).

Entropiya ekstensivlik xossasiga ega, chunki energiya o'ldiruviga ega, T-intensivlik faktori (har qanday energiya intensivlik va ekstensivlik faktorlarining ko'paytmasiga tengdir). (1) tenglama faqat ideal gazlar uchun emas, balki har qanday sistemadagi qaytar jarayonlar uchun termodinamika ikkinchi qonunining matematik ifodasidir: $\delta Q_{qaytar} = 0$; $dS=0$; $\Delta S=0$.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{qaytar}}{T}; \quad t = const \quad da \quad \Delta S = \frac{Q_{qaytar}}{T} \quad va \quad T\Delta S = Q_{qaytar}.$$

Izotermik jarayonda integral ostidagi T o'zgarmas bo'lgani uchun integral ostidan chiqarilishi mumkin.

Matematikadagi teorema bo'yicha: agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa, shunday bir funksiya borki, uning to'la differensial integral ostidagi ifodaga teng. Bu S funksiyani Klauzius entropiya deb atadi.

$$\text{Aylanma jarayonda: } \oint dS = 0; \quad \oint \frac{\delta Q_{qaytar}}{T} = 0 \quad (2).$$

Entropiya tartibsizlik o'ldiruvchidir. Entropiya bog'langan energiya bo'lib, sistemaga berilgan umumiy energiyaning ishga aylanmaydigan qismidir. Entropiyaning o'zgarishi sistemaning temperaturasi 1 gradusga oshirgandagi issiqlik miqdori bilan belgilanadi. Izolatsiyalangan sistemalarda sistemaning entropiyasini oshiruvchi jarayonlarga o'z-o'zicha boradi va entropiyaning qiymati eng katta bo'lguncha davom etadi.

I.10. Qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni

Har qanday qaytmas jarayonlarning ishi doimo qaytar jarayonning ishidan kichikdir (sistemaning bir xil boshlang'ich va oxirgi holatlari uchun). Shu sababli qaytar jarayonlardagi ishni maksimal deyiladi: $\delta W_{qaytar} = \delta W_{mahs}$; $W_{qaytar} = W_{mahs}$.

Bajarilgan ish maksimaldan qanchalik kichik bo'lsa, jarayon shunchalik qaytmas bo'ladi. Ish bajarilmasdan sodir bo'ladigan jarayonlar to'liq qaytmas deyiladi.

Qaytmas jarayonda $\delta Q_{qaytmas} < \delta Q_{qaytar}$; $Q_{qaytmas} < Q_{qaytar}$ bo'lgani sababli: $dS > \frac{\delta Q_{qaytmas}}{T}$ yoki $TdS > \delta Q_{qaytmas}$: (3) yoki

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS > \int_1^2 \frac{\delta Q_{qaytmas}}{T} \quad (4). \quad \text{Qaytmas o'z-o'zidan boruvchi}$$

jarayonlar uchun izolatsiyalangan sistemada $\delta Q_{qaytmas} = 0$ va (3) tenglamadan: $dS > 0$ va $\Delta S > 0$.

Izotermik qaytar jarayonda ($T = \text{const}$ da (4) dagi T integral ostidan chiqarilishi mumkin): $\Delta S > \frac{Q_{qaytmas}}{T}$ va $T\Delta S > Q_{qaytmas}$ (5).

Siklik qaytmas jarayonlar uchun: $\int \frac{\delta Q_{qaytmas}}{T} < 0$ (6). (3)-(6)

tenglamalar qaytmas jarayonlar uchun termodinamika ikkinchi qonunining ifodasidir.

Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$; $TdS \geq \delta Q$ (7).

Izolatsiyalangan sistemalarda $\delta Q = 0$ bo'lgani uchun $dS \geq 0$; $\Delta S \geq 0$ (8). (7) tenglamaga $\delta Q = dU + \delta W$ qiymatni qo'ysak, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining umumlashgan tenglamasini olamiz: $TdS \geq dU + \delta W$ (9).

[1, 135-147 b.]; [2, 83-96 b.]; [6, 45-46 b.].

I.11. Termodinamikaning 2-qonunini statistik asoslash

Boltsman tenglamasi. Sistema holatining termodinamik ehtimolligi W bilan uning entropiyasi S orasida funksional bog'liqlik $S = f(W)$ bor:

$S = k \ln W$, bu yerda k -Boltsman konstantasi: $k = R/N$.

Termodinamikaning 1-qonuni absolut qonun ekanligi va termodinamikaning 2-qonunining statistik tabiatga egaligi. Termodinamikaning 2-qonunini kam sonli zarrachalardan iborat sistemalar qo'llash mumkin emasligi. Fluktuatsiyalar tushunchasi.

I.12. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

Termodinamikaning 2-qonunidan: $\frac{\delta Q}{T} = dS$; $\delta Q = TdS$

(1).

Termodinamikaning 1- va 2-qonunlaridan: $dU = TdS - pdV$ (2),

$dH = TdS + Vdp$ (3) va $(S, V, T) = 0$ ni qabul qilsak: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -1$ (4).

(4) dan S bilan V orasidagi aloqa uchun: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (5).

Ushbu tenglama V ortishi bilan S ning doimo ortishini ko'rsatadi, chunki $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V > 0$.

T=const da: $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$ (6). Ideal gazning T=const dagi

kengayishida entropiyaning ortishi: $\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ (7).

Xuddi yuqoridagidek $\Pi(S, p, T) = 0$ tenglamadan S bilan p orasidagi bog'liqlik topiladi: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ va $\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$ (8).

(8) tenglama p ortganda S doimo kamayishini ko'rsatadi, chunki $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$.

S bilan T orasidagi munosabatni $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ va $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ hosilalardan topamiz. Buning uchun $\delta Q_V = dU_V = C_V dT$ va $\delta Q_P = dH_P = C_P dT$ munosabatlardan foydalanamiz:

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$ va $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_P}{T}$ (9).

(9) tenglamadan sistema qizdirilganda entropiyaning doimo ortishi ko'rinib turibdi. (9) ni integrallab, izoxor va izobar jarayonlarda entropiyaning ortishini aniqlaymiz: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$;

$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$ (10).

Ideal gaz uchun C_V va C_P temperaturaga bog'liq emas ($C_V = \text{const}$; $C_P = \text{const}$):

$\Delta S = C_V \ln T_2/T_1$; $S = C_V \ln T + \text{const}$ (11).

$\Delta S = C_P \ln T_2/T_1$; $S = C_P \ln T + \text{const}$ (12).

Ideal bo'lmagan gazlar uchun S_V va S_P temperaturaga bog'liq, shuning uchun entropiyaning (10) tenglamani grafik integrallash yo'li bilan topiladi.

[1, 147-148 b.]; [2, 92-95 b.]; [6, 46-52 b.].

I.13. Termik va kalorik koeffitsientlar orasidagi bog'liqlik

dU va dS kattaliklarning to'liq differensial ekanligi moddalarining xossalari tavsiflovchi turli kattaliklar orasida o'zaro bog'liqlikni topishga imkoniyat beradi.

Termik koeffitsientlar (α , β , γ) va kalorik koeffitsientlar (l , h) o'rtasidagi bog'liqlikni ko'ramiz.

Mustaqil o'zgaruvchilar V va T bo'lganda:

$$\delta Q = l dV + C_v dT \quad (1), \text{ bu erda } l = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T; \quad C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \text{ qiymatlarni}$$

termodinamikaning 1 va 2 qonunlariga qo'ysak

$$dU = \delta Q - p dV = C_v dT + (l - p) dV \quad (2), \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{l}{T} dV + \frac{C_v}{T} dT \quad (3)$$

dU va dS larning to'liq differensialligini hisobga olib, ularni xususiylar orqali ifodalab, xususiylarning o'rnini almashtirish mumkinligidan foydalanib, (1) va (2) tenglamalardagi o'rnini almashtirilgan xususiylarni o'zaro tenglashtirish natijasida l kalorik koeffitsientning β termik koeffitsient bilan aloqadorligini keltirib chiqaramiz: $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$; (4)

va $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ ekanligini hisobga olsak: $l = \beta P T = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot P \cdot T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ (5).

Ideal gaz uchun $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}$ bo'lgani uchun: $l = \frac{RT}{V} = P$ (6) va (1)

tenglama quyidagi ko'rinishga keladi: $\delta Q = p dV + C_v dT$ (7).

C_v kalorik koeffitsientning β termik koeffitsient bilan aloqadorligidan quyidagini keltirib chiqarish mumkin:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (8).$$

Ideal gaz uchun $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}$ va $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0$ bo'lgani uchun: $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = 0$ (9).

Mustaqil o'zgaruvchilar R va T bo'lganda: $\delta Q = h dP + C_p dT$ (10) $\delta S = \frac{h}{T} dP + \frac{C_p}{T} dT$ (11).

1-qonunga binoan $h = T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ekanligini va (4) tenglamani hisobga olib, h bilan α orasidagi aloqadorlikni keltirib chiqaramiz:

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\alpha V T \quad (12).$$

Ideal gaz uchun $h = -\frac{RT}{P} = -V$ (13) va $\delta Q = C_p dT - V dP$ (14).

C_p bilan α orasidagi aloqa quyidagichadir: $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$ (15).

Ideal gaz uchun $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0$ va $(\partial C_p / \partial P)_T = 0$, ya'ni ideal gazning C_p si bosimga bog'liq emas.
[1, 118-125 b.]; [6, 52-55 b.].

I.14. Termodinamik potentsiallar

Izolatsiyalangan sistemalarda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat sharoitlarini termodinamikaning 2 qonuni asosida entropiyaning maksimal qiymati bo'yicha avvaldan aytish mumkin. Ammo amaliyotda izolatsiyalanmagan sistemalardan ko'proq foydalaniladi. Bunday sistemalardagi muvozanatni hisoblash uchun termodinamikaga qator yangi holat funksiyalari kiritilgan. Har qanday termodinamik sistemada borishi mumkin bo'lgan jarayonlarning maksimal foydali ishi nolga teng bo'lgandagina muvozanat qaror topadi. Ma'lumki, jarayonning umumiy ishi δW foydali ishdan $\delta W'$ va mexanik kengayish ishidan iboratdir:

$$\delta W = \delta W' + p dV \quad (1).$$

Qaytar jarayonda foydali ish eng katta qiymatga ega:

$$\delta W_{\max} = \delta W'_{\max} + p dV \quad (2).$$

Umumiy holda maksimal foydali ish jarayonning qanday o'tkazilishiga bog'liq, u to'liq differensial emas. Ayrim sharoitlarda qaytar jarayonning maksimal foydali ishi yo'lga bog'liq bo'lmasdan, faqat sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liqdir, ya'ni maksimal foydali ish jarayonda ma'lum holat funksiyasining kamayishiga teng. Farqi maksimal foydali ishga teng bo'lgan bunday holat funksiyalarini termodinamik potentsiallar deyiladi. Ushbu funksiyalarning ko'rinishi jarayonlarni amalga oshirish sharoitlariga bog'liq. Termodinamikaning 1 va 2 qonunlaridan: $\delta Q = T dS = dU + \delta W_{\max} = dU + \delta W'_{\max} + p dV$ (3),

$$\delta W'_{\max} = T dS - dU - p dV \quad (4).$$

V va $S = \text{const}$ da: $\delta W'_{\max} = -dU$; $W'_{\max} = -\Delta U$ (5), ya'ni ichki energiya izoxor-izoentropiya termodinamik potentsialdir. Ushbu sharoitlarda $\delta W'_{\max} > 0$; $dU < 0$ bo'lgan jarayonlar o'z-o'zidan

boradi. Haqiqiy muvozanat $U = \min$, $dU = 0$; $d^2U > 0$ da qaror topadi. P va $S = \text{const}$ da (4) dan: $\delta W'_{\max} = -dU - d(pV) = -d(U + pV) = -dH$ (6), $W'_{\max} = -\Delta H$, ya'ni entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potentsialdir. $dH < 0$ bo'lgan jarayonlar o'z-o'zidan boradi. Muvozanat sharti: $H = \min$ yoki $dH = 0$; $d^2H > 0$.

Ko'rib chiqilgan U va H funksiyalari kimyoviy termodinamikada kam qo'llaniladi, chunki ular potentsial bo'lishi uchun talab qilingan sharoitlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Kimyoviy termodinamika uchun V va $T = \text{const}$ yoki P va $T = \text{const}$ bo'lgan funksiyalar katta ahamiyatga ega, chunki kimyoviy jarayonlar xuddi shu parametrlarning doimiyligida o'tkaziladi.

$V = \text{const}$ va $P = \text{const}$ da (4) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi: $\delta W'_{\max} = -dU + dTS = -d(U - TS) = -dF$ (7), bu yerda $F = U - TS$ - holat funksiyasi, izoxor-izotermik potentsial, sistemaning erkin energiyasi deb ham ataladi. Ushbu nom ichki energiyani $U = F + TS$ ko'rinishida ham ifodalash mumkinligidan kiritilgan: F - izotermik ravishda to'liq ishga aylantirish mumkin bo'lgan ichki energiyaning bir qismi, TS - bog'langan energiya, u ishga aylana olmaydi.

(7) dan: $W'_{\max} = -\Delta F$; $dF < 0$ da jarayon o'z-o'zidan boradi; muvozanat sharti $F = \min$; ($dF = 0$ va $d^2F > 0$).

$P = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da (4) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi: $\delta W'_{\max} = -dU + dTS - dpV = -d(U - TS + pV) = -dG$ (8), bu yerda $G = U - TS + pV$ (9) holat funktsiyasi, izobar-izotermik potentsial. $dG < 0$ da jarayon o'z-o'zidan boradi. Sistemaning muvozanat sharti $G = \min$; $dG = 0$ va $d^2G > 0$.

I.15. Xarakteristik funksiyalar

Barcha ko'rib chiqilgan termodinamik potentsiallar ma'lum sharoitlarda (tabiiy) xarakteristik funksiyalar bo'ladi. Ularning bunday nomlanishiga sabab, funktsiyaning o'zi yoki uning hosilalari (tabiiy parametrlar bo'yicha) orqali moddaning barcha termodinamik xossalarini ochiq ifodalash mumkinligidir: $U = f(V, S)$; $H = f(P, S)$; $F = f(V, T)$; $G = f(P, T)$, $S = f(U, V)$ yoki $S = f(H, p)$, bu yerda G , F , U , H , S lar xarakteristik funksiyalardir. Lekin, xarakteristik funktsiyaning tanlashda uning qulay bo'lishiga e'tibor berish kerak. Masalan, U va H lardan foydalanish qiyinchilik tug'diradi, chunki S ni to'g'ridan-to'g'ri

o'lchash imkoniyatiga ega emasmiz. Shuning uchun xarakteristik funksiya sifatida ko'pincha F va G dan foydalaniladi, chunki ular aniqlash oson bo'lgan kattaliklar V , P , T larning funksiyalaridir.

$G=f(P,T)$ va $F=f(V,T)$ funksiyalarni ko'rib chiqamiz:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP; \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (10).$$

Termodinamikaning 1 va 2 qonunlarining tenglamalaridan qaytar jarayonlar uchun $dG = -SdT + VdP$; $dF = -SdT - PdV$ (11).

(10) tenglamani (11) bilan solishtirsak

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (12) \text{ ifodalarni olamiz.}$$

(12) tenglamalardagi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bo'lib, kimyoviy termodinamikaning qator muhim tenglamalarini keltirib chiqarishga imkon beradi: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ va $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (13).

$$(11), (12) \text{ va } (13) \text{ tenglamalardan: } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S; \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad (14).$$

(14) dagi qiymatlarni (13) ga qo'ysak Gibbs-Gelmhols tenglamalari kelib chiqadi: $\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$; $\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V$ (15).

ΔG va ΔF lar kimyoviy reaksiyaning maksimal ishi ma'nosini beradi va reaksiya izotermik va qaytar olib borilishi kerakligini ko'rsatadi. (15) tenglamalarning o'ng tarafidagi 2-qo'shiluvchilari qaytar jarayonning issiqligi Q_{qaytar} ma'nosini anglatadi: $Q_{\text{qaytar}} = T\Delta S$.

[1, 156-161 b.]; [2, 96-100 b.]; [3, 289-294 b.]; [6, 58-62 b.].

I.16. Kimyoviy muvozanat

Muvozanatning asosiy qonunlari. Haqiqiy muvozanat holatning asosiy qonunlari avvalo tajribada o'rnatilgan va undan keyingina termodinamik nuqtayi nazardan asoslangan. Muvozanat holatining tashqi sharoitlarga bog'liq ravishda o'zgarish qonuniyatini 1884 y. le Shatelye birinchi bor sifat jihatdan ko'rsatib berdi va uni Braun umumlashtirdi:

- agar muvozanatdagi sistemaning tashqi sharoitlari o'zgartirilsa, muvozanat tashqi ta'sirning effekti kamayadigan tomonga siljiydi (le Shatelye-Braun printsiipi).

Kimyoviy muvozanatning asosiy miqdoriy qonuni 1865 y. N.N.Beketov tomonidan o'rnatilgan va uni 1867 y. Guldberg va

Vaagelar rivojlantirgan (gomogen sistemalar uchun): hosil bo'lgan moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasining boshlang'ich moddalar konsentratsiyalarining ko'paytmasiga bo'linmasi o'zgarmas temperaturada muvozanatdagi sistemada o'zgarmas kattalik bo'lib, muvozanat konstantasi deyiladi (massalar ta'siri qonuni).

