

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

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

**5140500- KIMYO TA'LIM YO'NALISHI
TALABALARI UCHUN**

FIZIKAVIY KIMYO

fanidan ma'ruza matni

Tuzuvchilar:

**Avezov H.T.
Tursunov M.A.**

Buxoro – 2016

KIRISH. Fizikaviy kimyo fani, uning maqsadi, vazifasi va ahamiyati.

Kimyoviy termodinamika asoslari

Kirish. Fizik kimyoning ta'rif.

Kimyoviy hodisalar turli-tuman bo'lsada, ularning barchasi umumiy qonuniyalarga bo'ysunadi. Bu qonuniyatlarni esa fizikaviy kimyo fani o'rganadi.

Kimyoviy hodisalar fizikaviy jarayonlar bilan birgalikda sodir bo'ladi. Issiqlik berilishi, elektromagnit tebranishlarning chiqarilishi yoki yutilishi, elektr tokining paydo bo'lishi shular jumlasidandir. Ikkinchi tomondan, fizikaviy jarayonlar ta'sirida kimyoviy hodisalar sodir bo'ladi. Masalan, qizdirish ta'sirida harorat ko'tariladi, molekula ichidagi tebranma harakat oshib atomlar orasidagi bog'lar zaiflashadi va kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi. Ko'pgina reaksiyalar esa ultratovush yoki yorug'lik ta'sirida inisirlanadi.

Bundan 250 yil oldin fizik kimyoning asoschisi M.V.Lomonosov bu fanga quyidagicha ta'rif bergan edi: "Fizik kimyo—fizikaviy ko'rsatma va tajribalarga asoslanib murakkab jismlarda kimyoviy reaksiyalar orqali qanday jarayonlar sodir bo'lishini tushuntiradigan fandir". Oradan ikki yarim asrdan ko'proq vaqt o'tgan bo'lsa hamki, bu ta'rif o'z kuchini yo'qotgani yo'q.

Fizik kimyoning hozirgi zamon ta'rifida esa quyidagicha: Fizik kimyo kimyoviy jarayonlar bilan fizikaviy hodisalar orasidagi o'zaro bog'liqlikni o'rganadi. Kimyoviy tarkib bilan moddalarning tuzilishi va xossalari orasidagi qonuniyatlarni aniqlaydi. Reaksiya tezligi va mexanizmini, ularning borish sharoitiga qarab o'rganadi.

Fizik kimyoni fizika va kimyo orasidagi fan deb atash mumkin. Chunki u materiya harakatining fizikaviy va kimyoviy aylanish qonunlarini o'rganadi. Fizik kimyo har ikki fanning nazariy va amaliy uslublaridan hamda o'zining xususiy uslublaridan foydalanib kimyoviy jarayonlarning borish qonunlarini hamda kimyoviy muvozanat hosil bo'lish sharoitlarini o'rganadi.

Fizik kimyoviy tadqiqot uslublari. Fizik kimyoda fizik kimyoviy tadqiqot uslublari sifatida nazariy fizikaning uch uslubidan foydalaniladi:

Kvant-mexanikaviy uslub- materiya tuzilishining korpuskulyar-to'lqin tasavvurlariga, energiyaning diskretligiga asoslangan va atom - molekular tuzilishini, kimyoviy bog'lanishlarni, moddalarning reaksiya qobiliyatini o'rganishda keng qo'llaniladi.

Statistik uslub- yordamida alohida molekularlarning xossalari asoslangan holda moddaning umumiy (makroskopik) xossalari haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. Statistik uslub moddani o'rganishda ehtimollik nazariyasini qo'llaydi.

Termodinamik uslub- moddalarning umumiy xossalari qonuniyat asosida bog'laydi va ular asosida bu xossalardan birini boshqa bir xossalarning

eksperimental ko'rsatkichlaridan foydalangan holda hisoblaydi. Bunda reaksiya mexanizmi ko'rib chiqilmaydi.

Nazariy fizikaning bu uslublari va moddalar haqida turli fizik-kimyoviy usullar bilan olingan eksperimental ma'lumotlar fizik kimyoning asosiy maqsadi-kimyoviy reaksiyalar yo'nalishi va chegarasining tashqi ta'sirlar hamda reaksiyada ishtirok etgan moddalarning tuzilishiga bog'liqligini aniqlashda qo'llaniladi.

Fizik kimyoning asosiy bo'limlari

Materiya harakatining fizik va kimyoviy shakllari bir-biri bilan uzviy bog'liq. Shuning uchun fizik kimyoning bo'limlarini fizikadan ajratib olish ancha mushkul va qaysidir darajada shartli hisoblanadi. Shunga qaramay fizik kimyoning quyidagi bo'limlarini ajratish qabul qilingan.

Moddalar tuzilishi- bu bo'limda atom va molekulalar tuzilishi, shuningdek moddalarning agregat holatlari o'rganiladi. Moddalar tuzilishini eksperimental o'rganishda molekulyar spektroskopiya uslubi keng qo'llaniladi. Moddaning agregat holatlarini o'rganishda molekulalarning gazlarda, suyuqliklarda va kristallardagi o'zaro ta'siri ko'rib chiqiladi.

Kimyoviy termodinamika- umumiy qonunlar asosida termodinamika kimyoviy muvozanat qonunlarini o'rganadi. Kimyoviy termodinamikaning bir qismi termokimyo bo'lib, unda kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlari ko'rib chiqiladi. Kimyoviy termodinamika kimyoviy tarkibning fundamental ahamiyatini belgilaydi. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini, shuningdek reaksiyaga kirishayotgan moddalarning termik xarakteristikalarini o'rganish reaksiyaning o'z-o'zidan borish kriteriyasini hamda muvozanat kriteriyasini aniqlashga imkon beradi. Natijada kimyoning muhim qonunlaridan biri- massalar ta'siri qonuni haqida xulosa chiqariladi.

Fazoviy muvozanat- turli sondagi fazalar va moddalardan tashkil topgan geterogen sistemalar bo'ysunadigan umumiy qonuniyatlar Gibbsning fazalar qoidasi yordamida aniqlanadi. Fazalar qoidasidan foydalanib diagrammalar tuziladi va ular yordamida sistemaning qizdirilgandagi, sovutilgandagi, konsentrasiya o'zgargandagi holatlari kuzatib boriladi.

Eritmalar- bo'limida elektrolit va elektrolitmaslar eritmalarining xossalari, bu xossalarning konsentrasiyaga, moddalar tabiatiga bog'liqligi ko'rib chiqiladi. Eritmalar bo'limi fizik kimyoning eng muhim bo'limlaridan biri bo'lib hisoblanadi. Chunki kimyoviy, biokimyoviy va biologik jarayonlarning eng ko'p qismi suyuq fazada sodir bo'ladi.

Elektrokimyo- bo'limi konduktometriya, potensiometriya, polyarografiya, amperometriya, elektrokimyoviy taxlil usullarining poydevori bo'lib hisoblanadi. Bu bo'limda elektrolit eritmalarining ba'zi xususiyatlari, eritmalarining elektr o'tkazuv-chanligi, elektrokimyoviy elementlar va elektr yurituvchi kuchlar o'rganiladi.

Fotokimyo- bu bo'limning asosiy vazifasi kimyoviy jarayonlar bilan yoritilayotgan yorug'lik energiyasi orasidagi bog'liqlikni o'rganishdan iboratdir. Fotokimyoviy jarayonlarni tadqiqot qilish fotosintez jarayonining mexanizmini tushunish uchun juda zarur. Chunki u er yuzasidagi eng katta masshtabdagi sintetik jarayondir.

Sirt hodisalar fizik kimyosi- bo'limida geterogen sistemalar fazalari chegarasida bo'ladigan hodisalar ko'rib chiqiladi. Asosan adsorbsion-desorbsion muvozanatlar bilan bog'liq jarayonlar muhim rol o'ynaydi.