Muvozanat konstantalari. Reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining ko'paytmasiga proporsionaldir:

$aA + bB \leftrightarrow mC + nD$ reaksiyada to'g'ri reaksiyaning tezligi A va B moddalar konsentratsiyalarining ko'paytmasiga proporsional: $V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b$ yoki $V_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b$ (1)

k_1 -to'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi: $C_A = C_B = 1$ da $V_1 = k_1$.

k_1 ning qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati, temperatura va katalizator bor-yo'qligiga bog'liq, lekin moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Teskari reaksiyaning tezligi $V_2 = k_2 C_C^m \cdot C_D^n$ (2); k_2 -teskari reaksiyaning tezlik konstantasi. Kimyoviy muvozanat holatida $V_1 = V_2$ yoki $k_1 C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_C^m \cdot C_D^n$; $\frac{k_1}{k_2} = K_C$ (3) yoki $K_C = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b}$ (4) –bu

tenglama massalar ta'siri qonunining miqdoriy ifodasidir.

K_C -muvozanat konstantasi, uning qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati va temperaturaga bog'liq, lekin aralashmadagi moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Muvozanat konstantasini hisoblashda konsentratsiyadan foydalanmay o'zaro ta'sir etuvchi gazlarning parsial bosimlaridan foydalanilsa: $K_P = \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b}$ (5) bo'ladi.

K_C bilan K_P orasidagi munosabatni ideal gazlar uchun $PV = nRT$ tenglamadan foydalanib topish mumkin: $P = \frac{n}{V} RT$; $\frac{n}{V} = C$; $P = CRT$.

Har bir gaz uchun parsial bosimni (5) tenglamaga qo'ysak:

$$K_P = \frac{C_C^m (RT)^m \cdot C_D^n (RT)^n}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{(m+n)-(a+b)} \text{ yoki } K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (6).$$

Agar reaksiya vaqtida molekulalar soni o'zgarmasa, ya'ni $\Delta n = 0$ bo'lsa $K_C = K_P$ (7).

Muvozanat konstantasini komponentlarning mollari soni yoki ularning molyar qismlari bilan ham ifodalash mumkin:

$$K_n = \frac{n_C^m \cdot n_D^n}{n_A^a \cdot n_B^b}; \quad K_N = \frac{N_C^m \cdot N_D^n}{N_A^a \cdot N_B^b} \quad (8).$$

I.17. Kimyoviy reaksiyaning izotermik tenglamasi

Reaksiyaning muvozanat konstantasi bilan erkin energiyaning o'zgarishi orasidagi munosabat kimyoviy reaksiyaning izotermik tenglamasi (Vant-Goffning tenglamasi) bilan ifodalanadi. Yuqoridagi reaksiya uchun:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right) \quad (9).$$

$$P=1, \text{ ya'ni standart sharoitda } \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (10).$$

Izoxorik sharoitda boruvchi kimyoviy reaksiyalar uchun $\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C$ (11).

[1, 171-181 b.]; [2, 100-120 b.]; [6, 65-78 b.].

I.18. Kimyoviy reaksiyaning izobarik va izoxorik tenglamalari

Kimyoviy reaksiyaning izotermasi uchun $\Delta G = -W'_{p,T} = RT(\Delta \ln P - \ln K_p)$

(1) tenglamani chiqargan edik, bu erda $\Delta \ln P = \ln \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b}$ ga teng, $W'_{p,T}$ -

maksimal foydali ish. $\Delta \ln P = \Delta \ln C = 0$, ya'ni ta'sirlashayotgan moddalarning kontsentrasiyalari yoki partsial bosimlari 1 ga teng bo'lganda reaksiyaning maksimal foydali ishi kimyoviy moyillikning o'lchovi deb qabul qilingan edi: $\Delta G = -W'_{p,T} = RT \ln K_p$ (2).

Gibbs-Gelmgols tenglamasiga muvofiq $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ (3). (1) dan

temperatura bo'yicha hosila olamiz $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \Delta \ln P - R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p$ (4),

bunda $\Delta \ln P = \text{const}$ va temperaturaga bog'liq emas deb hisoblaymiz, chunki boshlang'ich (nomuvozanat) partsial bosimlar aniq berilgan va shart bo'yicha umumiy bosim doimiydir.

(1) va (4) ni (3) ga qo'ysak $P = \text{const}$ da $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ (5) ni olamiz.

(5) tenglama kimyoviy reaksiyaning izobarasi deyiladi.

$\Delta F = -W'_{v,T} = RT(\Delta \ln C - \ln K_C)$ (6) $\Delta \ln C = 0$ da $\Delta F = -W'_{v,T} = RT \ln K_C$ (7) Gibbs-

Gelmgols tenglamasiga muvofiq $\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v$ (8).

(6) va (8) tenglamalardan $V = \text{const}$ da $\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ (9) kelib chiqadi.

(9) tenglama kimyoviy reaksiyaning izoxorasi deyiladi.

Yuqorida gaz aralashmalari uchun ko`rib chiqilgan haqiqiy muvozanatning qonuniyatlari ideal gazlar uchun keltirib chiqarilgan, shuning uchun ushbu qonuniyatlarning barchasi real gazlar uchun taxminiydir. Temperatura kamayishi va bosim ortib borishi bilan, real sistemalarning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi ortadi va ko`rib chiqilgan bog`liqliklardagi kelishmovchiliklar ham kuchayadi. Xususan,  $K_p$  ning qiymati  $T=\text{const}$  da doimiy bo`lmay qoladi va umumiy bosimga bog`liq bo`ladi. Zamonaviy texnologiyalarda yuqori bosimlar ko`p ishlatiladi, shu sababli massalar ta'siri qonunidan chetlanishlarni hisobga olish kerak. Ko`rib chiqilgan termodinamik munosabatlar ideal gazlar uchungina soddadir va real sistemalarda o`zining aniqligini yo`qotadi (hattoki real gazlarda ham). Shu sababli real sistemalarning termodinamikasini tuzish juda muhim, buning uchun esa real sistemalarning holat tenglamalarini keltirib chiqarish zarur. Shundagina termodinamikaning apparatidan foydalanib, real sistemalarning barcha xossalarini ifodalash mumkin bo`lar edi. Ammo, eng soddagina sistema uchun ham (real gaz uchun) hozirgi vaqtda aniq holat tenglamasini chiqarib bo`lmaydi. Holat tenglamasini chiqarish uchun molekulalararo o`zaro ta'sir kuchlarini katta aniqlikda hisoblash kerak, uni hozircha aniq hisoblab bo`lmayapti. Shu sababli real sistemalarning termodinamikasini tuzish masalasini boshqacha hal qilishga to`g`ri keladi. Ushbu masalani Luis taklif qilgan yo`l bilan hal qilinmoqda. Luis buning uchun bosim o`rniga uchuvchanlik (fugitivlik) f va konsentratsiya o`rniga aktivlik a tushunchalarini kiritgan.

Agar reaksiya real gazlarning aralashmasida borayotgan bo`lsa, (5) izobara tenglamasida K_p ni K_f ($P=\text{const}$ da) ga almashtirish kerak: $\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ (10), bu yerda f -uchuvchanlik.

Agar reaksiya noideal eritmada borayotgan bo`lsa, (9) izoxora tenglamasida  $K_c$  ni  $K_a$  ( $V=\text{const}$  da) o`zgartirish kerak: $\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ (11), bu erda a -aktivlik.

[1, 181-190 b.]; [2, 123-125 b.]; [6, 78-82 b.].

I.19. Nernstning issiqlik teoremasi

Termodinamikaning 1 va 2 qonunlarining differensial tenglamalaridan faqatgina termodinamik funksiyalarning qanday

o'zgarishini hisoblash mumkin, ammo uning absolut qiymatlarini hisoblab bo'lmaydi. Termodinamik tenglamalarni integrallash natijasida integrallash doimiysi paydo bo'ladi, uni termodinamikaning 2 ta qonuni asosida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababli termodinamika qonunlariga qo'shimcha chegaraviy shart qo'yish kerak. Termodinamik tenglamalarning integrallash doimiysini hisoblash yo'lini 1906 yil Nernst o'zining issiqlik teoremasida taklif qilgan. Ushbu usul kimyoviy muvozanat shartlarini topishda ayniqsa katta ahamiyatga ega.

Nernstning issiqlik teoremasi termodinamikaning 3-qonuni deb ham ataladi: $\Delta G = \Delta H$, ya'ni kondensirlangan sistemalarda sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun absolut nolga yaqin temperaturada ΔG ning qiymati ΔH ga yaqinlashadi va absolut nolga yaqin bo'lganda $\Delta G = f(T)$ va $\Delta H = f_1(T)$ egrilari umumiy gorizontal urinmaga ega bo'ladi. Termodinamika 3-qonunining matematik ifodasi: $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = 0$ (1). Agar $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$ ekanligini nazarda tutsak, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$ ekanligi va Nernst teoremasidan $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ (2) xulosa kelib chiqadi.

I.20. Plank postuloti

Nernst teoremasining xulosasi 1912 yil Plank tomonidan rivojlantirildi. Plank bo'yicha faqat ΔS emas, balki har qanday moddaning kondensirlangan holatdagi entropiyasi $T=0$ da nolga teng. Plankning ushbu postuloti tajribada tasdiqlanadi va statistik nuqtayi nazardan asoslandi. Haqiqatan, absolut nolda ideal kristall bittagina tartibda joylashadi va termodinamik ehtimollik 1 ga teng bo'ladi. Shuning uchun, Bolsmanga binoan, sistemaning entropiyasi nolga teng. Plank postuloti turli moddalarning entropiyasining absolut qiymatlarini hisoblashga imkon beradi.

Nernstning xulosasini kengaytirib, Plank o'zining postulotini quyidagicha ta'rifladi: individual kristall moddaning ideal qattiq jism ko'rinishidagi entropiyasi absolut nolda nolga tengdir: $T=0$ da $S_0=0$; $\lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0$ (3).

Ushbu postulat moddalarning absolut entropiyalarini xohlagan temperaturada hisoblashga imkon beradi. Nernstning issiqlik teoremasini Plank postulatining mahsuli deb qarash mumkin. Demak, Plank postuloti Nernst teoremasiga qaraganda kengroq termodinamik umumlashtirishdir.

Plank postulatidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

Ideal qattiq jismning absolut entropiyasi uchun quyidagini olamiz:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (4).$$

(4) tenglamadan absolut nolga yaqinlashganda ideal qattiq jismning issiqlik sig'imi ham nolga intiladi: $\lim_{T \rightarrow 0} C_p \rightarrow 0$ (5), chunki bunday bo'lmaganda edi (ya'ni (5) shart bajarilmasa), $T=0$ da (4) tenglamada integral ostidagi ifoda cheksizga intilar edi. Plank postuloti bo'yicha esa, $T \rightarrow 0$ intilganda entropiya ham nolga intilishi shart. Demak, $T=0$ da $S_p=0$, ya'ni hech qanday jarayon temperaturani absolut nolgacha pasaytira olmaydi - bu absolut nolga erisha olmaslik prinsipidir.

Barcha moddalarning issiqlik sig'imlari absolut nolga yaqinlashganda cheksiz kichik bo'lib qoladi, shuning uchun ma'lum sondagi operatsiyalar yordamida temperaturani absolut nolgacha kamaytirib bo'lmaydi. Hozirgi paytda 0,00001 K atrofidagi temperaturaga erishilgan.

[1, 201-205 b.]; [2, 125-127 b.]; [3, 448-456 b.]; [6, 98-102 b.].

I.21. Muvozanat konstantasini

Tyomkin va Shvarsman usulida hisoblash

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasini taqribiy hisoblash uchun Tyomkin va Shvarsman usulidan foydalansa bo'ladi. Bu usulda entropiya S_{298}^0 va entalpiya ΔH_{298}^0 larning standart qiymatlaridan foydalanib, standart sharoitdagi izobarik potensialning yuqori temperaturalardagi o'zgarishi quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1)$$

Bu tenglamaning oxirgi a'zosini issiqlik sig'imining temperaturaga qarab o'zgarishini $\Delta C_p = \varphi(T)$ ko'rsatuvchi tenglamadan foydalanib, aniqlaymiz:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (2)$$

Bu tenglamani (1) tenglamaga qo'yib, integrallaganimizdan so'ng quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T \quad (3)$$

M_0, M_1, M_2, M_{-2} larning qiymatlarini Tyomkin va Shvartsmanlar aniqlashgan va bu qiymatlar ma'lumotnomada berilgan. (3) tenglamada:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}; \quad M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \text{ bu yerda } n=1, 2 \text{ va } -2 \text{ ga teng.}$$

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ tenglamadan topamiz.

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad \text{yoki} \quad \ln K_p = -\frac{G_T^0}{T} * \frac{1}{2,303 * R} = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575 T} = \\ &= \frac{1}{4,575} * \left[\frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Muvozanat konstantasini, Nernstning issiqlik teoremasi va Plank postulatiga asoslanib, termodinamik funksiyalarning standart qiymatlaridan foydalanib hisoblash mumkin.

Muvozanat konstantasini hisoblash uchun entropiyaning absolut qiymatlari S^0 ni Plank postulatidan aniqlab, ΔS^0 topiladi va reaksiyaning issiqlik effekti ΔH^0 Gess qonunidan aniqlanadi:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{yoki} \quad \ln K_p = \frac{Q_p^0}{4,575 T} + \frac{\Delta S^0}{4,575} \quad (5)$$

Hozirgi vaqtda kimyoviy muvozanatni hisoblashda termodinamik funksiyalarning standart jadvallardan keng foydalaniladi ($T=298,18 \text{ K}$, $p=1 \text{ atm}$; moddaning barqaror agregat holati). Muvozanat konstantasini Gibbs energiyasining funksiyasidan $(G_T^0 - H_0^0)/T$ foydalanib hisoblanadi:

$$\ln K_p = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (6), \quad (6) \text{ tenglama (5) dan kelib chiqadi:}$$

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \left(\frac{-G^0 + H^0}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \\ \ln K_p &= -\frac{1}{2,303 * 1,98} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \end{aligned}$$

Ma'lumotnomalarda $(G^0-H^0)/T$ ning qiymatlari spektroskopik usullarda aniqlanib, jadvallarda berilgan. ΔH^0 ning qiymatlarini Gess qonunidan aniqlash mumkin. [1, 208-214 b.]; [2, 128-130 b.]; [3, 477-484 b.].

II bob. Statistik termodinamika elementlari

II. 1. Makro va mikroholatlar va termodinamik ehtimollik.

Fazaviy fazo tushunchasi. Statistik termodinamikaning muvozanat holati haqidagi postuloti

Statistik termodinamika yordamida turli moddalarning asosiy termodinamik funksiyalarini (issiqlik sig'imi, U , S va boshqalar) hisoblash usullari ishlab chiqilganligi sababli, biz uchun statistik termodinamika ahamiyat qozonadi. Aslida esa, statistik termodinamika umumiy kimyoviy termodinamikaning bo'limlariga kirmaydi. U statistik fizika (mexanika) qonunlariga asoslangan bo'lib, statistik usullar yordamida rivojlanadi.

Termodinamikaning 1 qonuni ko'p zarrachalardan iborat sistemalarga ham, kam zarrachalardan iborat sistemalarga ham tatbiq etiladi. 2 qonun esa, statistik tabiatga ega bo'lib, faqat ko'p zarrachalardan iborat sistemalargagina tatbiq qilinadi. Buni Boltsman yaxshi tushuntirib bergan: termodinamikaning 2 qonuni har qanday izolatsiyalangan sistemaning ehtimoli kam holatlardan ehtimoli kattaroq holatlarga tabiiy holda o'tishining natijasini ko'rsatadi va makrosistemalar uchun kattaroq aniqlikka ega bo'lgan statistik qonundir: $S = k \ln W$.

Sistemaning holati 2 xil ifodalanadi:

-sistemaning to'g'ridan-to'g'ri o'lchanadigan T , V , P va boshqa xossalarning tavsifi bo'lgan makroholat;

-har bir zarrachalarning xossalarni ifodalovchi mikroholat.

Makroholat mikroholatlar bilan termodinamik ehtimollik W orqali bog'langan: W ning qiymati qanchalik katta bo'lsa, sistemaning ushbu holatda bo'lishining ehtimolligi yuqoriroq bo'ladi. Makroholatga javob beruvchi mikroholatlarning sonini topish uchun statistik termodinamikada fazaviy fazo tushunchasi kiritilgan. Ideal gaz molekulalari ko'rilayotganda Boltsman statistikasidan foydalaniladi:

-fazaviy fazoda molekulalarning barcha joylashishlari bir xil ehtimollika ega;

-molekulalarning fazaviy yacheykalarga taqsimlanishi mikroholatni hosil qiladi;

-molekulalarning yacheyka ichida bir joydan ikkinchisiga o'tishi yangi mikroholatni hosil qilmaydi;

-ikkita molekulaning ikkita yacheykada joy almashishi yangi mikroholatga mos keladi.