Fizik – kimyoning rivojlanish tarixi

Fizik – kimyoning fan sifatida paydo bo'lishi XVIII asrning o'rtalariga to'g'ri keladi. Dunyoda birinchi marta fizik-kimyo kursini M.V.Lomonosov tashkil etgan (1752-1754 y). O'zining fizik-kimyoviy tadqiqotlari asosida Lomonosov kimyoga o'zgacha ta'rif berdi. U moddalarning xossalari tabiatdagi barcha o'zgarishlar materiya harakati bilan bog'liq deb ifodalaydi. U birinchi marta moddalar massasining saqlanish qonunini ta'rifladi va bu qonun tabiatning umumiy qonuni sifatida e'tirof etildi.

Lomonosov ta'limoti uning materialistik qarashlari bilan belgilanadi. U o'zining ishlarida atomistik nuqtai-nazardan yondashib issiqlikning sintetik tabiatga ega ekanligi haqida xulosa chiqardi. Bu xulosa Lomonosovga absolyut 0 harorat mavjudligini isbotlashga imkon berdi. Qaysikim, bu haroratda zarrachalarning tebranma harakati to'xtaydi. Shunga bog'liq ravishda issiqlikning o'z-o'zidan sovuq jismdan issiq jismga o'tishi mumkin emasligi aniqlandi. Bu xulosa termodinamika ikkinchi qonunining ta'riflaridan biridir.

Eritmalarning xossalari tekshirib turib Lomonosov birinchi marta eritma konsentratsiyasining oshishi uning muzlash haroratining pasayishiga olib kelishini aniqladi.

XVIII asrning oxirida fizik-kimyoning keyingi rivojlanishida Lavuaze, Laplas (1779-1784 y) lar tomonidan issiqlik sig'imi va reaksiyalarning issiqlik effektini o'rganish tadqiqotlari katta ahamiyatga ega bo'ldi.

1800 yilda kimyoviy muvozanat va unga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyaga ta'siri tushunchalari fanga kiritildi (M.Bertlo).

XIX asrning 1-chi yarmida Lomonosovning atomistik tushunchalari J.Dalton, Gey-Lyussak, A.Avogadro ishlarida rivojlantirildi.

G.Devi, M.Faradey, I.YA.Berselius tadqiqotlari natijasida elektroliz qonunlari (Faradey qonunlari, 1830 y) yaratildi. Rus olimi Gess tomonidan kashf etilgan (1840 y) termokimyoning asosiy qonuni ham shu vaqtlarga to'g'ri keladi.

Fizik kimyo kursini o'qitish birinchi marta (1865 y) Xarkov universitetida tashkil qilindi. Shu davrdan buyon fizik-kimyo kursi barcha oliy o'quv yurtlarida doimo o'qitilib kelinmoqda.

Fizik-kimyoning rivojlanishida D.I.Mendeleevning ishlari, 1- navbatda u yaratgan davriy qonun (1869 y) katta ahamiyatga ega bo'ldi. Davriy qonun turli kimyoviy elementlarning yagona tabiatga ega ekanligini isbotlab berdi.

D.I.Mendeleevning davriy qonuni hozirgi davrda ham kimyoviy elementlar va ular birikmalarining xossalarini sistemalashtirishda asos bo'lib xizmat qilmoqda.

D.I.Mendeleev ishlari eritmalar hosil bo'lishida kimyoviy o'zaro ta'sirlarning rolini ko'rsatib beradi. Uning gazlar bosimini tadqiqot qilish ishlari esa ideal gazlarning holat tenglamasi yaratilishiga sabab bo'ldi.

1867 yilda N.N.Beketov ishlardan so'ng shved olimlari K.Guldberg hamda P.Vaage lar tomonidan massalar ta'siri qonuni ta'riflandi. So'ngra Ya.Vant-Goff tomonidan kinetik qonunlarning matematik ifodasi ishlab chiqildi. N.A.Menshutkin tomonidan (1887 y) eritmalaridagi kimyoviy reaksiyalar kinetikasi o'rganildi va erituvchining roli aniqlandi.

S.Arrenius tomonidan (1887 y) elektrolitik dissosilanish nazariyasi yaratildi hamda kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'siri o'rganildi (1889 y).

Muvozanatning termodinamik nazariyasi rivojlanishiga J.Gibbsning roli beqiyos bo'ldi. U termodinamik funksiyalarning umumiy nazariyasini yaratdi va fazalar qoidasini keltirib chiqardi. Shuningdek, Gibbs statistik termodinamikaga asos soldi (1873-1878 y).

1881 – 1885 yillarda A. Le-Shatele prinsipi ta'riflandi. Shuningdek, elektrolitik dissosilanishning mikdoriy nazariyasi yaratildi.

XX asr boshlarida moddalar tuzilishi haqidagi ta'limot to'g'risida qator kashfiyotlar qilindi (V.Tomson, M.Plank, P.N.Lebedev, A.Bekkerel, P.Kyuri, M.Skladovskaya-Kyuri ishlari). Shunday qilib, XX asr boshlarida fizik-kimyoning fan sifatidagi asosiy yo'nalishlari belgilandi.

XX asrda fizik-kimyoning rivojlanishi statistik va kvant mexanikasining paydo bo'lishi, spektrlarning o'rganishni yangi ekperimental uslublarning yaratilishi, chuqur vakuum, yuqori bosim va past haroratlarning olinishi tufayli jadallashdi. Bu davrning ulkan yutuqlaridan biri E.Rezerford (1991 y) tomonidan atomning yadro modeli yaratilishi bo'ldi.

Ideal gaz qonunlari, holat tenglamalari va termik koeffitsiyentlar

1.1. Gaz qonunlari

Ideal gaz holat tenglamasi yordamida gazning massasi va bosimi, hajmi yoki harorat kabi uchta parametrlardan bittasi o'zgarmas bo'lgan bo'ladigan jarayonlarni tadqiq etish mumkin. Gaz holatining bitta parametri o'zgarmas bo'lgan holdagi qolgan ikki parametrlarning o'rtasidagi miqdoriy bog'lanishlarga gaz qonunlari deyiladi.

Parametrlarning bittasi o'zgarmas bo'lgan holatda kechadigan jarayonlar izojarayonlar deb ataladi. Aslida hech bir jarayon parametrlardan birining qiymati qat'iy bir xil bo'lgan holda yuz bera olmaydi. Hamisha harorat, bosim yoki hajmning doimiy bo'lib turishini buzadigan ta'sir albatta bo'ladi. Laboratoriya sharoitidagina biror parametрни yaxshi aniqlik bilan saqlab turish mumkin, ishlab turgan texnik qurilmalarda va tabiatda buni amalga oshirish mumkin emas. Izojarayonlar real jarayonlarning voqelikni taxminan xos ettiradigan ideallashtirilgan modeldir.

Sistemaning barcha fizikaviy va kimyoviy xossalarini yaxlit tarzda uning *holati* deyiladi. Sistemaning holati termodinamik parametrlar bilan xarakterlanadi. Termodinamik parametrlar ikki xil *intensiv* va *ekstensiv* bo'ladi. Massaga bog'liq bo'lmagan parametrlarga **intensiv parametrlar** deyiladi. Intensiv parametrlarga harorat, *bosim*, *zichlik*, *konstentrasiya* va *kimyoviy potentsiallar* kiradi. Bu parametrlarni bevosita eksperimental usulda o'lchash mumkin.

Harorat - termodinamik parametrlarning eng muhimlaridan biri bo'lib, sistema yoki jismning issiqlik holatini xarakterlaydi. Turli haroratga ega bo'lgan ikki jism bir-biriga tutashtirilganda issiqlikning yuqori haroratga ega bo'lgan jismdan past haroratga ega bo'lgan jismga o'tishi eksperimental usulda aniqlangan.