Umumiy holda termodinamik ehtimollik: $W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$, bu yerda N -molekulalarning umumiy soni; $N_1, N_2, \dots, N_n - 1, 2, \dots, n$ yacheykalardagi molekular soni.

N zarrachalarning n ta yacheykalarga teng taqsimlanganida maksimal termodinamik ehtimollik $W_{\max}$ ga teng.

$$W_{\max} = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n}$$

$$\begin{array}{llll} N=15 & \text{va } n=3 & \text{da } W_{\max}=7,6 \cdot 10^5 \\ N=20 & \text{va } n=4 & \text{da } W_{\max}=1,173 \cdot 10^{10} \end{array}$$

Molekulalarning soni ortishi bilan teng taqsimlanishning termodinamik ehtimolligi juda ham tez ortib ketadi, shuning uchun oddiy gaz (1 mol da $6,022 \cdot 10^{23}$ ta zarracha) berilgan hajmni bir tekisda to'ldiradi. Gaz muvozanat holatida bo'ladi.

Statistik termodinamikaning postuloti:

-har bir o'z holiga qo'yilgan izolyasiyalangan sistema ehtimoli eng katta holatga o'tishga intiladi, bunda izolyasiyalangan sistemaning termodinamik ehtimolligi maksimumga yaqinlashadi. Demak, termodinamik ehtimollikning maksimumiga sistemaning muvozanat holati mos keladi.

Statistik termodinamikaning postulotlarida termodinamika-ning 2 qonuni xulosa bo'lib chiqadi. $S = k \ln W$ tenglamasi statistik termodinamikaning asosiy tenglamasidir. Ushbu tenglama termodinamika 2 qonunining asosiy funksiyasini (S) statistik termodinamikaning asosiy kattaligi - termodinamik ehtimollik bilan bog'lab turadi.

Ideal kristall modda uchun $T=0$ da termodinamik ehtimollik $W_0=1$, chunki absolut nolida ideal kristall molekulalarning faqat birgina taqsimlanishi orqali amalga oshirilishi mumkin. Demak, statistik termodinamikaning asosiy tenglamasi absolut nolida $S_0=0$ ekanligini ko'rsatadi.

[1, 147-148 b.]; [2, 130-152 b.]; [5, 519-546 b.]; [6, 111-133 b.].

II.2. Holatlar bo'yicha yig'indi. Bolsmanning taqsimot tenglamasi

Holatlar bo'yicha yig'indi Q har bir modda uchun xarakterli kattalik bo'lib, temperatura ortishi bilan ortadi va sistema molekulalarining energetik holatlari turli-tumanligini va ushbu holatlarning nisbiy ehtimolligini (ε_0 –eng quyi energetik pog'onaga nisbatan) ifodalaydi. Q ning o'lchov birligi yo'q. Q ning qiymati moddaning molekular massasidan, hajm, temperatura va molekulalarning harakat xarakteriga bog'liq. Noideal sistemalarda Q molekulalararo masofa va molekulalararo kuchlarga ham bog'liq. Q ning statistik termodinamikadagi ahamiyati katta, chunki u alohida molekulalarning mikroskopik xossalari (ya'ni energiyaning diskret pog'onalarini, inersiya momentlarini, dipol momentlarini) moddaning makroskopik xossalari bilan (ichki energiya, entropiya, issiqlik sig'imi) bog'laydi.

Boltsman qonunini termodinamik funksiyalarni hisoblash uchun qo'llash holatlari bo'yicha yig'indilardan foydalanishga olib keladi. Molekulalarning umumiy soni N ga teng bo'lgan molekular sistema bo'lsin. Agar N_1 ta molekula E_1 energiya, N_2 tasi E_2 , N_3 tasi E_3 energiyaga ega bo'lsa, to'liq energiya U uchun $U = N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots = \sum N_i E_i$ (1) yozish mumkin. Bolsman qonuni bo'yicha E_i energiyaga ega bo'lgan molekulalarning soni $N_i = A e^{-E_i/kT}$ (2) ga teng. Demak, $U = \sum N_i E_i = A \sum E_i e^{-E_i/kT}$ (3) $N = \sum N_i = A \sum e^{-E_i/kT} = A \cdot Q$ (4).

(4) dagi $\sum e^{-E_i/kT} = e^{-E_1/kT} + e^{-E_2/kT} + e^{-E_3/kT} \dots = Q$ (5) ga teng.

(5) yig'indi holatlar bo'yicha molekular yig'indi yoki molekulalarning statistik yig'indisi bo'lib, molekulalarning energiya qiymatlari bo'yicha taqsimlanishini xarakterlaydi.

Holatlar bo'yicha yig'indining ifodasi: $Q = \sum e^{-\nu E_i}$ (6)

Zarrachalarning holatlar bo'yicha taqsimlanish qonunining ifodasi

(Bolsmanning eksponensial tenglamasi): $N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-\nu E_i}$ (7).

(yoki $\ln N_i = \ln N_A - \ln Q - \nu E_i$)

Muvozanatda bo'lgan 1 mol ideal gaz ichki energiyaning holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodasi: $U = \frac{N_A}{Q} \sum E_i e^{-\nu E_i}$ (8).

Muvozanatda bo'lgan 1 mol ideal gaz entropiyasining holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodasi: $S = kN_A \ln Q + k_v U$ (9).

(6-9) tenglamalarda: N_i - ma'lum energiyaga ega bo'lgan molekulalarning soni;

E_i -ushbu energiyaga ega bo'lgan molekulalar;

k - Bolsman doimiysi;

U - ichki energiya;

$v = \frac{1}{kT}$, bu erda $k = R/N_A$ -Bolsman doimiysi.

N_A - Avogadro soni, sistemadagi molekulalarning umumiy soni (1 mol ideal gaz).

(6-9) tenglamada v o'rniga $\frac{1}{kT}$ ni qo'ysak, eksponenta $e^{-E_i/kT}$

ko'rinishni oladi. Uning ayrim muhim xossalarini ko'rib chiqamiz. Buning uchun Bolsman (2) tenglamasidan foydalanamiz. Uni quyidagi ko'rinishga keltiramiz: $N_i = A e^{-E_i/kT}$ (10), bu yerda $A = N_A/Q = \text{const.}$ (10) dan: $T \rightarrow 0$ da $e^{E_i/kT} \rightarrow \infty$ va $N_i = 0$. Bu esa, abs. nolga yaqinda g'alayonlangan (1,2,3,...) pog'onalarda molekulalar yo'qligini ko'rsatadi, ularning hammasi g'alayonlanmagan nolinci pog'onada bo'ladi. $T \rightarrow \infty$ da $e^{E_i/kT} \rightarrow 1$ va $N_i = A = \text{const.}$, ya'ni yuqori temperaturada molekulalarning g'alayonlangan energetik pog'onalariga taqsimlanishi bir tekis bo'ladi:

$$N_1 = N_2 = \dots = N_i = \text{const.}$$

Bolsmanning taqsimlanishini keltirib chiqaruvchi yacheykalar usuli juda ham aniq emas va qator e'tirozlarni keltirib chiqaradi: yacheykalararo ayniy zarrachalarning almashinishi yangi mikroholatni keltirib chiqarmaydi; zarrachalarni nomerlab bo'lmaydi; Sterling teoremasini qo'llash unchalik to'g'ri emas, chunki ba'zi yacheykalarda zarrachalarning soni unchalik katta bo'lmasligi mumkin. Shunga qaramasdan, Bolsman taqsimlanishi ideal gazning xossalarini to'g'ri ifodalaydi.

[2, 135-140 b.]; [5, 525-528 b.]; [7, 315-320 b.].

II.3. Termodinamik funksiyalarning holatlar bo'yicha yig'indiga bog'liqligi

1 mol ideal gaz termodinamik funksiyalarning holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalarini olamiz.

Gelmhols energiyasining $F=U-TS$ tenglamasiga $S=kN\ln Q+U/T$ qiymatni qo'ysak: $F=-RT\ln Q$ (1), bu yerda $R=kN_A$.

Xarakteristik funksiyalarning tenglamalariga (1) dan F ning qiymatini qo'yib, $s=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P=R\ln Q+RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V$ (2).

(1) va (2) tenglamalardan: $U=F+TS=RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V$ (3).

(3) dan C_V ning Q orqali ifodasini olamiz:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=2RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V+RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V \quad (4).$$

(1) dan bosim uchun: $P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$ (5).

(2) va (5) tenglamalardan entalpiya uchun:

$$H=U+pV=RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V+RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T \quad (6).$$

(6) dan C_P uchun ifodani olish mumkin, chunki $C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

(1) va (5) tenglamalardan Gibbs energiyasi uchun quyidagi ifodani olamiz: $G=F+pV=-RT\ln Q+RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T$ (7).

1 mol ideal gaz uchun $PV=RT$ va $\ln e=1$ ekanligini hisobga olsak, (7) dan: $G=F+RT=-RT\ln Q^*$ (8), bu erda $Q^*=\frac{Q}{e}$.

(7) va (8) tenglamalarni solishtirsak, ideal gaz uchun $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T=1$ ifodani chiqaramiz.

[2, 140-149 b.]; [5, 528-530 b.]; [7, 315-320 b.]

III bob. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining elementlari

III.1. Oqim va umumlashgan kuchlar.

Kompensatsiyalangan issiqlik. Entropiyaning hosil bo'lish tezligi.

Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi relativistik termodinamikadan ham yoshroq fan, lekin hozirdayoq amaliy ahamiyat qozonmoqda. Qaytmas chiziqli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chiziqli qonunlarning umumlashuvidir.

Klassik termodinamikada izolatsiyalangan sistemaning muvozanat holatini izlab topish $dS=0$ bo'lgan holatni topishdan iboratdir. Ammo klassik termodinamika qachon muvozanat holat qaror topadi, sistema qanday tezlik bilan muvozanat holatga qaytayapti, degan savollarga hech qanday javob bera olmaydi.

Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridadir. Qaytar jarayon ilmiy abstraksiya, amalda barcha jarayonlar qaytmas bo'ladi.

Barcha jarayonlar 4 ta guruhga bo'linadi: kvazistatsionar (qaytar), statsionar, eksponensial ko'rinishda o'zgaruvchi oddiy jarayon va lavinasimon (portlash, zanjirli, avtokatalitik).

Lavinasimon jarayonlarga termodinamikani qo'llab bo'lmaydi. Oddiy jarayonlar termodinamikasida vaqt kiritilgan (reaksiya tezligi, isitish yoki sovitish tezligi,).

Termodinamik sistemaning harakatini ifodalash uchun oqim (J) va umumlashgan kuchlar (X) tushunchalari kiritilgan:

-ma'lum yuzadan vaqt birligida o'tayotgan elektr toki, issiqlik, moddaning miqdori oqim deyiladi;

-jarayonni harakatlantiruvchi kuchi intensivlik faktorlarining gradientlari bo'lib, ular umumiy holda umumlashgan kuchlar deyiladi.

Oqimning miqdori unga mos umumlashgan kuchga to'g'ri proporsionaldir: $J_i = L_{ii} X_i$ (1).

Oqimni harakatlantiruvchi kuch intensivlik faktorlaridir (T,p,μ): $J_i = L_{ii}(-\text{grad } T)$ (2), ya'ni issiqlik oqimi uchun $X_i = -\text{grad } T$, komponentning oqimi uchun $X_i = -\text{grad } \mu$.

Fenomenologik qonunlar qaytmas jarayonlarning qonunlarini ifodalaydi:

-Furye qonuni: issiqlik oqimi temperatura gradiyentiga proporsional;

-Fik qonuni: massa oqimi kontsentrasiya gradiyentiga proporsional;

-Om qonuni: elektr oqimi potensialning gradiyentiga proporsional.

Statsionar jarayon (vaqtga bog'liq bo'lmagan, qaytar jarayonga eng yaqin) 2 guruhga bo'linadi:

-faqat bitta xossaning gradienti (T yoki p) ta'siridagi;

-bitta xossaning gradienti 2- xossaning gradiyentini keltirib chiqaradi, unda (1) tenglama o'rniga quyidagini yozamiz: $J_i = L_{ii}X_i + L_{ik}X_k$ (3), $J_k = L_{ki}X_i + L_{kk}X_k$ (4). (3) va (4) tenglamalarga termodiffuziya, Dyufur effekti, diffuzion potentsialning yoki konsentrasyon qutblanishning hosil bo'lishi misol bo'ladi. (3) va (4) tenglamalarning ko'rsatishicha, ikkala oqim o'zaro bir-biriga ta'sir qiladi, uning oqibatida temperatura gradienti tarkib gradientini keltirib chiqaradi.

Oqimlar jarayonida sistemaning entropiyasi ortadi. Oqimlar va umumlashgan kuchlar shunday tanlanishi mumkinki, unda entropiyaning vaqt birligida ortishi $\frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i$ (5) tenglama bilan ifodalanadi. Agar (5) tenglamaga rioya qilinsa, (3) va (4) tenglamalarning L fenomenologik koeffitsientlari juda ham muhim munosabatni qanoatlantiradi. Bu munosabat Onzagerning o'zarolik munosabatidir (1931 y.) yoki kinetik koeffitsientlarning simmetriklik prinsipi: $L_{ik} = L_{ki}$ (6). (6) ga ko'ra, J_i oqimga J_k oqimning X_k umumlashgan kuchi ta'sir qilsa, J_k oqimga J_i oqimning X_i umumlashgan kuchi ta'sir qiladi va ikkala holda ham proporsionallik koeffitsientlari bir xildir. Onzagerning o'zarolik munosabati chiziq'li sohada nomuvozanat jarayonlardagi bog'lanishlarni o'rganishning asosi bo'ldi. Nomuvozanat termodinamikaning keyingi rivojlanishi va uning asoslanishi Prigojin, Glansdorf, Kazimir va boshqa olimlarning nomlari bilan bog'liq. Masalan, Prigojinning ishlarida nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining usullari oqimlar va ularni keltirib chiqaruvchi kuchlar orasidagi bog'lanish chiziqli bo'lmagan sohaga tadbqiq qilindi. Ushbu ishlariga Ilya Prigojin 1977 y. Nobel mukofotini olgan.

Aslida nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini Klauziusdan boshlab (1850 y.) hisoblasa bo'ladi, chunki u ushbu

sohadagi eng asosiy tushuncha - kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasini fanga kiritgan:

$dS - \frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{\delta Q'}{T}$ (7), bu erda $\delta Q'$ ni Klauzius kompensatsiyalanmagan issiqlik deb atagan. Tomson (Kelvin) 1854 yilda birinchi bo'lib termodinamik munosabatlarni nomuvozanat jarayonlarga qo'llagan. 1922 yilda De Donde termodinamikaning 2 qonunidagi tengsizlikni aytish bilan kifoyalanmasdan, entropiya hosil bo'lishini aniq miqdoran ta'riflash mumkin, degan g'oyani aytgan va Klauziusning kompensatsiyalanmagan issiqligini kimyoviy moyillik bilan bog'lagan.

(7) tenglama asosida 2 qonunni yanada umumiyroq ko'rinishda yozishimiz mumkin: $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$ (8).

Muvozanat jarayonlar uchun $dS = \delta Q/T$ bo'lgani uchun $\delta Q' = 0$, nomuvozanat jarayonlar uchun esa, $\delta Q' > 0$ (9), ya'ni $\delta Q'$ doimo musbat va sistemaning ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida paydo bo'ladi va sistemani qaytmas o'zgarishlarga olib keladi.

Entropiyaning to'liq o'zgarishini $dS = d_e S + d_i S$ (10) ko'rinishda yozsak, kompensatsiyalanmagan issiqlikning fizik ma'nosi tushinarli bo'ladi. (10) da $d_e S$ -tashqaridan issiqlikning yutilishi bilan bog'liq bo'lgan entropiyaning tashqi o'zgarishi (external); $d_i S$ -sistema ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida kelib chiqadigan entropiyaning ichki (internal) o'zgarishi.

(8) va (10) larni solishtirsak, $d_e S = \frac{\delta Q}{T}$ (11), $d_i S = \frac{\delta Q'}{T}$ (12) ko'rinishda yozishimiz mumkin. (12) munosabat kompensatsiyalanmagan issiqlikni sistemada nomuvozanat jarayonlar borishi natijasida entropiyaning hosil bo'lishi bilan bog'laydi.

(9) va (12) munosabatlar har qanday nomuvozanat jarayonlar sistemaning molekular holati tartibsizligining ortishini, uni yanada xaotik holatga olib kelishini ko'rsatadi. Miqdoran bu sistema holatining termodinamik ehtimolligi ortishida, demak, sistemaning entropiyasi ortishida ifodalanadi.

Shunday qilib, kompensatsiyalanmagan issiqlik $\delta Q' = T d_i S$ (13)

ga teng. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum bir tezlikda boradi, shuning uchun ularni ko'rib chiqishda vaqt kiritiladi. Bu esa,

aslida kimyoviy kinetikaning vazifasidir. Agar dt vaqt mobaynida $d_i S$ entropiya hosil bo'lsa, u holda entropiyaning hosil bo'lish tezligi $\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0$ (14).

Nomuvozanat termodinamikaning vazifasi xuddi shu σ ning qiymatini hisoblab topishdan iborat.

Izolatsiyalangan sistemalar uchun (U va $V = \text{const}$) entropiyaning to'liq o'zgarishi ichki o'zgarishga tengligini ta'kidlash lozim:

$$dS_{U,V} = d_i S \geq 0 \quad (15).$$

[4, 110-113 b.]; [7, 284-288 b.]; [8, 330-369 b.]; [9, 420-425 b.].

III.2. Lokal muvozanatlar

Agar sistemani muvozanatdan chiqarib, o'z holiga qo'yilsa, u muvozanat holatiga keladi. Ushbu jarayon relaksatsiya va unga ketgan vaqt relaksatsiya vaqti deyiladi. Sistema qanchalik katta bo'lsa relaksatsiya vaqti shunchalik uzoq bo'ladi. Ammo sistemaning shunday makroskopik alohida qismlari bo'ladiki, ular butun sistemaga qaraganda avvalroq muvozanatga erishadi. Bunda lokal muvozanatlar haqida gapirish mumkin va ular termodinamik kattaliklar bilan tavsiflanadi. Lekin, lokal muvozanatlar haqida gapirganda quyidagilarni nazarda tutish kerak:

- sistemaning kichik bir qismini olgan bo'lsak ham ulardagi zarrachalarning soni ko'pdir;

- muvozanat holatidan chetlanish juda kichik bo'lishi shart.

Lokal muvozanat haqidagi taxmin qaytmas jarayonlar termodinamikasining 1-postuloti rolini o'ynaydi.

III.3. Kompensatsiyalanmagan issiqlikning termodinamik funksiyalar o'zgarishi bilan bog'liqligi.

Termodinamikaning 1- va 2-qonunlari va $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q^I}{T}$ tenglamalaridan

$$\delta Q = dU + pdv = TdS - \delta Q^I \quad (1), \quad (1) \text{ tenglamadan ichki energiya} \quad dU = TdS -$$

$$pdV - \delta Q^I \quad (2) \quad V \text{ va } S = \text{const da } dU_{S,V} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (3), \text{ ya'ni}$$

kompensatsiyalanmagan issiqlik ichki energiyaning kamayishiga

teng. (3) tenglama klassik termodinamikada jarayonning o'z-o'zidan borishining hamda uning nomuvozanatligining o'lchovi hamdir.

Entalpiyaning $H=U+pV$ ko'rinishini differensiallab, dU o'rniga uning (2) dagi qiymatini qo'ysak $dH=TdS+Vdp-\delta Q^I$ (4),

$dH_{S,P}=-\delta Q^I \leq 0$ (5), ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik S va $p=\text{const}$ da entalpiyaning kamayishiga teng.

Gibbs va Gelmgols energiyalari uchun $dG_{T,P}=-\delta Q^I \leq 0$ (6), $dF_{T,P}=-\delta Q^I \leq 0$ (7).

(6) va (7) tenglamalar kimyoviy reaksiyada komponentlarning moyilligini baholashga imkon beradi:

$$-W_{\max} \leq \Delta G; \quad -W_{\max} \leq \Delta F; \quad (8).$$

Maksimal ish esa, kimyoviy moyillikning o'lchovidir.

III.4. Kimyoviy o'zgaruvchi, kimyoviy moyillik va termodinamikaning 1-qonuni

1922 yilda De Donde kimyoviy moyillik (A) ni Klauziusning kompensatsiyalanmagan issiqligi orqali quyidagicha ifodaladi:

$\delta Q^I = Ad\xi \geq 0$ (9), bu erda $d\xi = dn_i/v_i$ ga teng; ξ -kimyoviy o'zgaruvchi bo'lib, uning o'zgarishi $d\xi$ reaksiyaning «to'liq» borishini ko'rsatadi; dn_i -reaksiya davomida modda mollar sonining o'zgarishi; v_i -stexiometrik koeffitsient. Agar $\Delta\xi=1$ bo'lsa, «reaksiya bitta yugirish qildi» deyiladi. (9) munosabat De Donde tengsizligi deyiladi. Ushbu munosabat kimyoviy moyillikning klassik ta'rifidan unchalik farq qilmaydi. Masalan, $dG_{T,P}=\delta Q^I \leq 0$ va $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T} = \mu_i$ lardan: $A=W=-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\sum v_i \mu_i$ (10).

Klassik termodinamikada (Vant-Goff, Gelmgols) kimyoviy moyillikning o'lchovi sifatida maksimal foydali ishni ($T, P=\text{const}$ da) qabul qilingan, bu esa $\Delta\xi=1$ ga, ya'ni reaksiyaning 1 ta «yugirishiga» mos keladi. Ushbu ish $-\Delta G_{T,P}$ ga teng. De Donde bo'yicha moyillik klassik moyillikdan xuddi haqiqiy tezlik o'rtacha tezlikdan farq qilgani kabi farqlanadi: De Donde bo'yicha moyillik klassikga qaraganda aniqroqdir.

III.5. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning 1-qonuni

Tashqi muhit bilan energiya va modda almashinishi mumkin bo'lgan ochiq sistemalarni ko'rib chiqamiz.

Termodinamikaning 1-qonuni yopiq sistema uchun $dU = \delta Q - p dV$ bo'lsa, ochiq sistemalar uchun $dU = d\Phi - p dV$ (11) bo'ladi. $d\Phi$ -energiya oqimi (entalpiya oqimi). Ochiq sistema uchun $p dV$ real ishga mos kelmasligi mumkin, chunki sistemaning hajmi konveksiya hisobiga ham o'zgarishi mumkin.

Entalpiyaning to'liq o'zgarishi uchun (11) ni o'rniga $dH = d\Phi + V dp$ (12) deb yozishimiz mumkin. $H = f(T, p, n_i)$ deb, dH ning to'liq differensialini yozamiz va termodinamikaning 1-qonuni quyidagi ko'rinishni oladi:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i} - V\right] dp - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} dn_i \quad (13).$$

(13) tenglamaning o'ng tarafidagi oxirgi had sistema entalpiyasining moddalar miqdoriga o'zgarishi bilan bog'liqligini o'zgarishini ko'rsatadi. i- modda uchun partsial

molyar entalpiya $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} \equiv h_i$ (14) belgisini kiritamiz va dn_i ni 2

qismga bo'lamiz: $d_{int}n_i$ va $d_e n_i$. Energiyaning to'liq oqimi $d\Phi$ ni termo oqim va konveksion-diffuzion (k.d.) oqimga bo'lamiz:

$$d\Phi_{\text{termo}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i} - V\right] dp + \sum_i h_i d_{int}n_i \quad (15) \text{ va } d\Phi_{\text{k.d.}} = \sum_i h_i d_e n_i \quad (16).$$

(16) munosabat modda bilan tashqaridan keltirilgan entalpiyani ifodalaydi.

[7, 282-294 b.]; [8, 332-340 b.].

III.6. Onzagerning o'zarolik munosabati

Entropiyaning hosil bo'lish tezligi $\sigma \equiv \frac{dS^i}{dt}$ (1), u doimo

musbat $\sigma_s \geq 0$ (2).

- Energiyaning minimal dissipatsiyasining ma'nosini aniqlash uchun Onzager 2ta funksiya kiritdi:

- dissipativ potensial $\varphi(X, X) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} X_i X_k \geq 0$ (3), oqim funksiyasi

$$\Phi(J, J) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} J_i J_k \geq 0 \quad (4). \quad \varphi, \quad \Phi \quad \text{va} \quad \sigma \quad \text{lar} \quad \text{oqim} \quad \text{va}$$

$$\text{umumlashgan kuchlarning funksiyasi} \quad \sigma(J, X) = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0 \quad (5) \quad \text{va}$$

qaytmaslikning lokal o'ldhovi hisoblanadi.

Onzager variatsion usulda ekstremumlarning shartini aniqladi va oqim J kuchga X_k to'g'ri proporsionalligini aytdi:

$$J = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (6). \quad \text{Ekstremumlik sharti:} \quad \delta(\sigma - \varphi)_i = 0 \quad (7).$$

Onzager nazariyasi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining nazariy asosidir (Prigojin nazariyasi xususiy hol):

- harakat termodinamik tenglamalarining chiziqli bo'lishi;
- i -xossa oqimining sistemaga ta'sir qilayotgan barcha kuchlarga bog'liqligi;
- o'zarolik munosabati.

Ushbu munosabatlarni olishda molekular xossalar - mikroskopik qaytarlik xossasi asosiy manba bo'lgan: muvozanat holatda to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari xohlagan yo'lda tengdir.

Murakkab jarayonlar uchun Onzager $L_{ik} = L_{ki}$ (8) ekanligini ko'rsatdi. Ushbu tenglama Onzagerning mashhur o'zarolik munosabatidir.

Tashish hodisalarining nazariyasida murakkab hodisalarni - tashishning chorrahaviy hodisalarini ifodalashda yangi natijalarga erishilgan: termoelektrik hodisalar; termodiffuziya, diffuzion termoeffekt (Dyufur effekti). Umumiy holda chorrahaviy tashish hodisalarining tezligi quyidagi ko'rinishdagi chiziqli kinetik tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$J_k = \sum L_{ik} \text{grad} P_k \quad (9),$$

bu yerda - $\text{grad} P_k \equiv X_k$, umumiy holda hamma kuchlar va oqimlar o'zaro bog'liq emas, balki bir xil tenzor o'ldhoviga ega bo'lganlarigina bog'liqdir:

- termodiffuziyada massa va issiqlik oqimlari va unga javob beruvchi X_k kuchlar vektorlardir;
- anizotrop sistemalarda diffuziya va issiqlik o'tkazish koeffitsientlari 2-rangdagi tenzorlardir;

- gomogen sistemalardagi kimyoviy reaksiyalar tezliklari skalyar kattaliklardir.

Shu sababli, (9) tenglamada turli tenzor o'lchamlaridagi oqimlar uchun barcha L_{ik} lar nolga teng. Masalan, komponentning diffuzion tashilish tezligining kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri kutilmaydi.

Demak, qaytmas jarayonlar chiziqli termodinamikasining usullari quyidagi shartlar bajarilganda tashish hodisalarini ifodalashga qo'llanishi mumkin:

- sistemada lokal muvozanatlar o'rnatilishi;
- "yo'qotilgan ishning" issiqlikka to'liq o'tishi;
- oqim va kuchlarni bog'lovchi chiziqli kinetik qonunlar bajarilishi;

Onzagerning o'zarolik munosabatini ishlatish mumkinligi.

Qaytmas jarayonlarning termodinamik analizida Prigojin teoremasi muhimdir, u nomuvozanat sistemaning statsionar holati bilan nostatsionar holati orasidagi farqni ko'rsatadi: agar sistema yuqoridagi 4 ta talabga javob bersa, barcha L_{ik} koefitsientlar o'zgarmas bo'lsa, P_k ning doimiy qiymatlarini statsionar holatda ushlab turganda entropiyaning hosil bo'lishi σ minimal bo'ladi.

Belgilashlar: J_k -oqim; X_k -kuchlar; P_k -umumlashgan kuchlar;

σ -qaytmas jarayonlarda entropiyaning lokal ortishi;

φ -dissipativ potensial; Φ -oqim funksiyasi.

[7, 288-294 b.]; [8, 335-356 b.].

IV bob. Gomogen va geterogen muvozanatlar.

IV.1. Asosiy tushunchalar va ta'riflar

Faza, komponent, komponentlar soni, erkinlik darajasi tushunchalari. Fazaviy muvozanatning asosiy qonuni – Gibbsning fazalar qoidasi: $F=k-\Phi+n$, bu erda F -erkinlik darajasi; k -komponentlar soni; Φ -fazalar soni; n -mustaqil o'zgaruvchilar soni.

Sistemaning variantligi. Sistemalarning sinflanishi. Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi: $F=3-\Phi$. Suvning holat diagrammasi: bug'lanish, suyuqlanish, haydalish

(vozgonka) egrilari. Bug`lanish egrisi uchun Klapayron-Klauzius tenglamasining taqribiy ko`rinishi: $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{bug'l}}{RT^2}$ (1)

Klapayron-Klauzius tenglamasining integral ko`rinishi:

$$\lg p = -\frac{\Delta H_{bug'l}}{2,303RT} + C \quad (2), \text{ bu yerda } C\text{-integrallash doimiysi.}$$

Demak, $\lg P$ ning $1/T$ dan bog`liqligi chiziqlidir: $\lg p = -\frac{A}{T} + B$ (3),

$$\text{bu yerda } A = -\frac{\Delta H_{bug'l}}{2,303R}; B=C.$$

Ko`pincha (1) ni  $P_1$  dan  $P_2$  gacha va  $T_1$  dan  $T_2$  gacha integrallash natijasida hosil bo`lgan tenglamadan foydalaniladi:

$$\lg \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{bug'l}(T_2 - T_1)}{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (4) \text{ yoki } \Delta H_{bug'l} = \frac{2,303R \cdot \lg \frac{P_2}{P_1} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (5)$$

Ushbu tenglama bo`yicha bug`lanish yoki vozgonka issiqliklarini hisoblasa bo`ladi. Molyar bug`lanish issiqligi λ ni topish uchun moddaning molekulyar massasiga bo`lib yuboriladi.

[1, 214-225 b.]; [2, 153-162 b.]; [4, 347-350 b.]; [5, 86-98 b.].

IV.2. Birinchi va ikkinchi tur fazaviy o`tishlar.

Erenfest tenglamasi

Suyuqlanish, sublimatlanish, bug`lanish, moddaning bir allotropik modifikatsiyasidan boshqasiga kabi o`tishlar o`zaro muvozanatdagi fazalarning izobar- izotermik potentsiallarining tengligi va moddaning bir fazadan ikkinchisiga o`tishda entropiya va hajmning sakrab o`zgarishi bilan tavsiflanadi. Fazaviy o`tish temperaturasi bo`lgan ma'lum bir temperatura izobar-izotermik potentsialning birinchi darajali xossalari egrilarida funksional bog`lanish uzilishi kuzatiladigan o`tishlar birinchi tur fazaviy o`tishlar deyiladi: $\Delta G=0; \Delta S \neq 0; \Delta V \neq 0$ (1)

$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T dP + \Delta \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P dT = 0$ (2). ushbu tenglama Klauzius-Klapayron tenglamasiga o`tishi mumkin, bu esa birinchi tur fazaviy o`tishlarni ifodalashda asosiy termodinamik munosabatdir.

Ikkinchi tur fazaviy o`tishlar temperaturalarning ma'lum intervalida kuzatiladi va izobar-izotermik potentsialning birinchi

darajali xossalarning uzluksiz o'zgarishlari bilan tavsiflanadi. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlarning shartlari quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G=0; \quad \Delta S=0; \quad \Delta V=0 \quad (3).$$

Shu bilan birga, ikkinchi tur fazaviy o'tishlarda izobar-izotermik potentsialning ikkinchi darajali hosilalari sakrab o'zgaradi: $\left[\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial T^2} \right]_p = - \left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta C_p}{T} \neq 0; \quad (4)$

$$\left[\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial p^2} \right]_T = \left[\frac{\partial(\Delta V)}{\partial p} \right]_T = -\Delta(\beta) V_0' \neq 0; \quad (5). \quad (4) \text{ va } (5) \text{ tenglamalardan}$$

$$\text{Erenfest tenglamasi kelib chiqadi: } \Delta C_p = \frac{T \cdot V_0 (\Delta \alpha)^2}{\Delta \beta V_0'} \quad (6).$$

Ikkinchi tur fazaviy o'tishlarga ferromagnit holatdan paramagnitga yoki metallarning oddiy metall holatdan o'ta o'tkazuvchan holatga o'tishi misol bo'ladi.

[1, 165-171; 222-223 b.]; [7, 129-132 b.]; [10, 271-275 b.].

IV.3. Kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmalar tutgan sistemalar

Agar A va B komponentlar parchalanmasdan kongruent ravishda suyuqlanadigan barqaror kimyoviy birikma $A_m B_n$ hosil qilsa, sistema holat diagrammasining likvidus chiziqlarida keskin maksimum paydo bo'ladi. Bunda kristall fazaning tarkibi suyuq fazaning tarkibiga mos keladi. «Tarkib-xossa» diagrammasida kimyoviy birikma hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lgan maksimum nuqta singulyar yoki distektik nuqta deyiladi. Singulyar nuqtaning ikki tarafida E_1 va E_2 evtektik nuqtalar joylashgan bo'ladi. Suyuq qotishma (eritma) va 2 ta kristall faza o'zaro muvozanatda bo'lgan nuqtaga evtektik nuqta deyiladi. Kongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikma suyuqlanish temperaturasidan yuqorida ham barqaror bo'ladi. Bunday holat diagrammasi evtektikaga ega bo'lgan 2 ta holat diagrammalaridan ($A+AB$) va ($AB+B$) iboratdir. Suyuqlanish temperaturasidan yuqorida $F=1$ bo'ladi, chunki $\Phi=1$, $k=1$ va $F=k-\Phi+1=1-1+1=1$; suyuqlanish temperaturasida esa, $k=1$, lekin $\Phi=2$ bo'lgani uchun (suyuq faza va AB kimyoviy birikmaning kristallari) va $F=1-2+1=0$, ya'ni sistema invariant (yoki nonvariant) bo'lib, o'zgarmas temperaturada kristallanadi. Demak, o'zgarmas tarkibli qattiq kimyoviy birikma bir fazali va bitta kristall panjaraga ega bo'ladi, unda komponentlarning zarrachalari to'g'ri ketma-

ketlikda joylashgan va kristall panjaraning hamma joyida komponentlar orasidagi munosabat bir xildir.