Issiqlik - issiqlik almashinuvi jarayonining energetik xarakteristikasi bo'lib, bu jarayonda sistema oladigan yoki beradigan energiya miqdori bilan o'lchanadi. Haroratning birligi Kelvin (K) bo'lib, termodinamik harorat shkalasi bo'yicha o'lchanadi. Uning Selsiy shkalasi bo'yicha nisbati quyidagicha:

$$T(K) = t^{\circ}C + 273,15 K$$

Bosim - sistema holatining muhim parametrlaridan biri bo'lib, faqat sistemaning ichki xossalariga bog'liq bo'ladi. Bosim sistemaning tashqi muhit bilan o'zaro ta'sirini xarakterlaydi. Bosimning birligi Paskal (Pa).

Hajm - hajm ham sistema holatining parametri bo'lib, sistemaning makroskopik xossalarini xarakterlaydi. Jismlarning xossalari solishtirma (massa birligining hajmi) yoki molyar (bir mol moddaning hajmi) hajm bilan xarakterlanadi. Hajmning birligi m^3 .

Massaga bog'liq bo'lgan parametrlarga **ekstensiv parametrlar** deyiladi. Ekstensiv parametrlarga *hajm*, *massa*, *issiqlik sig'imi*, *ichki energiya*, *entalpiya*, *entropiya* va *termodinamik potentsiallar* kiradi.

Sistemaning yaxlit olgandagi ekstensiv xossasi uni tashkil etuvchilar ekstensiv xossalari yig'indisidan iborat bo'ladi. Aksincha, intensiv xossalar sistemaning tabiati bilan belgilanadi.

Bevosita o'lchash mumkin bo'lgan parametrlar (intensiv) ga sistema holatining *asosiy parametrlari* deyiladi.

Bevosita o'lchash mumkin bo'lmagan parametrlar (ichki energiya, entalpiya, entropiya, termodinamik potentsiallar)ga sistema holati asosiy parametrlarining funktsiyasi (holat funktsiyasi) deb qaraladi.

Shuni qayd etib o'tish joizki, sistemaning termodinamik parametrlari uning ayni holatini xarakterlaydi. Shuning uchun sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning xossalari o'zgarishi sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, uning dastlabki va oxirgi holati bilan, ya'ni ikki holatdagi termodinamik parametrlar qiymati bilan belgilanadi.

Atrof-muhit ham sistema singari tegishli xossalar, ya'ni parametrlarga ega bo'lib ularga *tashqi parametrlar* deyiladi. Odatda tashqi parametrlardan bosim (R) va harorat (T) inobatga olinadi. Bosim sistema bajargan yoki sistema ustidan bajarilgan ish bilan, harorat esa issiqlik almashinuvi bilan bog'liq.

1.2. Boyle - Mariott qonuni

Makroskopik jismlar holatining harorat o'zgarmay turadigan sharoitdagi o'zgarish jarayoniga **izotermik** jarayon deb ataladi. Gaz haroratini o'zgartirmay saqlab turish uchun gaz termostat deb ataluvchi katta sistema bilan issiqlik almashinib turishi kerak. Aks holda siqilganda yoki kengayganda gazning harorati o'zgaradi. Agar atmosfera havosining harorati manna shu jarayon yuz beradigan vaqt davomida sezilarli ravishda o'zgarmasa, atmosfera havosini termostat deyish mumkin.

Agar ma'lum bir massali gazning harorati o'zgarmasa, gaz bosimi bilan hajmining ko'paytmasi o'zgarmas bo'ladi.

$T = \text{const}$ bo'lganda $PV = \text{const}$ (1), ya'ni R qancha ortsa, V shuncha kamayadi.

Bu qonunni ingliz olimi R.Boyle (1627-1691 yy) va undan keyin frantsuz olimi E.Mariott (1620-1684 yy) tajribada isbotlab berganlar. Shu sababli bu qonun Boyle - Mariott qonuni deb yuritiladi.

Boyle - Mariott qonuni - o'zgarmas haroratda gazning bosimi hajmiga teskari proporsional bo'ladi.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

1.3. Gey - Lyussak qonuni

Termodinamik sistema holatining bosimi o'zgarmay turadigan sharoitdagi o'zgarish jarayoniga **izobarik** jarayon deyiladi.

$R = \text{const}$ bo'lganda $\frac{V}{T} = \text{const}$ (2), ya'ni (T) harorat ortsa, (V) hajm ham ortadi.

Agar ma'lum bir massali gazning bosimi o'zgarmasa, gazning hajmining haroratga nisbati o'zgarmaydi. Bu qonunni fransuz olimi J.Gey-Lyussak (1778-1850yy) 1802 yilda tajriba yo'li bilan aniqlagan va bu qonunni Gey-Lyussak qonuni deb ataymiz.

Gey - Lyussak qonuni - o'zgarmas bosimda gazlarning hajmi haroratga tug'ri proporsional bo'ladi. Qo'zg'aluvchan porshenli silindr ichida gazning kengayishini izobarik jarayon deb hisoblash mumkin. Bu qonun asosida quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

1.4. Sharl qonuni

Termodinamik sistema holatining hajm o'zgarmay turadigan sharoitdagi o'zgarish jarayoniga **izoxorik** jarayon deyiladi.

Ideal gazning holat tenglamasiga asosan gazning hajmi o'zgarmas bo'lgan har qanday holatda bosimning haroratga nisbati o'zgarmaydi:

$V = \text{konst}$ bo'lganda $\frac{P}{T} = \text{const}$ (3), ya'ni (T) harorat ortsa, (P) bosim ham ortadi.

Agar ma'lum bir massali gazning hajmi o'zgarmasa, gazning bosimining haroratga nisbati ham o'zgarmaydi.

Bu qonunni fransuz fizigi J.Sharl (1746-1823 yy) 1787 yilda tajribada isbotlagan va u hozirda Sharl qonuni deb ataladi.

Sharl qonuni - hajm o'zgarmas bo'lganda harorat bosimga to'g'ri proporsional. $V=\text{const}$;

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3)$$

Gey – Lyussak va Sharl qonunlari Klapeyron tenglamasida o'z aksini topadi:

$$\frac{V_0 P_0}{T_0} = \frac{V_1 P_1}{T_1} \quad (4)$$

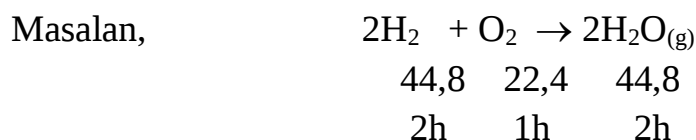
Bu ifoda orqali bir gazning biror bir berilgan sharoitdan, uning normal sharoitdagi hajmini hisoblab topishga bag'ishlangan.

$$V_0 = \frac{P_1 V_1 T_0}{T_1 P_0} \quad (5)$$

1.5. Hajmiy nisbatlar qonuni

Fransuz olimi Gey-Lyussak (1778-1850) ta'riflagan hajmiy nisbatlar qonuni atom va molekulyar massalar haqidagi masalani echishga katta yordam beradi.

Hajmiy nisbatlar qonuni (1808 yil, Gey-Lyussak) – kimyoviy reakstiyaga kirishuvchi va reakstiya natijasida xosil bo'lgan gaz moddalarning hajmlari nisbati o'zaro kichik butun sonlar kabi bo'ladi.



Demak: 2 hajm vodorod 1 hajm kislorod bilan yuqori haroratda reakstiyaga kirishganda 2 hajm suv bug'i hosil bo'ladi. Albatta bunday reakstiyada ishtirok etgan gazlarning hajmlari bir xil bosim va bir xil haroratda o'lchanishi lozim.