A va B komponentlari beqaror kimyoviy birikma hosil qila oladigan ikki komponentli sistemalar inkongruent ravishda suyuqlanuvchi sistemalar deyiladi. Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikma $T_{\text{suyuqlanish}}$ temperaturasidan pastdagina barqarordir. Inkongruent suyuqlanishda kristall fazaning tarkibi suyuq fazaning tarkibidan farq qiladi. Suyuqlanish temperatura-siga to'g'ri kelgan nuqta peritektik (o'tar) nuqta deyiladi. Peritektik nuqtada ham, evtektik nuqta kabi, suyuq qotishma va ikkita qattiq faza muvozanatda bo'ladi. Ammo, sovitilganda 3 fazali sistemalardagi jarayonlar tubdan farq qiladi: evtektik nuqta ikkala faza kristallanishining quyi nuqtasi bo'lib, unda birdaniga 2 ta qattiq faza ajralib chiqadi. Evtektik nuqtada suyuq qotishma ikki kristall fazalar bilan muvozanatda bo'lib, bu kristall fazalarning biri suyuq qotishmaga nisbatan 1-komponent bilan boyigan bo'lsa, ikkinchisi 2-komponent bilan boyigan bo'ladi. Peritektik nuqtada esa, bir qattiq faza ajralsa, shu vaqtning o'zida ikkinchi faza suyuqlanadi. Suyuq qotishma bilan muvozanatda turuvchi ikki xil kristallning har biri suyuq qotishmaga nisbatan bir komponentning o'zi bilangina boyigan bo'ladi. Peritektik nuqta bir fazaning kristallanish boshlanishining quyi nuqtasi bo'lsa, ikkinchi faza uchun kristallanishning yuqori nuqtasidir.

[1, 234-239 b.]; [2, 168-172 b.]; [11, 115-118 b.].

IV.4. Komponentlari o'zaro cheksiz va chekli eriydigan qattiq eritmali sistemalar

Ikki yoki undan ko'proq komponentlardan iborat tarkibi o'zgaruvchan bir jinsli sistemalarni qattiq eritmalar deyiladi. qattiq eritmalar 2 xil bo'ladi: kiritib joylashtirilgan qattiq eritmalar va o'rin olish natijasida hosil bo'lgan qattiq eritmalar.

Kiritib joylashtirilgan qattiq eritmalarda bir komponentning zarrachalari (atom, molekula, ion) ikkinchi komponent kristall panjarasining tugunlari orasida joylashadi. Bunday eritmalar, masalan, bor, uglerod, vodorod va azot kabi metallmaslarni metallarda eritib olinadi.

O'rin olish qattiq eritmalarida bir komponentning zarrachalari boshqa komponentning kristall panjara tugunlaridagi

zarrachalarining o`rnini oladi: kimyoviy birikmalar atom va ionlarining kristall panjarada bir-birining o`rnini olish xossasiga izomorfizm deyiladi. O`rin olish qattiq eritmalarida panjara turi va atomlar soni saqlanadi, lekin uning hajmi va zichligi o`zgaradi. Qattiq eritma hosil bo`lishi uchun qator shartlar bajarilishi kerak. Qattiq eritmalar kimyoviy birikmalardan yoki oddiy moddalardan hosil bo`lishi mumkin.

Qattiq eritmalarini hosil qiluvchi sistemalar cheksiz va chekli eruvchanlikka ega bo`lishi mumkin:

- suyuq va qattiq holatlarda cheksiz eruvchi yoki cheksiz eruvchanlikka ega bo`lgan sistemalar;

- suyuq holatda cheksiz va kristall holatda chekli eriydigan moddalar yoki – chekli eruvchanlikka ega bo`lgan qattiq eritmali sistemalar;

suyuq fazada chekli eruvchan sistemalar (eritma mavzusida ko`riladi).

Chekli eruvchan holat diagrammalari 2 turli bo`ladi: 1-turdagi holat diagrammalariga ikkita qattiq eritma tutgan sistemalar kiradi, ularda qattiq eritmalar barcha temperaturalarda barqaror bo`ladi. 2- turga mansub sistemalarda esa, qattiq eritmalaridan biri ma'lum bir temperaturagacha barqarordir. Bunday diagrammalar, umumiy holda, komponentlarning bir-birida eruvchanligi o`zgarishi bilan quyidagicha o`zgaradi:

qattiq komponentlarning bir-birida eruvchanligi ortib borsa, cheksiz eruvchanlikka ega bo`lgan diagrammaga aylanadi. Diagrammaning minimum nuqtasiga mos kelgan qattiq eritma xuddi toza modda kabi o`zgarmas temperaturada suyuqlanadi, uning kimyoviy tarkibi ham doimo bir xil bo`ladi, lekin u kimyoviy birikma emas, balki qattiq eritmadir;

chekli eruvchanlikka ega bo`lgan qattiq eritmalarining bir-birida eruvchanligi kamayib borsa, natijada 1 ta evtektikali oddiy diagramma hosil bo`ladi. Ammo, ushbu diagrammada solidusdan pastda qattiq eritma bo`ladi, oddiy diagrammada esa, komponentlar qattiq holatda bir-birida erimasdan, alohida-alohida kristallanadi.

Suyuqliklarning o`zaro eruvchanligi haqida gapirsak, ularni bir necha guruhga bo`lish mumkin:

bir-birida deyarli erimaydigan suyuqliklar: benzol-suv, simob-suv;

cheklangan miqdorda oʻzaro eruvchi suyuqliklar: ammiak-suv, metil spirti-geksan, suv-anilin-ksilol;

bir-birida cheksiz eruvchi suyuqliklar: metil spirti-suv, benzol-xloroform, benzol-xloroform-uglerod toʻrt xlorid, 420°S dan yuqorida Bi-Cd-Zn.

[1, 239-244 b.]; [2, 172-175 b.]; [11, 118-121 b.].

IV.5. Uch komponentli sistemalar

Uch komponentli sistemaning tarkibini ifodalash uchun teng tomonli uchburchakdan foydalaniladi: uchburchak uchlariga toza komponentlarning tarkibi, tomonlariga 2 komponentli sistemalarning tarkibi qoʻyiladi. Uchburchakning ichidagi har bir nuqta uch komponentli sistemaning tarkibini koʻrsatadi. Uch komponentli sistemada oʻzgaruvchan kattaliklar sifatida p , T va 2 ta konsentratsiya boʻladi. Odatda 3 komponentli kondensirlangan sistemalarning tadqiqoti oʻzgarmas bosimda olib boriladi. 3 ta oʻzgaruvchidan bogʻliq boʻlgan sistemaning xossalari fazaviy diagramma orqali ifodalash mumkin, bunday diagramma 3 tomonli toʻgʻri burchakli prizma koʻrinishida boʻladi. Prizmaning asosini teng tomonli uchburchak tashkil qiladi va u uchlamchi sistemaning tarkibini koʻrsatadi, balandligi esa temperaturani belgilaydi. Teng tomonli uchburchak vositasida 3 komponentli sistemaning tarkibini ifodalashda Gibbs va Rozebum usullaridan foydalaniladi.

Uch komponentli sistemalarning erkinlik darajasi ($p=\text{const}$)da: $F=3-\Phi+1=4-\Phi$ $p=\text{const}$ $T=\text{const}$ da: $F=3-\Phi$.

Bir xil ionli va evtonikaga ega boʻlgan ikki tuz eritmasining holat diagrammasi toʻgʻri burchakli prizmaning asosi boʻlmish teng tomonli uchburchakka izotermik proyeksiyasi sifatida yoki toʻgʻri burchakli koordinatalar sistemasida ham ifodalanishi mumkin. Evtonikada eritma ikkala tuz bilan toʻyingan boʻladi.

Agar tuzlar suv bilan gidratlar yoki qoʻsh tuzlar, kompleks birikmalar yoki qattiq eritmalar hosil qilsa, ikki tuzning suvdagi eritmalarining holat diagrammalari ancha murakkab koʻrinishda boʻladi.

[1, 244-247 b.]; [2, 177-182 b.]; [11, 125-128 b.].

V bob. Eritmalar termodinamikasi.

V.1. Parsial molyar kattaliklar. Kimyoviy potensial.

Gibbs-Dyugem va Dyugem-Margulis tenglamalari

Eritma-tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgartirilishi mumkin bo'lgan bir jinsli molekulyar-dispers sistemadir. Kamida ikki komponentdan tashkil topgan bir fazali gomogen sistema chin eritma deyiladi. Kolloid eritmalar geterogen sistemalaridir. Gazsimon, qattiq va suyuq eritmalar mavjud. Suyuq eritmalarda erituvchi va erigan modda farqlanadi, molekulalarning joylashishida yaqin tartib kuzatiladi, molekulalar orasida fizik va kimyoviy ta'sirlar bo'ladi: Mendeleyev, Vant-Goff va Arrenius nazariyalari. Eritmalarning zamonaviy nazariyasi: solvatlanish va gidratlanish, solvat qavat tushunchasi.

Ideal, cheksiz suyultirilgan va noideal eritmalar farqlanadi; -issiqlik effektlari va hajm o'zgarishlari kuzatilmaydigan, entropiyaning o'zgarishi ideal gaz aralashmalarinikidek bo'lgan eritmalar ideal eritma deyiladi: $\Delta H=0$; $\Delta V=0$; $\Delta S=\Delta S_{id}$;

-erigan moddaning kontsentratsiyasi cheksiz kichik bo'lgan eritma cheksiz suyultirilgan deyiladi: erituvchi ideal eritma qonunlariga bo'ysinadi;

-ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarning termodinamik qonuniyatlariga bo'ysinmaydigan barcha eritmalarni noideal eritmalar deyiladi. Noideal eritmalarning muvozanat xossalarini Luisning aktivlik usulida o'rganiladi. Regular va atermal eritmalar noideal eritmalarning alohida namoyondalaridir.

Eritmalar termodinamik nazariyasining asosiy masalasi – eritmalar muvozanat xossalari uning tarkibiga va komponentlarining xossalariga bog'liqligini o'rganishdan iborat. Bunda parsial molyar kattaliklardan foydalaniladi: eritmaning qandaydir ekstensiv termodinamik xossasining

$X_{um} = f(p, T, n_1, n_2)$ bog'liqligi:
$$dX_{um} = \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2 \quad (1).$$

(1) da $\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_i} \right)_{p, T, j}$ (2) deb belgilasak, unda (1) tenglama sodda

ko'rinishni oladi: $dX_{um} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2$ (3), bu erda $\bar{X}_i$ -parsial molyar kattalik (PMK) yoki eritmadagi i-komponentning xossasidir.

Eritma i-komponentining PMK gi deb, p, T va boshqa komponentlarning mollar soni n_i o'zgarmas bo'lganda, eritmaga

i-komponentning cheksiz kichik miqdori qo'shilganda eritma xossasining cheksiz kichik o'zgarishiga aytiladi.

Eritmaning termodinamik xossalariga (G_{um} , H_{um} , S_{um} , ...) i-komponentning PMK gi mos keladi: $\overline{G}_i$; $\overline{H}_i$; $\overline{S}_i$; $\overline{V}_i$.

PMK ichida eng ahamiyatlisi $\overline{G}_i$ bo'lib, u kimyoviy potensialga ayniydir: $\mu_i \equiv \overline{G}_i$ yoki
$$\left(\frac{\partial G_{um}}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \mu_i \quad (4).$$

Boshqa funksiyalar ham muvozanat mezonlari bo'la oladi:

$$\left(\frac{\partial F_{um}}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} = \mu_i; \quad \left(\frac{\partial U_{um}}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} = \mu_i; \quad \left(\frac{\partial H_{um}}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_j} = \mu_i \quad (5).$$

Bu yerda o'zgarmas kattaliklar turlicha bo'layapti, PMK larda esa doimo p va T doimiy deb olinadi.

PMK lar orasida, xuddi oddiy termodinamik kattaliklar orasidagi kabi, munosabatlar saqlanib qoladi, shuning uchun PMK lar yordamida eritmaga kimyoviy termodinamikaning barcha matematik apparatini qo'llash mumkin. Bu esa, xohlagan muvozanat xossalarini termodinamik tenglamalar yordamida ifodalashga imkon beradi: komponentning eritma ustidagi bug bosimi; eritma muzlash temperaturasi pasayishi va qaynash temperaturasi ortishi; moddalarning eruvchanligi, osmotik bosim, moddaning o'zaro aralashmaydigan erituvchilarda taqsimlanishi va hokazo.

Eritma komponentlari PMK larining orasidagi munosabatlarini chiqarish uchun (3) ni eritma tarkibi o'zgarmas hol uchun integrallaymiz: $X_{um} = \overline{X}_1 n_1 + \overline{X}_2 n_2 \quad (6).$

(6) tenglamani n_1 , n_2 , $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ lar o'zgaruvchan deb, differensiallaymiz: $dX_{um} = (\overline{X}_1 dn_1 + \overline{X}_2 dn_2) + (n_1 d\overline{X}_1 + n_2 d\overline{X}_2) \quad (7).$

(3) va (7) larni solishtirsak: $n_1 d\overline{X}_1 + n_2 d\overline{X}_2 = 0 \quad (8).$

(6) va (8) tenglamalarni (n_1+n_2) ga bo'lamiz: $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2};$

$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$: $X = x_1 \overline{X}_1 + x_2 \overline{X}_2 \quad (9),$ bu erda $X = X_{um}/(n_1+n_2)$ -bir mol

eritmaning xossasi $x_1 d\overline{X}_1 + x_2 d\overline{X}_2 = 0 \quad (10).$ i ta komponentdan iborat eritma uchun summa barcha komponentlar bo'yicha olinadi: $X = \sum_i x_i \overline{X}_i; \quad \sum_i x_i d\overline{X}_i = 0 \quad (11).$

(9-11) tenglamalar Gibbs-Dyugem tenglamalari deyiladi va termodinamikaning fundamental tenglamalari qatoriga kiradi, ularning yordamida ideal eritmalarning qonunlarini (Raul, Genri) asoslab berish mumkin.

PMK sifatida μ_i olinganda Gibbs-Dyugem tenglamasi ayniqsa katta ahamiyat qozonadi: $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ (12).

(12) tenglama (10) ning o'zidir, chunki $d\mu_i = d\overline{X}_i$.

Gibbs-Dyugem tenglamasini boshqacha ko'rinishini ham xuddi shu yo'l bilan keltirib chiqarish mumkin, bunda binar sistema komponentlarining bug' bosimlarini bog'lab turuvchi tenglamalarni olamiz va ulardan Dyugem-Margulis tenglamasini chiqaramiz:

$$d \ln P_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln P_2 \quad (13)$$

(13) tenglama binar suyuq eritma ustidagi to'yingan bug' (yoki gazlarning binar eritmasi) ideal bo'lgan hol uchun adolatlidir, bunda $f_1 = P_1$ va $f_2 = P_2$ bo'ladi, ya'ni parsial uchuvchanliklar partsial bug' bosimlariga teng bo'lgan holda. Aks olda real sistemalar uchun parsial uchuvchanliklardan foydalaniladi:

$$d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (14).$$

(13) va (14) tenglamalar Gibbs-Dyugem tenglamalarining variantlari bo'lib, eritmalarning termodinamik nazariyasida katta ahamiyatga egadir.

[1, 247-288 b.]; [2, 182-190 b.]; [4, 158-184 b.].

V.2. Eritma komponentlarining kimyoviy potentsiali. Aktivlik, aktivlik koefitsienti. Uchuvchanlik, uchuvchanlik koefitsienti

Ko'pgina jarayonlarning borishida sistemadagi komponentlar mollarining soni o'zgaradi, shuning uchun: $G = f(T, p, n_1, \dots, n_i)$ bo'ladi;

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (1).$$

Bosim va temperatura doimiy bo'lganda $dG_{p,T} = \sum \mu_i dn_i$ va $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}$ (2), bu yerda μ_i -komponentning kimyoviy potentsialidir. Toza moddaning kimyoviy potentsiali ushbu modda 1 molining Gibbs energiyasiga teng: $G = \sum \mu_i n_i$ va $n=1$ da $\mu_i = G_i$

(3), chunki toza modda miqdorining 1 molga o'zgarishida Gibbs energiyasi 1 mol moddaning Gibbs energiyasiga teng bo'lgan miqdorda o'zgaradi. Demak, μ_i faqat eritmaning tarkibiga bog'liq, komponentlarning absolut miqdoriga bog'liq emas, ya'ni μ_i intensivlik faktoridir.

Ideal eritmalar uchun $\Delta \overline{H}_i = 0$; $\Delta \overline{V}_i = 0$ va $\Delta \overline{S}_{id,i} = -R \ln x_i$ bo'lgani sababli, eritma hosil bo'lishidagi kimyoviy potensialning o'zgarishi tenglamasi $\Delta \mu_i = \Delta \overline{H}_i - T \Delta \overline{S}_i$ dan quyidagini yozishimiz mumkin:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln x_1 \quad (4); \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1} \quad (5); \quad \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2;$$

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2 \quad (6); \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} \quad (7), \quad \text{bu erda } \mu_1^* \text{ va } \mu_2^* \text{-toza}$$

erituvchi va eritilgan moddalarning kimyoviy potentsiali.