Shved olimi Bersteliyus Gey-Lyussak qonuniga asoslanib, bir xil haroratda va bir xil bosimda baravar hajmda olingan barcha oddiy gazlarning molekullari emas, atomlar soni o'zaro teng bo'ladi degan noto'g'ri xulosaga keldi. Bersteliyusning bu fikri to'g'ri bo'lganda edi, 2 hajm vodorod 1 hajm kislorod bilan reakstiyaga kirishganda 1 hajm suv bug'i hosil bo'lishi kerak edi. Vaholanki, tajribada 2 hajm suv bug'i hosil bo'ldi.

Bersteliyus 1 hajm kislorod 1 hajm vodorodga qaraganda 16 marta og'irligiga asoslanib, kislorodning atom massasini 16 deb topdi. Bundan tashqari 1 hajm kislorod bilan 2 hajm vodorod reakstiyaga kirishishidan foydalanib, suvning formulasi H_2O ekanligini aniqladi, lekin nima uchun 1 hajm kislorod 2 hajm vodorod bilan reakstiyaga kirishganida 2 hajm suv bug'i hosil bo'lishini tushuntira olmadi. Buni Avogadro gipotezasigina izohlay oladi.

1.6. Avogadro qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar

Atom va molekula, ularning o'lchamlari Italyan fizigi Amedeo Avogadro (1776-1806) moddaning eng kichik zarrachalari molekullar, elementlarning eng kichik zarrachalari esa atomlar degan fikrni aytdi. Uning ta'limotiga ko'ra oddiy moddalarning molekullari bir element atomlaridan, murakkab moddalarning molekullari turli element atomlaridan tuziladi. Bu bilan Avogadro Lomonosovning moddalarning tuzilishi haqidagi ta'limotni qo'llab quvvatladi va 1811 yilda quyidagi qonunini kashf etdi.

Bir xil harorat va bir xil bosimda olingan teng hajmdagi har qanday gazlarning molekullari soni teng bo'ladi.

Avogadro qonunidan uchta xulosa kelib chiqadi:

- 1) oddiy gazlarning kislorod, vodorod, xlor molekullari ikki atomdan iborat.
- 2) Har qanday gazsimon moddaning 1 moli normal sharoit ($R=101,325$ kPa, $T=273$ K, $t=0^\circ\text{C}$) da 22,4 l hajmni egallaydi. Bu hajm gazlarning *molyar hajmi* deyiladi.

$$V_0 = V_{\text{molyar}} = 22,4 \text{ l/mol}$$

3) Bir xil sharoitda baravar hajmda ikkala gaz massalari orasidagi nisbatga teng. Turli agregat holatdagi (qattiq, suyuq, gaz) moddalarning bir moli tarkibida $6,02 \cdot 10^{23}$ dona zarracha (atom, molekula yoki ion) bo'lishi mumkin. Bu son Avogadro soni deb ataladi va quyidagicha belgilanadi: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

Bersteliyus va uning tarafdorlari Avogadro topgan qonuniyatni e'tirof etmadilar. 1840 yildagi kimyogarlar xalqaro s'ezdidan keyin bu gipoteza **Avogadro qonuni** deb tan olindi. Molekula va atomga quyidagicha ta'rif berildi.

Molekula - moddaning mustaqil mavjud bo'la oladigan va moddaning kimyoviy xossalriga ega bo'lgan eng kichik zarrachasidir.

Atom - elementning kimyoviy xossalarini o'zida saqllovchi eng kichik zarrachasidir. Har bir elementning barcha atomlari bir xil xossalarga egadir. Bir elementning atomlari o'zaro birikkanda oddiy modda hosil bo'ladi. Masalan: H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 .

Demak, oddiy modda bo'lgan vodorod ikkita vodorod atomlaridan tuzilgan.

Turli element atomlarining birikishidan murakkab modda hosil bo'ladi, masalan; suv H_2O modda vodorod bilan kislorod atomlaridan iborat, shakar $C_{12}H_{22}O_{11}$ esa uglerod, vodorod va kislorod atomlaridan iboratdir.

Atom va molekulalar nihoyatda mayda zarrachalardir. Atom va molekulalarni kichik doira shaklidagi zarrachalar deb hisoblasak, ularning radiusi santimetrning yuz milliondan bir ulushlari bilan, ya'ni $\text{\AA}$ (angstrum) bilan ifodalanadi. ($1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$, 10^{-10}m). Alyuminiy atomining radiusi $1,43 \text{\AA}$ ga, oltin atomining radiusi $1,44 \text{\AA}$ ga, temir atomining radiusi esa $1,27 \text{\AA}$ ga tengdir. Hozirgi vaqtda elektron mikroskoplar yordami bilan ba'zi moddalar molekulasini ko'rish mumkin.

Mendeleev - Klapeyron qonuni istalgan sharoit uchun gazlarning parametrini va miqdori, massasi va molekulyar massasini topishga bag'ishlangan.

$$PV = nRT \quad \text{yoki} \quad PV = \frac{m}{M} RT \quad (6)$$

Bu erda P- gazning bosimi (kPa, mm.sim. ust),

V- uning hajmi (litrd),

n- modda miqdori (mol),

R- universal gaz doimiyligi,

T- absolyut xarorat (Kelvin),

m- gazning massasi (gramm),

M- molyar massa (gramm/mol).

R ning qiymati bosim birligiga bog'liq bo'lib, (hajm litrlarda ifodlanganda) u quyidagicha qiymatlarga ega bo'ladi: $R = PV/T$

[P]=kPa bo'lsa, $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ bo'ladi;

[P]=atm bo'lsa, $R = 0,0821 \text{ atm/(mol}\cdot\text{K)}$;

bosimni millimetr simob ustunida olinsa $R=62,4$ ga teng bo'ladi.

1.7. Gazsimon moddalarning atom va molekulyar massalarini aniqlash

Vodorod, kislorod, xlor, azot, ftor va ba'zi oddiy moddalarning molekulasida 2 atomdan iborat. Shu sababli, bu gazlarning molekulyar og'irligi 2 ga bo'linsa, uning atom og'irligi chiqadi. Masalan, azotning molekulasida og'irligi 28, uning atom og'irligi esa 14 ga teng bo'ladi.

1858 yilda italyan olimi Kannistaro (1826-1910 yy) atom massalarni topishning quyidagi usulini taklif qildi. Atom massasi topilishi kerak bo'lgan elementning gaz holidagi yoki bug'ga oson aylanuvchi uchuvchan bir necha birikma olinadi. Ularning zichligi asosida molekulyar massalari aniqlanadi. Kimyoviy analiz yordamida bu elementning foiz bilan ifodalangan miqdori topiladi. So'ngra tekshirilgan birikmalarning bir molekulasidagi bu elementning uglerod birligida ifodalangan qancha miqdori borligi hisoblab chiqariladi. Masalan, uglerod (II)-oksidning havoga nisbatan zichligi $D_h=0,965$, demak, uning molekulyar og'irligi $M_{CO} = 0,965 * 29 = 28$ bo'ladi. Bu birikmada kislorodning miqdori 57,14%. Binobarin, CO molekulasida:

100 ---- 57,14

28 ---- x x=16 uglerod birligi bilan ifodalangan kislorod bor.

Elementning birikmalardagi eng kam miqdori yoki ikki qiymati orasida eng kichik farq shu elementning atom og'irligi bo'ladi. 1-jadvalda kislorodning atom og'irligini topish ko'rsatilgan.