Real eritmalarda i-komponentning kimyoviy potentsiali uchun (4) va (6) tenglamalarda konsentratsiya o'rniga aktivlik qo'yiladi:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i; \quad d\mu_i = RT d \ln a_i \quad (8),$$

bu yerda μ_i^0 - standart kimyoviy potentsial ($a_i^0 = 1$).

Eritma komponentining aktivligi real eritmalarda, agar bug' ideal gaz deb olinsa: $a_i \equiv p_i / p_i^0$ (9) va bug' real gaz deb olinsa $a_i \equiv f_i / f_i^0$ (10), bu erda f - uchuvchanlik (fugitivlik) deyiladi.

Eritma komponentining aktivligi deb, ideal eritmadagi komponent kimyoviy potentsialining ifodasiga qo'yib, real eritmadagi i-komponentning kimyoviy potentsiali haqiqiy qiymatini olishga imkon beruvchi kattalikka aytiladi. Aktivlik koeffitsienti deb, eritmadagi komponent aktivligining uning konsentratsiyasiga nisbatiga aytiladi: $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^0 x_i} = \frac{p_i}{p_i^0 x_i}$ (11).

Gazlarning real eritmalaridagi komponentlarning kimyoviy potentsiali Luis tomonidan parsial bosim o'rniga kiritilgan yangi funksiya-parsial uchuvchanlik orqali topiladi. Komponentning parsial uchuvchanligi uning kimyoviy potentsiali bilan bog'liq:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (12).$$

(12) ni differensiallab, $d\mu_i = RT d \ln f_i$ ni Gibbs-Dyugemning $\sum n_i d\mu_i = 0$ tenglamasiga qo'ysak, p va $T = \text{const}$ da

komponentlarning parsial uchuvchanliklari eritma tarkibiga bog'liqligini topamiz: $\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln f_i = 0$ (13), bundan binar eritma uchun $n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2 = 0$ (14) yoki

$$d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (15) \text{ chiqadi. O'z-o'zidan ko'rinib}$$

turibdiki, agar gazlarning binar eritmasi yoki binar eritma ustidagi to'yingan bug' ideal bo'lsa, unda $f_1 = p_1$ va $f_2 = p_2$ bo'ladi va $d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2$ (16). (15) va (16) tenglamalar

Gibbs -Dyugem tenglamalarining variantlaridan bo'lib, eritmalarning termodinamik nazariyasida katta ahamiyatga ega. (16) tenglama ko'pincha Dyugem -Margulis tenglamasi deyiladi.

Fugitivlikning real gazlarning bosimiga nisbati fugitivlik koeffitsienti deyiladi: $\gamma = \frac{f}{p}$; $f = \gamma p$ (17).

Fugitivlik bosimning o'lchoviga ega. Fugitivlik koeffitsientining o'lchovi yo'q. Shuni eslatib qo'yish lozimki, parsial bosim o'rniga fugitivlik yuqori bosimlarda qo'llanadi, chunki shundagina ideal gazlardan chetlanishlar sezilarli bo'ladi.

[1, 247-288 b.]; [2, 100-103; 190-210 b.]; [4, 207-210 b.].

V.3. Komponentning eritma ustidagi bug' bosimi.

Raul va Genri qonunlari

Bug' bosimi toza erituvchining bug' bosimiga qaraganda juda kichik bo'lgan (ya'ni uchuvchan bo'lmagan) moddalarning suyultirilgan eritmalari uchun Raul qonuni quyidagicha ta'riflanadi:

-erituvchi bug'i bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng: $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2$ (1). Ushbu tenglamadan

Raul qonunining boshqacha ko'rinishini va ta'rifini keltirib chiqarish mumkin:

-erituvchi bug'i bosimining absolut pasayishi erigan moddaning mollari soniga proporsional bo'lib, uning tabiatiga bog'liq emas:

$$P_1^0 - P_1 = P_1^0 x_2 \quad (2).$$

(2) dan: $P_1 = P_1^0 - P_1^0 x_2$; $P_1 = P_1^0(1 - x_2)$ va $1 - x_2 = x_1$ bo'lgani uchun: $P_1 = x_1 P_1^0$ (3), ya'ni erituvchining eritma ustidagi parsial bug' bosimi erituvchi molyar qismi bilan toza erituvchi bug' bosimi orasidagi ko'paytmaga teng.

I. Ideal eritmalar

(3) tenglamani quyidagicha ham keltirib chiqarish mumkin:

ideal gazning kimyoviy potentsiali tenglamasiga $d\mu_i = RTd \ln P_i$
ideal eritma komponentlarining kimyoviy potentsiallari
ifodalarini $d\mu_1 = RTd \ln x_1$; $d\mu_2 = RTd \ln x_2$ qo`ysak, quyidagini olamiz:
 $d \ln P_i = d \ln x_i$ (4). Bu tenglamani P_i^0 dan P_i gacha $x_i = 1$ dan x_i gacha

integrallasak: $\ln \frac{P_i}{P_i^0} = \ln x_i$ (5) va $\begin{matrix} P_1 = P_1^0 x_1 \\ P_2 = P_2^0 x_2 \end{matrix}$ (6) kelib chiqadi.

(6) va (3) tenglamalarning ayniyligi ko`rinib turibdi, ular Raul qonunining tenglamalaridir.

II. Cheksiz suyultirilgan eritmalar

Cheksiz suyultirilgan eritmalarida Raul tenglamasini erituvchiga qo`llasa bo`ladi, erigan modda uchun qo`llab bo`lmaydi, chunki bunday eritmada faqat erituvchi ideal eritmalar qonuniga bo`ysinadi. Ammo, kimyoviy potentsial uchun Gibbs-Dyugem tenglamasidan  $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$  erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritmasi ustidagi parsial bug` bosimining eritmaning tarkibiga bog`liqligini keltirib chiqarsa bo`ladi:
 $P_2 = K_2 x_2$ (7).

(7) ifoda Genri tenglamasidir. Genri qonunidan erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug` bosimi uning molyar qismiga proporsional ekanligi kelib chiqadi. Ideal eritmalarida  $K_2 = P_2^0$ , ya'ni Genri koeffitsienti erigan moddaning to`yingan bug` bosimiga teng bo`lganda, Genri qonuni Raul qonuniga o`tadi:  $P_2 = P_2^0 x_2$  (8). (6) va (8) tenglamalar ideal eritmalar parsial bosimlarining kichik bosimlardagi xossalarini ifodalaydi. Katta to`yingan bug` bosimlarida Raul tenglamasining aniqligi yo`qoladi, chunki bug`ning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi oshib ketadi. Bunday hollarda uchuvchanlik  $f_i^0$  ishlatiladi va Raul qonuni quyidagi ko`rinishga o`tadi: $f_1 = f_1^0 x_1 = f_1^0 (1 - x_2)$ (9).

Genri (7) tenglamasi gazlarning suyuqliklarda eruvchanligini o`rganishda katta ahamiyatga ega. Cheksiz suyultirilgan eritmalarida gazlarning eruvchanligi ularning eritma ustidagi parsial bosimiga proporsionaldir: $x_2 = \frac{P_2}{K_2} = \frac{1}{K_2} \cdot P_2$ (10).

III. Noideal eritmalar

Noideal eritmalarida erituvchi va erigan modda uchun:

$$P_1 = K_1 a_1; \quad P_2 = K_2 a_2 \quad (11).$$

Agar ikkala komponent uchuvchan bo'lsa, standart holat uchun toza komponent olinadi: $P_1 = P_1^0 a_1$; $P_2 = P_2^0 a_2$ (12).

Noideal eritmalar da Raul qonunidan musbat va manfiy chetlanishlar kuzatiladi.

[1, 225-234 b.]; [2, 164-167 b.]; [4, 390-396 b.] [6, 244-249 b.]; [11, 110-114 b.].

V.4. Ebulioskopik va krioskopik qonunlar

Ebulioskopik qonunga ko'ra uchmaydigan modda eritilganda u erituvchining bug' bosimini kamaytirib, qaynash temperaturasi oshiradi. To'yingan bug' bosimi tashqi bosimga tenglashganda suyuqlik qaynaydi. Eritma va erituvchining qaynash temperaturasi orasidagi farq ΔT_q ni Raul qonunidan foydalanib hisoblash mumkin: Klapeyron-Klauzius tenglamasidan erituvchining qaynash temperaturasi dp/dT ning qiymati aniqlanadi va quyidagi tenglama keltirib chiqariladi: $\Delta T_q = \frac{RT_o^2}{\lambda} \cdot x_2$ (1), ya'ni ideal eritma qaynash

temperaturasi ortishi erigan moddaning molyar qismiga to'g'ri proporsional (λ -erituvchining molyar bug'lanish issiqligi). (1) tenglamani suyultirilgan eritmalar uchun qulayroq ko'rinishga keltirishimiz mumkin: $\Delta T_q = \frac{RT_o^2}{1000 L} \cdot m$ (2), bu erda

$L = \frac{\lambda}{M}$ -erituvchining solishtirma bug'lanish issiqligi;

m -eritmaning molyalligi: $x_2 = \frac{M}{1000} \cdot m$ (2) tenglamadagi $\frac{RT_o^2}{1000 L} = K_e$ (3),

bu erda K_e - ebulioskopik doimiy deyiladi, u faqat erituvchining xossalari bog'liq, uni qaynash temperaturasi molekulalar ortishi ham deyiladi, chunki $m = 1$ da: $\Delta T_q = K_e$ (4).

Turli erituvchilar uchun K_e doimiy sonidir: $K_e = 0,52^\circ$ (H_2O); $1,20^\circ$ (C_2H_5OH); $2,60^\circ$ (C_6H_6); $5,00^\circ$ (CCl_4)

Krioskopik qonun. Suyuqlik va undan kristallanish natijasida ajralib chiqqan qattiq modda muvozanatda bo'lgan temperatura suyuqlikning muzlash temperaturasi deyiladi, ya'ni ushbu temperaturada suyuqlik va qattiq modda bir xil uchuvchanlikka (yoki bir xil to'yingan bug' bosimiga) ega bo'ladi. Uchmaydigan moddalarning eritmaları toza erituvchiga nisbatan pastroq temperaturada muzlaydi. Muzlash temperaturasi pasayishi ΔT_{muz} , xuddi qaynash

temperaturasi ortishi kabi, eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan ortadi. ΔT_{muz} bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik Klapeyron-Klauzius tenglamasidan foydalanib, topiladi. Qattiq jism – bug` va eritma – bug` muvozanatlari uchun Klapeyron-Klauzius tenglamalaridan foydalanib va suyultirilgan eritmalar uchun Raul qonunidan $\ln \frac{p}{p_0} \approx x_2$ ekanligini

hisobga olsak $\Delta T_{\text{muz}} = \frac{RT_o^2}{Q} \cdot x_2$ (5), ya'ni muzlash temperaturasi pasayishi erigan moddaning molyar qismiga proporsional bo'ladi, bu yerda $Q = (\lambda_{\text{sublimatlanish}} - \lambda_{\text{bug`lanish}})$.

Suyultirilgan eritmalar uchun $x_2 = \frac{M}{1000} \cdot m$ ekanligini hisobga

olsak: $\Delta T_{\text{muz}} = \frac{RT_o^2}{1000q} \cdot m$ (6), bu erda $q = \frac{Q}{M} - 1$ g qattiq fazaning “yashirin suyuqlanish issiqligi”, aniqrog'i kristall panjaralarning buzilishi uchun talab qilingan issiqlik. (6) tenglamadagi $\frac{RT_o^2}{1000q} = K_{\text{muz}}$

(7) muzlash temperaturasi molekulyar pasayishi deyiladi: $m=1$ da $K_{\text{muz}} = \Delta T_{\text{muz}}$ (8). Ushbu konstanta faqat erituvchining xossalari bog'liq bo'lib, turli eritilgan moddalarning eritmaları uchun bir xildir:

$K_{\text{muz}} = 1,86^0$ (H_2O); $48,20^0$ (kamfora).

Yuqoridagi tenglamalardan erigan moddaning MM sini aniqlashda foydalanish mumkin:

$$\frac{\Delta p}{p^o} = K_m; \Delta T_q = K_e m; \Delta T_{\text{muz}} = K_{\text{muz}} m \quad (9).$$

Agar **a** g erigan modda va **b** g erituvchi tutgan eritma tayyorlasak $m = 1000 a/b \cdot M$ ni olamiz, uni (9) tenglamalarga qo'ysak:

$$M = \frac{1000 \cdot a \cdot K}{b \cdot \frac{\Delta p}{p}} = \frac{1000 \cdot a \cdot K_e}{\epsilon \cdot \Delta T} = \frac{1000 a K_{\text{muz}}}{\epsilon \cdot \Delta T_{\text{muz}}} \quad (10).$$

[1, 276-283 b.]; [2, 197-200 b.]; [4, 198-200 b.]; [6, 160-166 b.].

V.6. Diffuziya va osmos. Osmotik bosim qonunlari.

Taqsimlanish koeffitsienti. Ekstraksiya

Diffuziya. Aralashma konsentratsiyasining tashqi ta'sirlarsiz o'z-o'zidan tenglashish jarayoni diffuziya deyiladi. Termodinamik nuqtayi-nazardan diffuziya qaytmas jarayon

bo`lib, sistema entropiyasining ortishi bilan boradi. Molekular-kinetik nuqtayinazardan diffuziya molekulalarning xaotik issiqlik harakati natijasi bo`lib, zarrachalarning geometrik fazoda teng taqsimlanishga olib keladi. Jarayonni miqdoriy tavsiflash uchun diffuziya tezligi (diffuzion oqim) $\frac{1}{s} \cdot \frac{dm}{dt}$

tushunchasi kiritilgan: diffuziya yo`nalishiga perpendekular bo`lgan birlik maydondan birlik vaqt ichida diffuziyalanuvchi moddaning miqdoriga diffuziyon oqim deyiladi. Diffuziyaning asosiy qonunlarini Fik o`rnatgan:

- temperatura doimiy bo`lganda diffuziya tezligi diffuziyalanuvchi moddaning kimyoviy potentsiali (konsentratsiyasi) gradientiga to`g`ri proporsional (Fikning 1-qonuni): $\frac{1}{s} \cdot \frac{dm}{dt} = -D \text{grad} C = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$ (1),

bu erda $\text{grad } C = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$ -birlik uzunlik uchun konsentratsiya o`zgarishi (eng sodda holdagi diffuziya); D – diffuziya koeffitsienti.

Fikning 1-qonuni ifodasi faqat statsionar jarayonlar uchun qo`llanilishi mumkin bo`lgani sababli, undan D ni aniqlab bo`lmaydi, chunki konsentratsiya gradiyenti fazoda va vaqtda o`zgaradi. Shu sababli, bu maqsadlarga Fikning 2-qonunidan foydalaniladi: $\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t$ (2).

Osmos. Yarim o`tkazgich parda (membrana) orqali bir taraflama diffuziya jarayoni osmos deyiladi. Yarim o`tkazgich materiallar tabiatda ko`p tarqalgan. O`simlik va hayvonlarning har bir hujayrasi yarim o`tkazgich qobuq bilan qoplangan. Yarim o`tkazgich membranalarni tayyorlash ham mumkin: sellofan, turli yuqori molekulali birikmalar, mineral kolloid cho`kmalar. Yarim o`tkazuvchanlik mexanizmi hozirgacha to`liq aniqlanmagan. Yarim o`tkazgich materiallar o`zini molekular elaklar kabi tutadi, degan taxminlar ham noto`g`ri bo`lib chiqdi. Yarim o`tkazgichlik sirdagi hodisalarga (adsorbsiya) bog`liq bo`lishi mumkin, ammo ushbu masala ham oxirigacha o`rganilmagan. Ideal membranalar tabiatda yo`qligini ta'kidlash lozimdir.

Osmos hodisasini birinchi bo'lib 1877 yili botanik Pfeffer o'rgangan. Osmosning tabiatdagi rolini daraxtning tanasiga suv va mineral tuzlarning kirib borish mexanizmi orqali ko'rsatish mumkin: osmos hisobiga suv gipotonik eritmadan o'simliklarning hujayralariga so'riladi va hujayrama-hujayra daraxt tanasi bo'yicha o'nlab metr'larga ko'tarilishi mumkin (endoosmos). Endoosmos gipotonik eritmalarda, ekzoosmos esa, gipertonik eritmalarda sodir bo'ladi. O'simlik va hayvonlar to'qimalarining elastikligi ham (turgor) osmos bilan tushuntiriladi: agar o'simlik to'qimalari gipotonik eritmada bo'lsa, hujayralarga borayotgan suv ulardagi bosimni oshiradi va hujayra membranasini uning sellulozadan tashkil topgan tashqi zich qobuqqa siqadi.