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, eng kichik miqdor 16, eng kichik farq ham 16 dir. Demak, kislorodning atom og'irligi 16 ga teng. Bu usulda faqat gaz holidagi yoki oson bug'lanuvchi birikmalar hosil qiladigan elementlarnigina atom og'irligini topish mumkin. Bu usulda atom og'irliklarni aniq topib bo'lmaydi - xato 1% dan ortiq bo'ladi.

b) V.Meyer usuli

1-jadval

Uglerodning birikmalari	Havoga nisbatan zichligi	Gazning molekulyar og'irligi	Gazdagi kislorodning % miqdori	Kislorod miqdori
CO	0,965	28	57,14	16
CO ₂	1, 515	44	72, 73	32
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	2, 55	74	21, 61	16
CH ₃ COCH ₃	2, 00	58	27, 60	16
C ₂ H ₅ OH	1, 59	46	34, 80	16

Gaz holidagi yoki oson bug'lanuvchi birikmalar hosil qilmaydigan elementlarning, masalan, metallarning atom og'irliklarini ularning solishtirma issiqlik sig'imidan foydalanib topish mumkin. 1 g moddani 1°C isitish uchun kerak

bo'lgan issiqlik miqdori shu moddani solishtirma issiqlik sig'imi deb ataladi. Qattiq holatdagi oddiy moddaning solishtirma issiqlik sig'imi bilan atom og'irligining ko'paytmasi taxminan o'zgarmas son bo'lib, 6,3 ga teng (Dyulong-Pti qoidasi): $A \cdot C = 6,3$

Bu yerda: A - atom og'irlik, C - solishtirma issiqlik sig'imi. Bu miqdorning ko'paytmasi 6,3-1 g-atom (1 mol) moddani 1°C isitish uchun sarflangan issiqlik miqdoridir (CI sistemasida berilgan moddaning 1 kilogramini 1 gradusga isitish uchun kerak bo'ladigan va Doual hisobida ifodalangan issiqlik miqdori nisbiy issiqlik sig'imi deyiladi). Yuqoridagi formuladan atom massani quyidagicha topamiz: $A = 6,3/C$ Bu usul bilan topilgan atom og'irlik aniq bo'lmaydi, chunki Dyulong-Pti qoidasi faqat $10-20^\circ\text{C}$ haroratda-gina to'g'ridir. Harorat pasayishi bilan $A \cdot C$ ko'paytmasi qiymati kamayib boradi. Uglerod, bor, berilliy singari engil elementlar uchun ham bu qiymat 6,3 dan kam bo'ladi. Biz gazlarning molekula va atom massalarini hisobla-shimiz lozimligi uchun Dyulong-Pti qoidasi (bu hisoblash asosan metallarning atom massasini aniqlashga asoslangan)dan foydalanmaymiz.

Avogadro soni massa birliklari, gramm va uglerod birligi orasidagi bog'liqlikni ko'rsatib beradi. Uglerod ^{12}C izotopining massasi 12 g va $6,02 \cdot 10^{23}$ ta atom saqlaydi. Uglerodning bitta atomining massasi $12/6,02 \cdot 10^{23} = 1,99 \cdot 10^{-23}$ g ga teng, uglerod birligining massasi (yoki 1961 yil qabul qilingan 1 massa atom birligi) $12/6,02 \cdot 10^{23} = 1/6,02 \cdot 10^{23} = 1,66 \cdot 10^{-24}$ ga teng kattalikdir.

Gazsimon moddalarning molekulyar massalarini aniqlash Avogadro qonunidan kelib chiqadigan ikkinchi xulosaga asoslangan.

1) Avogadro qonunining ikkinchi xulosasiga muvofiq, bir mol gaz normal sharoitda 22,4 l hajmni egallaydi. Agar biz ma'lum hajmdagi gazning ma'lum haroratda va ma'lum bosimda necha gramm kelishini bilsak, uning molekulyar massasini hisoblab chiqara olamiz. Buning uchun avval Mendeleev-Klapeyron tenglamasidan foydalanib, gazning normal sharoitdagi hajmini hisoblaymiz.

$$V_0 = PV \cdot 273,15 / P_0 T$$

Agar V_0 l gaz g gramm bo'lsa, 22,4 l gaz M gramm bo'ladi: $M = 22,4 \cdot g / V_0$ Ma'lum hajmdagi gazning massasini aniqlash uchun maxsus gaz piknometridan foydalaniladi.

2) Avogadro qonunining uchinchi xulosasiga muvofiq teng hajmda olingan ikki xil gazning massasi qanday nisbatda bo'lsa, ularning molekulyar massasi ham xuddi shunday nisbatda bo'ladi. Masalan, hajmi 1 l bo'lgan ikki xil gazda N tadan molekula bo'lsin. Birinchi gazning massasini g_1 bilan, ikkinchi gazning massasini g_2 bilan molekulyar massasini esa M_1 va M_2 bilan belgilaymiz. 1 l gazning massasi undagi molekulyar massasining yig'indisiga teng bo'lgani uchun: $g_1 = M_1 N$; $g_2 = M_2 N$ bo'ladi. Birinchi tenglikni ikkinchisiga bo'lsak, $g_1 : g_2 = M_1 : M_2$ kelib chiqadi.

Molekulyar massani topishning yana bir necha usullari bor:

a) gazning molekulyar massasini diffuziya tezligi asosida topish

Grem qonuniga muvofiq o'zgarmas harorat va o'zgarmas bosimda gaz molekula-larining o'rtacha tezligi gaz zichligining kvadrat ildiziga teskari proporsional bo'ladi. Shu bilan birga $M_1 = D M_2$ dan ko'rinishicha, gazlar zichligi bilan ular molekulyar massalari nisbati ma'lum bog'lanishga ega.

Amalda Grem qonuni gazlarni kapillyar teshiklardan o'tish tezligini aniqlash orqali gazlarning molekulyar massasini topish imkonini beradi. Agar ikki xil gazning zichligini D_1 va D_2 ; molekulyar massasini M_1 va M_2 ; molekulalarning tezligini U_1 va U_2 bilan belgilasak, o'zgarmas harorat va o'zgarmas bosim uchun quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$U_1/U_2 = \sqrt{D_1/D_2} \text{ yoki } U_1/U_2 = \sqrt{M_1/M_2}$$

Ikkala gazning teng hajmdagi miqdorini kichik teshikdan o'tib ketish vaqtlari gaz molekulalarining tezligiga teskari proporsional bo'ladi:

$t_1 : t_2 = U_1 : U_2$ yoki $t_1/t_2 = \sqrt{M_1/M_2}$ bundan $M_2 = M_1 t_2^2/t_1^2$ kelib chiqadi. Bu tenglamadan foydalanib, gazlarning molekulyar massasini aniqlash usuli topilgan (effuziometriya). Buning uchun molekulyar massasi ma'lum gaz bilan molekulyar massasi noma'lum gaz teng hajmda olinib, ularning qaysisi bir xil kapillyar teshikdan o'tish vaqti aniqlanib, yuqoridagi formulaga ko'ra noma'lum gazning molekulyar massasi topiladi. Masalan, 1910 yilda Deb'eri o'z ixtiyoridagi 1 mm^3 radonning molekulyar massasini effuziometrik usulda aniqladi.

b) V.Meyer usuli

Tarkibiy qismlarga ajralmay qaynaydigan suyuqliklarning molekulyar massasini aniqlash uchun V.Meyer usulidan foydalanamiz. Bunda modda bug'lari rezervuardan havoning bir qismini siqib chiqaradi, siqib chiqarilgan havoning hajmi modda bug'ining hajmiga teng bo'ladi. Haydab chiqarilgan havo silindrga yoki byuretkaga suv ustida yig'iladi. Hisoblash Klapeyron-Mendeleev tenglamasi: $PV = m/MRT$ yordamida olib boriladi. P o'rniga $(B-h)$ qo'yiladi:

$$(B-h)V = m/MRT \text{ yoki } RTM = gRT(B-h)$$

Bu yerda g - suyuqlikning (suyuqlik maxsus shisha sharchada olinadi) massasi, V - modda bug'lari siqib chiqargan hajmi, T - havo yig'ilgan idishdagi harorat, B - atmosfera, h - ayni haroratdagi suv bug'i bosimi.

Kimyoviy birikmalarning foiz tarkibi shu birikma molekulasini tashkil qiladigan atomlar sonining nisbatini ko'rsatishi mumkin. Lekin haqiqiy sonini ko'rsata olmaydi. Masalan, tarkibida 2,24% vodorod, 26,68% uglerod va 71,08% (massa jihatidan) kislorod saqlagan birikmada H, C va O atomlari sonining nisbati quyidagicha ekanligini aniqlashimiz mumkin:

$2,24/1,008 : 26,68/12,01 : 71,08/16 = 2 : 2 : 4$ yoki $1 : 1 : 2$ nisbatga to'g'ri keladi. Bu nisbat HCO_2 , $H_2C_2O_4$, $H_3C_3O_6$ va hokozo formulalarga to'g'ri kelishi

mumkin. Shuning uchun kimyoviy birikmaning haqiqiy formulasini keltirib chiqarish uchun, uning molekulyar massasini bilishimiz lozim. Agar u 90 g/molga tengligi aniqlansa, bu birikmaning oddiy formulasi $H_2C_2O_4$ ekanligi kelib chiqadi. Gaz yoki bug' holatidagi kimyoviy birikmaning molekulyar massasini uning zichligiga qarab aniqlashimiz ham mumkin.

1.8. Gazlarning nisbiy zichligi

Gazlarning nisbiy zichligi - biror gazning boshqa gazdan necha marta og'ir ekanligini ko'rsatadi.

Ma'lum hajmda olingan gazning ma'lum hajmda olingan biror gaz massasining xuddi shu harorat va bosimda, xuddi shunday hajmda olingan boshqa gaz massasiga nisbati birinchi gazning ikkinchi gazga nisbatan zichligi deb ataladi. Masalan, 1 l CO_2 1,98 g, 1 l H_2 0,09 ga teng bo'lsa, CO_2 ning vodorodga nisbatan zichligi $1,98:0,09 = 22$ ga teng. Gaz zichligini D harfi bilan belgilab, $g_1:g_2 = D$ bo'lgani uchun $M_1:M_2 = D$ ko'rinishida ko'chirib yozamiz, bundan: $M_1 = DM_2$ kelib chiqadi. Demak, biror gazning molekulyar massasi, shu gazning ikkinchi bir gazga nisbatan zichligini ikkinchi gaz molekulyar massasiga ko'paytmasiga teng.

Ko'pincha, turli gazlarning zichligi vodorodga nisbatan aniqlanadi. Vodorodning molekulyar massasi 2.016 ga teng bo'lgani uchun moddalarning molekulyar massalarini hisoblash formulasi: $M = 2,016 D_{H_2}$ ko'rinishida yoziladi.

Yuqorida aytilganidek, Avogadro qonuni bo'yicha teng hajmda olingan turli gazlarning bir xil sharoitda o'lchangan massalarining nisbati ularning molekulyar massalarining nisbati kabi bo'ladi yoki birinchi gazning ikkinchi gazga nisbatan zichligi deyiladi. Demak, biror gazning molekulyar massasi, shu gazning ikkinchi bir gazga nisbatan zichligini ikkinchi gaz molekulyar massasiga ko'paytmasiga teng.

Gazning molekulyar massasi uning havoga nisbatan zichligiga qarab ham topiladi. Havo garchi bir qancha gazlar aralashmasidan iborat bo'lsa ham, uning tarkibi doimiy bo'lgani uchun o'rtacha molekulyar massasi ham doimiy bo'lib, 29 g/mol ga teng. Tekshirilayotgan gazning havoga nisbatan zichligini D_h bilan belgilasak, molekulyar massasini hisoblash topish uchun quyidagi formulaga ega bo'lamiz: $M = 29 D_h$

1.9. Parstial bosimlar qonuni. Gazlar aralashmasining tarkibiy qismlari konstantrasiyasini turli xil ifodalash usullari

Bir-biri bilan kimyoviy reakstiyaga kirishmaydigan gazlar o'zaro istalgan nisbatda aralasha oladi. Natijadagazlarning gomogen aralashmasi Hosil bo'ladi. Bunday aralashmadagi har qaysi gaz o'zining mustaqilligini yo'qotmaydi, shuning uchun aralashmaning fizikaviy xossalari (solishtirma og'irligi, issiqlik sig'imi va boshqa xossalari) additiv(lotincha additio-qo'shilmoq so'zidan olingan) bo'ladi.

Bu xossalarni komponentlarning xossalaridan hisoblab chiqarish mumkin. Masalan, gazlar aralashmasining umumiy bosimi ayrim-ayrim gazlarning parstial bosimi yig'indisiga teng:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + \dots + P_n$$

P – gazlar aralashmasining bosimi; $P_1, P_2, P_3, P_4 \dots + P_n$ – ayrim gazlarning parstial bosimi. Bu qonun Daltonning parstial bosimlar qonuni deb ataladi.

Aralashmadagi gazning parstial bosimi aralashma egallagan hajmda shu gazning yolg'iz o'zi ko'rsatadigan bosimiga teng.

Umumiy bosimi 760 mm. sim.ust. ga teng bo'lgan gazlar aralashmasi 40% kislorod saqlasa, kislorodning parstial bosimi $760 \cdot 0,4 = 304$ mm. sim. ust. ga teng bo'ladi. Bu aralashma egallagan hajmda kislorodning yolg'iz o'zi bo'lganda ko'rsatadigan bosimidir.

Gazlar aralashmasining tarkibini turlicha ifodalash mumkin:

A) Hajmiy ulushlarda – hajmiy ulush bu gazlar aralashmasining 100 hajmidagi egallagan hajmi. $\varphi = \frac{V_1}{V_{\text{aralashma}}}$

Gazlar aralashmasining hajmiy birliklarda (1 m^3 , 1 l yoki 1 ml da) gi massa miqdori.

B) Massa ulushlarda – bu gazlar aralashmasining 100 og'irlik qismidagi har bir gazning massa miqdori. $\omega = \frac{m_1}{m_{\text{aralashma}}}$

S) mol ulushlarda – bu gazlar aralashmasida bir gazning mol miqdori-ning gazlarning umumiy miqdoriga nisbatiga tengdir. $\eta = \frac{n_1}{n_{\text{aralashma}}}$

Termodinamika haqida ma'lumot.

Termodinamika XIX asrning birinchi yarmida endi rivojlanayotgan issiqlik texnikasi asosida vujudga keldi. Termodinamika so'zi grekchadan olingan bo'lib, termos-issiqlik, dinamos-kuch, quvvat degan ma'noni anglatadi.

Termodinamikaning ilk vazifasi issiqlik mashinalarida issiqlikning ishga aylanish qonuniyatlarini va bu aylanishning optimal sharoitlarini o'rganishga qaratilgan edi.

Termodinamikaga asos solgan Karno (1792-1832) aynan shu maqsadni ko'zlagan. Keyinchalik termodinamika bu texnik vazifa chegarasidan ancha chiqib ketdi. Endi uning diqqat markazi fizik hodisalarni o'rganishga qaratildi va fizikaviy termodinamika vujudga keldi. Uning vazifasi materiya harakatining issiqlik shakllari qonuniyatlarini o'rganishdan iborat edi. Klassik (fenemonologik) termodinamika makroskopik sistemalarda issiqlik bilan ishni o'rganadi. U harorat, bosim va hajm singari sistemaning umumiy xossalarini qarab chiqadi. U individual zarrachalarning harakati, ularga ta'sir etuvchi kuchlar va zarrachalarning o'zaro ta'sirini qarab chiqmaydi.