Osmos hayvonlar hayotida ham katta ahamiyatga ega. To'qimalardagi osmotik bosimning har qanday buzilishlari turli kasalliklarga olib keladi. Dorilarni qon tomiriga yuborilayotganda ham to'qimalarning osmotik xossalarini e'tiborga olish zarur: kiritilayotgan eritmaning osmotik bosimi qon plazmasining bosimi bilan bir xil, ya'ni u bilan izotonik bo'lishi kerak. Masalan, odamlarning qon tomirlariga ko'p miqdorda kiritilishi mumkin bo'lgan fiziologik eritma (0,9% li NaCl) izotonik eritmadir.

Osmotik bosim qonunlari. Osmotik bosim – osmosni to'xtatish uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan qo'shimcha bosimdir. 1886 yilda Vant-Goff, botaniklar Pfeffer va De-Frizlarning tekshirishlariga asoslanib, eritmalarning fizikaviy nazariyasini yaratdi, osmotik bosimning konsentratsiya va temperaturaga bog'liqlik qonunlarini ochdi:

$\pi = cRT$ (3), bu erda c – molyar konsentratsiya; ushbu tenglama $pV = nRT$ va $c = \frac{n}{V}$ ekanligini hisobga olib chiqarilgan.

(3) tenglama faqat noelektrolitlarning cheksiz suyultirilgan eritmaları uchun adolatlidir, real eritmalarning osmotik bosimi yuqoriroq bo'ladi. Eritmalarning osmotik bosimi ularning barcha xossalari bilan bevosita bog'langan: to'yingan bug' bosimi, qaynash va muzlash temperaturaları.

Vant-Goff qonuni termodinamik yo'l bilan ham chiqarilishi mumkin.

Taqsimlanish koeffitsienti: O'zaro erimaydigan yoki chekli eruvchanlikka ega bo'lgan aralashmaga 3-modda qo'shilsa, muvozanat qaror topgandan so'ng, 3-modda ikkala qavatda taqsimlanadi va turli konsentratsiyali eritmalar hosil qiladi. Ikki faza orasida taqsimlangan moddaning muvozanat sharti uning fazalardagi kimyoviy potentsiallarining tengligi bo'ladi: $\mu_3' = \mu_3''$. Kimyoviy potentsiallar konsentratsiyaga proporsional bo'lgani uchun $K_{\text{taqsimlanish}} = \left(\frac{x_3'}{x_3''} \right)$ (4) deb yozishimiz mumkin. Hosil

bo'lgan eritmalar noideal bo'lsa $K_{\text{taqsimlanish}} = \left(\frac{a_3'}{a_3''} \right)$ (5) va $a_i = \gamma_i c_i$

bo'lgani uchun $K = \frac{\gamma_3' c_3'}{\gamma_3'' c_3''}$ yoki $K' = \frac{c_3'}{c_3''}$; $K' = K \frac{\gamma_3''}{\gamma_3'}$ deb yozishimiz mumkin.

Cheksiz suyultirilgan eritmada aktivlik koeffitsienti 1 ga yaqinlashadi, ularning nisbati esa taxminan o'zgarmas bo'lib qoladi. Shuning uchun cheksiz suyultirilgan eritmalarda taqsimlanishning formal koeffitsienti K' konsentratsiyaga deyarli bog'liq emas. Bunday eritmalarda K va K' ning qiymatlari deyarli teng. Ikkita erituvchida taqsimlanayotgan komponentning aktivliklari aniq bo'lsa, (5) tenglamani dissotsilanish yoki assotsilanish jarayonlari uchun qo'llasa bo'ladi.

Ekstraksiya: Ekstraksiya ikkita aralashmaydigan erituvchilarda moddaning taqsimlanishiga asoslangan. Erigan moddani erituvchi bilan deyarli aralashmaydigan boshqa erituvchi yordamida (ekstragent) eritmadan ajratib olish **ekstraksiya** deyiladi. Ekstraksiya murakkab tabiiy va texnikaviy eritmalardan tashkiliy qismlarini ajratib olishda keng ishlatiladi. Kimyoviy texnologiyada ekstraksiya jarayoni vertikal kolonnalarda olib boriladi.

[1, 283-292 b.]; [2, 202-207 b.]; [6, 166-175 b.].

V.7. Suyuqlik –bug` muvozanati. Gibbs-Konovalov qonunlari. Azeotrop aralashmalar

Uchuvchan moddalar eritmaları bug` bosimining qonuniyatlarini Konovalov qonunlari ifodalaydi. Ikkala komponenti uchuvchan suyuqliklardan iborat bo'lgan eritmalar

uchuvchan aralashmalar deyiladi (neft va toshko'mirni qayta ishlash mahsulotlari bunga misol bo'ladi). Uchuvchan aralashmalar 2 xil bo'ladi: bug` umumiy bosimining eritma tarkibidan bog`lanishida ekstremal nuqtalar bo'lmagan va ekstremal nuqtalarga ega bo'lgan bog`lanishli aralashmalar. Konovalov qonunlari suyuqlik bilan bug`ning tarkibi orasidagi munosabatlarni o`rnatganligi sababli uning amaliy ahamiyati juda katta. Masalan, rektifikatsiya jarayonlari suyuqlik-bug` muvozanati o`rnatilganda suyuqlikning va bug`ning tarkiblari teng emasligiga asoslangan. Ushbu hodisalarni ifodalashda Gibbs-Dyugem tenglamalari ahamiyatlidir, chunki uchuvchan aralashmalar, asosan, noideal eritmalaridir.

Avvalo bug` va suyuq fazalarning muvozanat holatdagi tarkiblarini ko`rib chiqamiz. O`zining bug`i bilan kontaktda bo'lgan ideal suyuq eritmalar uchun ham tarkiblar turlicha bo`lishi mumkin ekan. Raul, Genri, Klapayron-Mendeleyev va Dalton qonunlaridan:

$$y_i = \frac{p_i}{p_\Sigma} = \frac{p_i^o x_i}{p_\Sigma} \text{ yoki } \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^o}{p_\Sigma} \quad (1).$$

(1) tenglamadan ideal eritmalarda bug` fazasi uchuvchanligi yuqoriroq komponent bilan boyiganligi kelib chiqadi. Ikkala komponent bug` bosimlari teng $p_1^o = p_2^o$ bo'lganda bug` va suyuq fazalarning tarkiblari teng bo'ladi. Bug` fazasi doimo uchuvchanroq komponent bilan boyigan bo`lishi juda ham tabiiy holdek ko`rinadi, ammo bu tabiat qonuni emas: real sistemalarning bug` fazasi uchuvchanligi kamroq komponent bilan ham boyigan bo`lishi mumkin ekan.

Real eritmalarda parsial bosim ideal eritmalarinikiga nisbatan katta yoki kichik bo`lishi mumkin, ammo u toza komponentnikidan doimo kichikdir. Shu sababli, parsial bosimlarning tarkibga bog`liqligida ekstremumlar kuzatilmaydi. Umumiy bosim esa minimum va maksimumlardan o`tishi mumkin. Ikkala komponent bo'yicha Raul qonunidan musbat chetlanishlarda umumiy bosim  $P_\Sigma$  toza komponentlarning to'yingan bug` bosimlaridan (p_1^o yoki p_2^o) oshib ketishi mumkin. Bunday holat azeotropiyaning hosil bo'lishiga olib keladi: eritmaning ma'lum tarkibida suyuqlik va bug` bir xil tarkibga ega bo`lib qoladi. Azeotrop yoki doimiy temperaturada qaynaydigan aralashmalar, xuddi individual moddalar kabi, tarkibi

o'zgarishdan haydaladi. Ammo, qaynash temperaturasi maksimumiga mos keluvchi azeotrop aralashmaning tarkibi turli bosimlarda turlicha bo'ladi. Azeotrop aralashmalarni haydash orqali ajratishning usullaridan biri xuddi shunga asoslangan.

Raul qonunidan manfiy chetlanishlarda umumiy bosimning minimumiga ($T=\text{const}$ da) yoki qaynash temperaturasi maksimumiga ($p=\text{const}$ da) ega bo'lgan aralashmalar paydo bo'ladi. Bosim va temperaturaning ekstremumlarida ikkala fazaning tarkiblari bir xildir.

Har bir komponent uchun Raul qonunidan chetlanishlar bir tipda bo'lmasa, murakkabroq holat diagrammalari kuzatiladi. O'zaro chekli eruvchi suyuqliklar uchun ham holat diagrammalari murakkab bo'ladi.

Shunday qilib, noideal suyuq eritmalarining real holat diagrammalari juda xilma-xildir. Bunday xilma-xil tajribaviy natijalardan eritmalar termodinamikasining usullari ayrim umumiy qonuniyatlarni keltirib chiqarishga erishgan: Konovalov va Vrevskiy qonunlari. Ular empirik ravishda topilgan, keyinchalik ularni Gibbs-Dyugem tenglamalari yordamida termodinamik nuqtayi nazardan asoslab berishga muvaffaq bo'lindi.

Gibbs-Konovalovning 1-qonuni: To'yingan bug', sistemaga qo'shilganda uning umumiy bosimini oshiruvchi, komponent bilan boyigan bo'ladi.

Gibbs-Konovalovning 2-qonuni: Umumiy bosimning ekstremum nuqtalarida suyuqlik va bug'ning tarkiblari bir xildir.

Gibbs-Konovalovning 3-qonuni: $T=\text{const}$ va $p=\text{const}$ da suyuq va bug' fazalarining tarkiblari simbat ravishda o'zgaradi, ya'ni

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_i} \right)_{T, p_2} > 0 \quad (2)$$

Ushbu qonunlarning bajarilishini holat diagrammalarida kuzatish mumkin. Gibbs-Konovalovning 1-qonuni komponentlarning kritik temperaturasidan uzoqroq sohada barcha eritmalar uchun bajariladi.

Gibbs-Konovalovning 2- va 3-qonunlari ham har qanday eritmalar uchun termodinamikaning umumiy qonunlari bo'lib chiqdi. Bug'ni ideal gazlarning aralashmasi deb qarash mumkin bo'lgan hol uchun Gibbs-Dyugem, Dyugem-Margulis, Dalton tenglamalaridan

$$dp_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2 \quad (3), \quad dp_1 = -\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} dp_2 \quad (T=\text{const da}) \quad (4),$$

$T=\text{const}$ da bosimning ekstremumiga javob beruvchi tarkib:
 $dp_\Sigma = dp_1 + dp_2 = 0$ yoki $dp_1 = -dp_2$ (5). (4) va (5) lardan:
 $\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{y_2}{1-y_2}$ yoki $x_2 = y_2$ (6). (6) tenglama Gibbs-Konovalovning 2-qonunini ifodalaydi.

Gibbs-Konovalovning 3-qonunini muhokama qilayotganda mavjud har bir fazaning termodinamik barqarorligining shartlarini e'tiborga olish kerak: $\left[\frac{\partial \mu_i(c)}{\partial x_i} \right]_{T,p,tarkib} > 0$; $\left[\frac{\partial \mu_i(\delta)}{\partial y_i} \right]_{T,p,tarkib} > 0$

(7). Ushbu shartlardan muvozanatdagi sistemalar uchun Gibbs-Konovalov 3-qonunining bajarilishi kelib chiqadi:
 $(\partial x_i / \partial y_i)_{T,p_\Sigma} > 0$ (8).

Uchuvchan aralashma bilan muvozanatda bo'lgan bug'ning tarkibiga temperatura ta'sirining asosiy qonuniyatlari Vrevskiy qonunlari bilan ifodalanadi:

- o'zgarmas tarkibli eritmaning temperaturasi oshirilganda uning bug'i parsial molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponent bilan boyiydi (1-qonun);

- binar sistema umumiy bosimning maksimumi bilan tavsiflansa, temperatura ortishi bilan azeotrop aralashmada parsial molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponentning kontsentrasiyasi ortadi. Sistema umumiy bosimning minimumi bilan tavsiflansa, temperatura ortishi bilan azeotrop aralashmada parsial molyar bug'lanish issiqligi kichik bo'lgan komponentning kontsentrasiyasi ortadi (2-qonun);

- binar sistema umumiy bosimning maksimumi bilan tavsiflansa, temperatura o'zgarishi bilan bug'ning va suyuq azeotrop aralashmaning tarkiblari bitta yo'nalishda o'zgaradi. Binar sistema umumiy bosimning minimumi bilan tavsiflansa, temperatura o'zgartirilishi bilan bug'ning va azeotrop eritmaning tarkiblari qarama-qarshi yo'nalishlarda o'zgaradi (3-qonun).

[1, 264-276; 427-430 b.]; [2, 211-225 b.]; [3, 376-390 b.]; [4, 194-207 b.]; [6, 190-201 b.]; [7, 111-118 b.].

VI bob. Elektrolit eritmalar.

VI.1. Arrenius nazariyasi. Kuchli elektrolit eritmalarining termodinamikasi. Kuchli elektrolit eritmalarining elektrostatik (Debay-Gyukkel) nazariyasi

Elektrolit eritmaları Raul va Vant-Goff qonunlariga bo'ysinmaydi krioskopik va ebulioskopik usullarda molekular massani hisoblashda ham zarrachalarning sonini e'tiborga olish kerak. Vant-Goff osmotik bosim nazariyasida gazlar bilan eritmaları bir-biriga o'xshash sistemalar deb qaragan bo'lsa, Arrenius Vant-Goffning nazariyasini elektrolit eritmalariga ham taalluqli deb faraz qilgan va ideal eritmalar qonunlaridan chetlanishlarni izohlab bergan.

Kuchli elektrolitlarda ionlararo elektrostatik ta'sirlar kuchli bo'lganligi sababli, ularni noideal eritmalar deb qarab aktivlik usulidan foydalanish kerak: $\ln a_2 = v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-$ yoki $a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$ (1).

Alohida ionlarning aktivliklarini tajribadan topib bo'lmaganligi sababli, elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi tushunchasi kiritilgan (kation va anionlar aktivliklarining o'rtacha geometrik qiymati):

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}; \quad v = v_+ + v_- \quad (2).$$

$$(1) \quad \text{va} \quad (2) \quad \text{dan:} \quad a_2 = a_{\pm}^v \quad (3).$$

Kation va anionlarning aktivliklarini quyidagi munosabatlar orqali ifodalasa bo'ladi: $a_+ = \gamma_+ m_+$; $a_- = \gamma_- m_-$ (4), bu erda γ_+ va γ_- - kation va anionlarning aktivlik koeffitsientlari; m_+ va m_- - elektrolit eritmasidagi kation va anionlarning molyalligi:

$$m_+ = mv_+ \quad \text{va} \quad m_- = mv_- \quad (5); \quad a_+ \quad \text{va} \quad a_- \quad \text{larning qiymatlarini} \quad (4)$$

dan (2) ga qo'ysak: $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ (6), bu erda $\gamma_{\pm}$ - elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsienti: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}$ (7); $m_{\pm}$ - elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi: $m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v}$ (8).

Elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsienti $\gamma_{\pm}$ kation va anionlar aktivlik koeffitsientlarining o'rtacha geometrik qiymatini, elektrolit ionlarining o'rtacha konsentratsiyasi $m_{\pm}$ esa, kation va anionlar konsentratsiyalarining o'rtacha geometrik qiymatini tashkil qiladi.

Komponentlar aktivligini aniqlash uchun eritmaning standart holatini bilish kerak: eritmadagi erituvchi uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadi; kuchli elektrolitning eritmadagi standart holati sifatida elektrolit ionlarining o'rtacha konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgan gipotetik eritma olinadi.

Kuchli elektrolit suyultirilgan eritmalarining elektrostatik nazariyasi 1923 yil Debay-Gyukkellar tomonidan yaratilgan bo'lib, elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsientini, kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligini nazariy hisoblashga imkon berdi hamda ion kuchi qoidasini nazariy asosladi. Bu nazariyada faqat cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun adolatli bo'lgan qator taxminlar qilingan.

[1, 293-304; 457-472 b.]; [2, 227-235 b.].

VI.2. Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi

Elektrolit eritmasidagi ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Eritma orqali elektr toki o'tkazilganda ionlarning harakati tartiblashib, ular katod va anod tomon yo'naladi va elektr zaryadini tashib, eritmaning elektr o'tkazishiga sabab bo'ladi. Metallardan elektr toki o'tganda modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi, elektrolitlardan elektr toki o'tganda esa, moddaning ko'chishi kuzatiladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik. Solishtirma qarshilikka teskari bo'lgan kattalik solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi: yuzasi 1 sm^2 bo'lgan 1 sm masofada joylashtirilgan 2 ta parallel elektrod orasidagi 1 sm^3 hajmdagi eritmaning elektr o'tkazuvchanligi: $\kappa = \frac{1}{\rho}$ (1).

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bir-biridan 1 sm uzoqlikdagi elektrodlar o'rtasida joylashib, tarkibida 1 g-ekv erigan modda bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir: $\lambda = 1000 \kappa / c$ (2).

Elektrolit eritmada har bir ion atrofida ion atmosferasining bo'lishi ionlarning tormozlanishiga olib keladi:

-ion atmosferasining ionga qarama-qarshi tomonga harakati elektroforetik (yoki katoforetik) tormozlanishni keltirib chiqaradi;

-ionning orqasidagi ion atmosferasida ortiqcha miqdorda qarama-qarshi zaryadning bo'lishi relaksatsion tormozlanishga olib keladi. Eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan kuchli elektrolitlarda ionlar harakatchanligi hamda λ ning kamayishiga relaksatsion tormozlanish sababdir (kuchsiz elektrolitlarda esa, konsentratsiya ortishi bilan λ ning kamayishiga sabab dissotsilanish darajasining kamayishidir).