Zarrachalar katta guruhining energetik holatini statistik termodinamika o'rganadi. Termodinamikaning bu sohasi makroskopik zarrachalar uchun statistika qonunlarini tadbiq etadi. Unda kvant nazariyasining matematik uslublari keng qo'llaniladi.

Kimyoviy termodinamika kimyoviy reaksiyalarda energiyaning o'zgarishini va kimyoviy sistemalar bajara oladigan foydali ish qobiliyatini o'rganadi. U kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektini, individual moddalar va aralashmalarining fazoviy aylanishini, kimyoviy muvozanatni qarab chiqadi.

Kimyoviy muvozanat qonuniyatlarini bilish, ishlab chiqarish amaliyotidagi va ilmiy tadqiqot ishlaridagi ko'pgina masalalarni tajriba o'tkazmay turib echishga imkon beradi. Ulardan asosiysi kimyoviy reaksiyani amalga oshirish sharoitini belgilash hamda u yoki bu yo'nalishda borish-bormasligini aniqlashdan iborat. Shuningdek, kimyoviy termodinamika reaksiyalarining borish darajasini, uning optimal sharoitini hamda reaksiya mahsuloti unumini oshirish yo'llarini izlaydi va o'rganadi.

Termodinamik sistema va atrof-muhit.

Termodinamikaning tadqiqot ob'ekti termodinamik sistema bo'lib hisoblanadi. Atrof-muhitdan xayolan yoki, amalda ajratib olingan jism yoki jismlar guruhiga sistema deb ataladi.

Reaksion idish, galvanik element va h.k. larni sistema deb atash mumkin. Sistemani tashkil etuvchi jismlar orasida issiqlik, modda almashinuvi sodir bo'lsa hamda sistema termodinamik parametrlar orqali ifodalansa, bunday sistemani termodinamik sistema deb atash mumkin.

Sistema bilan bevosita yoki bilvosita kontaktda bo'ladigan barcha narsalarga atrof-muhit deb qaraladi. Shu narsa qabul qilinganki, atrof-muhit shunchalik katta o'lchamga egaki, unga beriladigan yoki undan olinadigan issiqlik uning haroratini o'zgartirmaydi.

Atrof-muhit bilan o'zaro ta'siri xarakteriga qarab ochiq, yopiq va izolyasiyalangan sistemalar farqlanadi.

Ochiq sistemalar atrof-muhit bilan modda va energiya almashina oladi. Masalan, eritma solingan chinni kosacha. Undan erituvchi bug'lanishi va u atrof-muhit tomonidan isitilishi yoki sovitilishi mumkin.

Atrof-muhit bilan modda almashina olmaydigan, ammo energiya almashina oladigan sistemalarga yopiq sistemalar deyiladi. Masalan og'zi mahkam yopilgan eritma solingan kolba. Undan erituvchi bug'lanmaydi, lekin atrof-muhit tomonidan isitilishi yoki sovitilishi mumkin.

Atrof-muhit bilan modda ham, energiya ham almashinmaydigan sistemalarga izolyasiyalangan sistemalar deyiladi.

Sistema ichida issiqlik uning issiqroq qismidan sovuqroq qismiga berilishi, energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishi, konsentraciyaning tenglashishi

sodir bo'lishi mumkin. Ammo, sistemaning ichki energiyasi doimiy bo'lib qolaveradi. Izolyasiyalangan sistemaga termostatda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiyani misol keltirishimiz mumkin. Kimyoviy reaksiyaning borishida energiya o'zgarishi termostatdagi isitgichni ulash yoki uzib qo'yish bilan kompensasiyalanadi. Bunda sistema energiyasi o'zgarishsiz qoladi.

Sistemalar gomogen va geterogen bo'lishi mumkin. Bir fazadan iborat sistemalar gomogen sistemalar deyiladi. Geterogen sistemalar bir necha fazadan tashkil topadi (masalan, muz-suv, suv-xloroform, suv-geksan va h.k.).

Faza- bu o'zining barcha nuqtalarida bir xil fizikaviy xossalari bilan xarakterlanadigan hamda chegara sirti bilan ajratilgan geterogen sistemalarning bir qismidir.

Sistema bilan tashqi muhit orasida energiya almashinuvi turli shakllarda nomoyon bo'lishi mumkin. Mexanik energiya, issiqlik energiyasi, elektr va nurlanish energiyalari bevosita va bilvosita bir-biriga aylanishi mumkin. 1843 yilda Joul birinchi marta issiqlik energiyasining mexanik energiyaga ekvivalentligini miqdoriy tekshirdi. Bunda faqat issiqlik energiyasining (Q) mexanik energiya (ish) ga (A) aylanadigan jarayonlar tekshirildi. Bunday aylanishlarga termomexanik aylanishlar deyiladi.

Intensiv va ekstensiv kattaliklar.

Sistemaning barcha fizikaviy va kimyoviy xossalarini yaxlit tarzda uning holati deyiladi. Sistemaning holati termodinamik parametrlar bilan xarakterlanadi. Termodinamik parametrlar ikki xil intensiv va ekstensiv bo'ladi. Massaga bog'liq bo'lmagan parametrlarga intensiv parametrlar deyiladi. Intensiv parametrlarga harorat, bosim, zichlik, konsentrasiya va kimyoviy potentsiallar kiradi. Bu parametrlarni bevosita eksperimental usulda o'lchash mumkin.

Harorat- termodinamik parametrlarning eng muhimlaridan biri bo'lib, sistema yoki jismning issiqlik holatini xarakterlaydi. Turli haroratga ega bo'lgan ikki jism bir-biriga tutashtirilganda issiqlikning yuqori haroratga ega bo'lgan jismdan past haroratga ega bo'lgan jismga o'tishi eksperimental usulda aniqlangan.

Issiqlik- issiqlik almashinuvi jarayonining energetik xarakteristikasi bo'lib, bu jarayonda sistema oladigan yoki beradigan energiya miqdori bilan o'lchanadi. Haroratning birligi Kelvin (K) bo'lib, termodinamik harorat shkalasi bo'yicha o'lchanadi. Uning Selsiy shkalasi bo'yicha nisbati quyidagicha:

$$T(K) = t^{\circ}C + 273,15 K$$

Bosim- sistema holatining muhim parametrlaridan biri bo'lib, faqat sistemaning ichki xossalari bog'liq bo'ladi. Bosim sistemaning tashqi muhit bilan o'zaro ta'sirini xarakterlaydi. Bosimning birligi paskal (Pa).

Hajm- xajm ham sistema holatining parametri bo'lib, sistemaning makroskopik xossalarini xarakterlaydi. Jismlarning xossalari solishtirma (massa

birligining hajmi) yoki molyar (bir mol moddaning hajmi) hajm bilan xarakterlanadi. Hajmning birligi m^3 .

Massaga bog'liq bo'lgan parametrlarga ekstensiv parametrlar deyiladi. Ekstensiv parametrlarga hajm, massa, issiqlik sig'imi, ichki energiya, entalpiya, entropiya va termodinamik potentsiallar kiradi.

Sistemaning yaxlit olgandagi ekstensiv xossasi uni tashkil etuvchilar ekstensiv xossalari yig'indisidan iborat bo'ladi. Aksincha, intensiv xossalar sistemaning tabiati bilan belgilanadi.

Bevosita o'lchash mumkin bo'lgan parametrlar (intensiv) ga sistema holatining asosiy parametrlari deyiladi.

Bevosita o'lchash mumkin bo'lmagan parametrlar (ichki energiya, entalpiya, entropiya, termodinamik potentsiallar) ga sistema holati asosiy parametrlarining funksiyasi (holat funksiyasi) deb qaraladi.