Kuchli elektrolitlarda $\lambda = f(\sqrt{c})$ bog'lanish to'g'ri chiziqli bilan ifodalanadi: $\lambda = \lambda_0 - a(\sqrt{c})$, bu yerda a -erituvchi tabiatiga, dielektrik singdiruvchanligiga, qovushqoqligiga, elektrolit tabiatiga va temperaturaga bog'liq bo'lgan o'zgarmas son.

Cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmalarida ionlararo ta'sir yo'qoladi va λ chegaraviy qiymatga intiladi: $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$; $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$ (Kolraush qonuni).

Kuchli elektrolitlarda $\lambda/\lambda_\infty = f_\lambda$ elektr o'tkazuvchanlik koefitsienti deyiladi.

Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida har qanday konsentratsiyada ionlar bir-biridan erkin harakatlanadi. Kuchsiz elektrolitlar uchun $\lambda = f(c)$ bog'liqligi dissotsilanish darajasining o'zgarishi bilan quyidagicha ifodalanadi: $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$; $\lambda = \alpha \cdot \lambda_\infty$.
(3).

Kuchsiz elektrolitlarda $\lambda = f(\sqrt{c})$ bog'liqlik chiziqli emas, lekin kichik konsentratsiyalarda $\lambda = f(\sqrt{\alpha \cdot c})$ bog'lanish chiziqlidir. Kuchsiz elektrolitning dissotsilanish konstantasini aniqlash. Dissotsilanish darajasi α bo'lsa, eritmadagi kation va anionlarning konsentratsiyalari αc bo'ladi va dissotsilanmagan kislota $(1-\alpha)c$ ni tashkil qiladi. Massalar ta'siri qonunidan:
 $K_{dis} = c\alpha^2/(1-\alpha)$ (4).

Agar $\alpha \ll 1$ bo'lsa, $K_{dis} \approx c\alpha^2$ (5).

Dissotsilanish darajasi $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ va $c = \frac{1}{V}$ ekanligini hisobga olsak: $K_{dis} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty \cdot V(\lambda_\infty - \lambda)}$ (6) tenglama kelib chiqadi. Ushbu

tenglama Ostvaldning suyultirish qonunining ifodasidir.

[1, 305-319 b.]; [2, 235-248 b.].

VI.3. Kislota –asos nazariyasi

Hozirgi vaqtda kislota-asos uchun 3 xil tushuncha taklif qilingan: Brensted, Luis va Usanovich nazariyalari. Ushbu nazariyalar ichida ko'proq e'tirof etilgani Brensted nazariyasidir.

Brenstedning protolitik kislota-asos nazariyasi.

Kislota-o'zidan proton ajratib chiqarish xususiyati bor modda (protonning donori), asos-protonni biriktirib olish xususiyati bor modda (protonning aktseptori).

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlovchidan qaytaruvchiga elektron o'tsa, kislota-asos reaksiyasida kislotadan asosga proton o'tadi.

Kislota-asos reaksiyalarida protonning bilvosita roli ta'kidlanib, kislota va asos protolit deb, kislota-asos reaksiyasi esa, protolitik reaksiya deb atalgan.

Reaksiyada kislota va asos bilan bir qatorda erituvchi molekulasi ham ishtirok etsa, bunday reaksiya kislota va asosning ionlanishi deyiladi.

Ionlangan kislota va asoslarning protolit eritmalaridagi reaksiyalari neytrallanish reaksiyasi deyiladi.

Agar ionlar erituvchi bilan reaksiyaga kirishsa, bunday reaksiya solvoliz (gidroliz) deyiladi.

Erituvchilar kislota va asoslarga nisbatan olganda bir necha gruppaga bo'linadi. O'z protonini oson beruvchi erituvchilar (suvsiz CH_3COOH , chumoli kislota, sulfat kislota) protogen erituvchilar deyiladi. O'ziga protonni oson biriktirib oladigan erituvchilar (suyuq ammiak, aminlar) protofil erituvchilar deyiladi. Proton berish yoki biriktirib olish xususiyati bo'lmagan erituvchilar (benzol, xlorbenzol, toluol) aproton erituvchilar deyiladi. Aproton erituvchilarda kislota ham, asos ham ionlanmaydi, erituvchilarning o'zi ham ionlanmagan bo'ladi. Amfoter yoki amfiproton deb atalgan erituvchilarda ma'lum sharoitda proton biriktirib olish va proton berish xususiyati bo'ladi, ya'ni bunday erituvchilar, sharoitga qarab, yo kislota, yoki asos bo'lishi mumkin (masalan, suv, etil spirti).

Erituvchi molekulasi bilan solvatlangan proton lioniya ioni deb, erituvchi ionlanganda hosil bo'lgan anion liata ioni deb ataladi. Lioniya va liata ionlari konsentratsiyasining ko'paytmasi shartli avtoprotoliz konstantasi deyiladi.

Umumlashgan kislota-asos nazariyasi. Luis nazariyasiga ko'ra, moddalarning kislota-asoslik xossalari ularning tarkibida vodorod yoki kislorod bo'lishi va erituvchining ta'siriga emas, balki moddalarning tuzilishiga bog'liqdir:

-Asos erkin elektron jufti bor modda bo'lib, juft elektronlar boshqa atomning barqaror elektronlar guruh tashkil qilishda ishtirok etishi mumkin: NH_3 .

-Kislota atomida barqaror elektronlar guruh hosil qilish uchun, boshqa atomning erkin juft elektronlaridan foydalana oladigan moddalardir: AlCl_3 ; BCl_3 .

Boshqacha qilib aytganda, kislota juft elektronlar akseptori, asos esa juft elektronlar donoridir.

Shunday qilib, Luis nazariyasiga ko'ra, faqat protonli moddalargina emas, balki protonsiz-aproton moddalar ham kislota bo'la olishi mumkin. Shunday qilib, kislota tushunchasi kengaytirildi va umumlashtirildi.

M.I. Usanovich nazariyasi. Bu nazariya proton va aproton kislota-asos nazariyalarini o'z ichiga oladi va kislota hamda asos tushunchalarini yanada umumlashtirdi. Usanovich nazariyasi kislota bilan asoslarning birikib, tuz hosil qilishiga asoslangan:

-Kislota-kation berish va anion biriktirib olish xususiyati bor modda.

-Asos-anion berish va kation biriktirib olish xususiyati bor modda.

Yuqoridagi fikrlarga ko'ra, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ham kislota-asos reaksiyalarining bir turidir.

[1, 320-325 b.]; [11, 163-166 b.].

VII bob. Elektr yurituvchi kuch

Elektr energiyasining birinchi kimyoviy manbayini A. Volta 1799 yilda yaratgan. Turlicha metallar tutashgan chegarada paydo bo'lgan potentsiallar farqini volta-potensial deb atalgan va Voltaning kontakt nazariyasi fanda uzoq vaqt hukm surgan. 1889 yilda V. Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuch (EYuK) ning "osmotik" nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib, elektrod-eritma chegarasida potentsiallar sakrashi (galvani-potensial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatning hosil

bo'lishidir, deb tushuntirgan. Elektrod bilan elektrolit chegarasida umuman qo'sh elektr qavat paydo bo'lmagan taqdirda ham elektrodning potentsiali noldan farq qilishi Nernst nazariyasining noto'g'ri ekanligini ko'rsatdi: Frumkinning (1930 yillar) izlanishlariga ko'ra, nol zaryadga ega bo'lgan metallarning potentsiallari ham nolga teng emas ekan. Hozirgi zamon tushunchasiga binoan, elektrodning potentsiali ikki metall chegarasidagi volta-potentsial va elektrod-eritma chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi bilan belgilanuvchi galvani-potentsiallarning yig'indisiga tengdir.

Elektron mexanizmli va ion mexanizmli o'tkazgichlardan iborat tutash sistemaga elektrod deyiladi. Elektrodlar 1-tur, 2-tur va redoksi elektrodlar kabi sinflarga bo'linadi. Ushbu sinflarga mansub bo'lgan gaz elektrodleri, amalgamali elektrodler, ionselektiv elektrodler va standart elektrodler mavjud bo'lib, ular turlicha talablarga javob berishi kerak. Inert elektrodlerde elektrod potentsialining hosil bo'lish mexanizmi moddalarning adsorbilanishi bilan bog'liqdir.

Galvanik elementning elektr ishi $W = zFE$ ga teng bo'lib, Gibbs energiyasining kamayishi hisobiga bajariladi: $W = -\Delta G$ va $\Delta G = -zFE$ (1).

Gibbs-Gelmgols tenglamasi elektrokimyoviy jarayonlar uchun quyidagi ko'rinishni oladi:

$$\Delta G = -zFE = \Delta H - TzF(dE/dT) \text{ va } \Delta H = -zF[E - T(dE/dT)] \quad (2).$$

Vant-Goffning izoterma tenglamasidan va (1) tenglamadan galvanik elementning muvozanat konstantasini hisoblash mumkin:

$\ln K_a = zFE^\circ / RT$ va $\lg K_a = zFE^\circ / 2,303RT$ (3), bu erda E° -standart EYuK. Yakobi-Daniel elementi uchun $K_a = 2 \cdot 10^{37}$ ga teng bo'lib, bunday katta qiymat ushbu jarayonning kimyoviy qaytmas ekanligini ko'rsatadi.

Nernst tenglamasidan EYuK bilan eritmaning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni aniqlash mumkin:

$$E = E^\circ + \frac{2,303RT}{zF} \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (4) \text{ yoki } E = E^\circ + 0,059 \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (5), \text{ bu erda } z=1 \text{ da}$$

$\frac{2,303RT}{zF} = 0,059$ ga teng, $a_{ox} = a_{red} = 1$ bo'lganda $E = E^\circ$ (6) ga teng bo'lib qoladi.

Oksidlanish-qaytarilish potensialining qiymati ham oksidlovchi bilan qaytaruvchi moddalar aktivligining nisbatiga proporsionaldir. (4) tenglamadan oksidlanish-qaytarilish potentsiali uchun

$$\pi = \pi_o + \frac{2,303RT}{zF} \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (7) \text{ ifoda kelib chiqadi.}$$

Diffuzion potensial, oksidlanish-qaytarilish potentsiali, vodorod elektrodi, xingidron va kalomel elektrodleri, Veston elementi tushunchalari (mustaqil tayyorlash uchun).

[1, 325-351b.]; [2, 248-283 b.]; [11, 138-162 b.].

VIII bob. Elektrokimyoviy kinetika asoslari

Oddiy gomogen jarayonlardan farqli ravishda elektrokimyoviy reaksiyalar elektrod bilan eritmani ajratib turuvchi chegarada boradi, bunday reaksiyalar geterogendir. Elektrokimyoviy reaksiyalar katodga elektronlarni yetkazib beruvchi va anoddan elektronlarni uzoqlashtiruvchi qutblantiruvchi tok manbayi ta'sirida boradi. Sodir bo'layotgan qaytarilish yoki oksidlanish reaksiyalari elektrolitni yoki erituvchini (suvni) parchalanishga olib keladi, ya'ni elektroliz hodisasi kuzatiladi. Bu jarayon Faradey qonunlariga bo'ysunadi. Har qanday elektrod jarayon uchta bosqichdan iborat bo'ladi:

- ta'sirlashayotgan moddalarning elektrod yaqiniga kelishi;
- elektronlarning uzatilishi yoki ionlarning fazalararo chegaradan o'tishi bilan bog'liq bo'lgan elektrokimyoviy bosqich;
- reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotni elektrod sirtidan uzoqlashtirish.

Birinchi va uchinchi bosqichlar bir xil qonuniyatlarga bo'ysunadi va massa tashish bosqichlari deyiladi. Ikkinchi bosqich asosiy hisoblanadi va zaryadsizlanish-ionlanish bosqichi deyiladi. Jarayonlarning umumiy tezligi yuqoridagi bosqichlarning eng sekin boradigani bilan belgilanadi. Eng kichik tezlikka ega bo'lgan bosqich limitlovchi bosqichning qutblanishi bilan belgilanadi. Elektrokimyoviy jarayonlarning tezligini boshqarish uchun limitlovchi bosqichning tezligini aniqlash zarur va shu bosqich qanday qonuniyatlarga bo'ysunishini bilgan holda unga ta'sir o'tkazish mumkin.

Agar hamma reagentlar uchun fazalarni ajratib turuvchi sirt bilan fazalarning ichidagi kimyoviy potentsiallarning farqi nolga intilsa, ya'ni fazalarni ajratib turuvchi sirtga reagentlarni keltirish katta tezlikda sodir bo'lsa, u holda fazalararo reaksiya eng sekin bosqich bo'ladi. Bunda reaksiya kinetik sohada borayapti deyiladi. Agar bu farq birgina komponent uchun maksimal qiymatga erishsa, statsionar jarayon diffuzion sohada boradi va eng sekin bosqich massa uzatish bosqichi bo'ladi. Shuning uchun kimyoviy jihatdan o'xshamagan ko'pgina jarayonlar bir xil diffuzion qonunlar bo'yicha boradi.

Qolgan hollarda aralash sohada boruvchi geterogen jarayon haqida gapiriladi, bunda ikki yoki undan ko'proq bosqichlar jarayonning umumiy tezligini chegaralaydi.

Limitlovchi bosqichga bog'liq ravishda konsentratsion qutblanish va o'ta kuchlanish hodisalari sodir bo'ladi.

Konsentratsiyalarning farqi eritma ichidagi elektrodning sirtiga elektrolitning diffuziya oqimini $j_{d.el.}$ keltirib chiqaradi va zaryadlarning tashilishi kuzatiladi. Geterogen kinetika tenglamasiga o'xshash quyidagi tenglama chiqadi:

$$J_{d.el.} = nF \frac{D}{\delta} (c_0 - c_1) = nF \frac{D}{\delta} c_0 (1 - c_1/c_0) = \beta_{el} c_0 (1 - c_1/c_0) \quad (1).$$

Statsionar holatlarda zaryadsizlanish tokining zichligi zaryadsizlanayotgan ionlarning diffuzion oqimiga teng.

Zaryadsizlanish-ionlanish tezligi $j = j_0 \{ \exp(-zF\alpha_k \eta / RT) - \exp(zF\alpha_a \eta / RT) \}$ (2)

tenglama bilan ifodalanadi. Bu tenglama Frumkin-Folmer tenglamasi deyiladi va zaryadsizlanish-ionlanish kinetikasining asosiy tenglamasi hisoblanadi. Agar o'ta kuchlanish $\pm 60 mV$ dan ko'p bo'lsa (2) tenglama quyidagi $\bar{j} = j_0 \exp(-zF\alpha_k \eta / RT)$ (3)

ko'rinishni oladi, $z=1$ uchun:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j \quad (4) \text{ va } \eta = a + b \lg j \quad (5) \text{ yozish mumkin.}$$

(5) tenglama Tafel tenglamasi deyiladi.

[1, 478-483 b.]; [2, 384-393; 405-426 b.]; [11, 317-338 b.].

Adabiyotlar

1. H.U.Usmonov, H.R.Rustamov, H.R.Rahimov. “Fizikaviy ximiya”. Toshkent: “O`qituvchi”, 1974, 488 b.
2. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. «Физическая химия». М.: «Высшая школа», 2001, 510 с.
3. В.А. Киреев. «Курс физической химии». М. : «Химия», 1975, 776 с.
4. Я.И. Герасимов. «Курс физической химии». М.: «Химия», 1968, Т. 1, 624 с.; Т.2, 656 с.
5. Ф.Даниэльс, Р. Олберти “Физическая химия”. М.: “Мир”, 1978, 645 с.
6. М.В.Товбин “Физическая химия”.Киев: “Высшая школа”, 1975, 488 с.
7. О.М.Полторак «Термодинамика в физической химии». М.: «Высшая школа», 1991, 319 с.
8. Е.Н.Еремин «Основы химической термодинамики». М.: «Высшая школа», 1978, 391 с.
9. И.Р.Кричевский «Понятия и основы термодинамики». М.: «Химия», 1970, 440 с.
10. В.М. Глазов. «Основы физической химии». М.: «Высшая школа», 1981, 456 с.
11. Х.И. Akbarov, R.S. Tillaev «Fizik kimyodan amaliy mashg`ulotlar». (К.П.Мищенко, А.А.Равдел, А.М.Пономарева «Практические работы по физической химии». Л.: «Химия», 1982). Ruscha nashrdan tarjima. Toshkent: «O`zbekiston», 1998, 432 b.

Mundarija

Soʻz boshi	3
“Fizikaviy kimyo” faniga kirish	4
I bob. Kimyoviy termodinamika	5
II bob. Statistika termodinamika elementlari	24
III bob. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining elementlari	29
IV bob. Homogen va heterogen muvozanatlar	36
V bob. Eritmalar termodinamikasi	41
VI bob. Elektrolit eritmalar	53
VII bob. Elektr yurituvchi kuch	57
VIII bob. Elektrokimyoviy kinetika asoslari	59
Adabiyotlar	61