Shuni qayd etib o'tish joizki, sistemaning termodinamik parametrlari uning ayni holatini xarakterlaydi. Shuning uchun sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning xossalari o'zgarishi sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, uning dastlabki va oxirgi holati bilan, ya'ni ikki holatdagi termodinamik parametrlar qiymati bilan belgilanadi.

Atrof-muhit ham sistema singari tegishli xossalar, ya'ni parametrlarga ega bo'lib ularga tashqi parametrlar deyiladi. Odatda tashqi parametrlardan bosim (R) va harorat (T) inobatga olinadi. Bosim sistema bajargan yoki sistema ustidan bajarilgan ish bilan, harorat esa issiqlik almashinuvi bilan bog'liq.

Sistema holati parametrlarining har qanday o'zgarishiga jarayon deyiladi. Jarayonning xarakteri tashqi parametrlarga bog'liq ravishda turlicha bo'lishi mumkin.

Termodinamik jarayonlar

Agar sistemada muayyan davr ichida termodinamik parametrlardan biri o'zgarsa, termodinamik jarayonlar sodir bo'lganligidan dalolat beradi. Agar termodinamik jarayonda sistemaning kimyoviy tarkibi o'zarsa, u holda bu jarayonga kimyoviy reaksiya deyiladi.

Tabiatda uchraydigan barcha jarayonlarni ikkiga bo'lish mumkin.

O'z-o'zidan boradigan jarayonlar.

O'z-o'zidan bormaydigan jarayonlar.

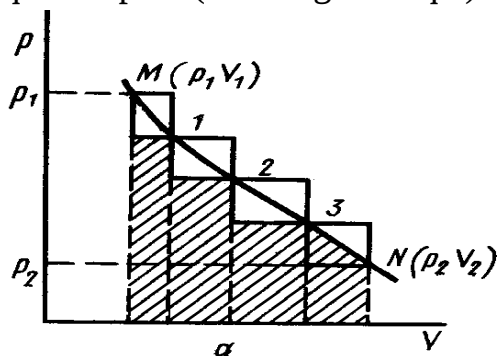
O'z-o'zidan boradigan jarayonlar deb shunday jarayonlarga aytiladiki, ularning borishi uchun tashqaridan energiya talab etilmaydi (masalan, gazlarning kengayishi).

O'z-o'zidan bormaydigan jarayonlarning sodir bo'lishi uchun energiya talab etiladi (masalan, gaz aralashmasini komponentlarga ajratish).

O'z-o'zidan boradigan jarayon izolyasiyalangan sistemada borsa, bu jarayon oqibatda muvozanat holatigacha boradi.

Muvozanat holatidagi sistemada vaqt o'tishi bilan o'zgarish sodir bo'lmaydi.

Kimyoviy termodinamikada muvozanatdagi va muvozanatda bo'lmagan qaytar va qaytmas jarayonlar katta ahamiyatga ega. Bu tushunchalarning mohiyatini tushunish uchun porshenli silindrdagi gazning kengayishini qarab chiqaylik. Aytaylik, porshen ustiga bir xil massadagi to'rtta tarozi toshchasi qo'yilgan. Toshchalarning umumiy massasi R_{tashqi} ga teng. Agar silindrdagi gaz bosimi (R_{ichki}) tashqi bosim (R_{tashqi}) ga teng bo'lsa, porshen harakatlanmaydi. Bu boshlang'ich muvozanat holati bo'lib 1-rasmda M nuqta bilan belgilangan. Porshen ustidan bitta tosh olinsa R_{tashqi} kamayadi va gazning hajmi kengayadi. Yangi muvozanat holati qaror topadi (rasmdagi 1-nuqta).



1- rasm.

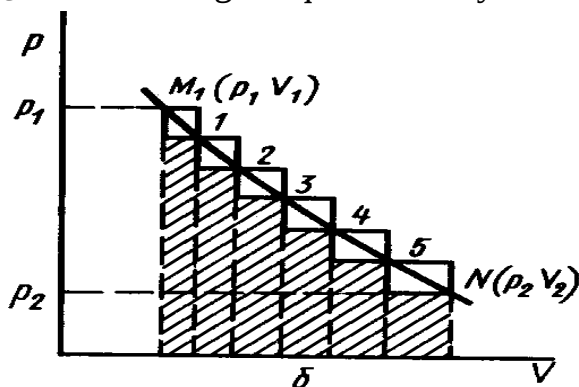
Ikkinchi, uchinchi va to'rtinchi toshlar ham birin-ketin olib qo'yilganda tashqi bosim bilan silindr ichidagi gaz hajmining o'zgarishi yuqoridagidek o'zgaradi. Bu holatlardagi muvozanatlar tegishlicha 2,3,N bilan belgilangan. Gazning M nuqtadan N nuqtachacha bosimi va hajmi o'zgarishi pastki MN siniq chiziq bilan ifodalangan. Bu chiziq bilan absissalar o'qi orasidagi maydon gazning kengayishi natijasida olingan ish W_K ga teng.

$$W_K = \sum R_{\text{tashqi}} \cdot \Delta V_i$$

bunda ΔV_i – bitta tosh olib qo'yilganda hajmning o'zgarishi. Endi toshlar birin-ketin porshen ustiga qo'yilsa, gaz siqila boshlaydi. Gazning siqilish jarayoni yuqoridagi egri chiziq bilan absissalar orasidagi maydon siqilish ishi W_C ga teng. Rasmdan ko'rinib turibdiki, $W_C > W_K$. Bular orasidagi farq yuqorigi va pastki egri chiziqlar orasidagi maydonga teng bo'lib, sistemani boshlang'ich holatiga qaytarish uchun bajarilgan ishni ko'rsatadi. Agar jarayonning to'g'ri yoki teskari yo'nalishda borishida tashqi muhitda yoki sistemada qandaydir o'zgarish bizni misolimizda W_C ning W_K ga nisbatan o'zgarishi) sodir bo'lsa, u holda jarayonni muvozanatda emas deb hisoblash mumkin.

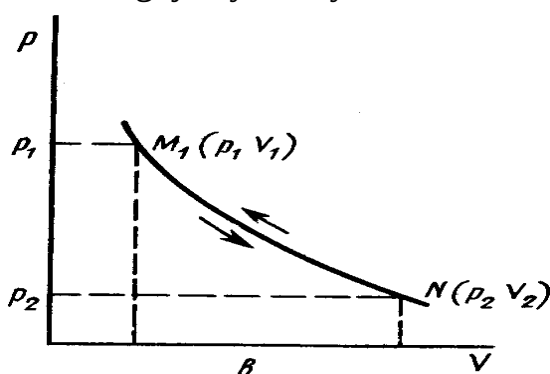
Agar to'rtala toshni massalari ularnikidan ikki marta kichik bo'lgan sakkizta toshcha bilan almashtirilsa R_{tashqi} o'zgarmaydi. Toshchalarni birin-ketin porshen ustidan olinsa, bosim va hajmning o'zgarishi pastki siniq chiziq (2-rasm) bilan belgilanadi. Ammo, bunda muvozanat holatiga muvofiq keladigan nuqtalar soni

oshadi ($M, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, N$). Bunda kengayish ishi oshadi, siqilish ishi esa kamayadi. Demak, $W_C - W_K$ orasidagi farq ham kamayadi.



2- rasm.

Agar porshen ustiga cheksiz kichik massadagi toshchalar quyilsa, u holda MN chizig'ida cheksiz ko'p sondagi nuqtalar hosil bo'ladi. Bunda yuqorigi va pastki siniq chiziqlar bitta yaxlit tekis chiziqqa aylanadi (3-rasm). Bunda $W_C - W_K = 0$ bo'ladi. Bu vaziyatda siqilish va kengayish jarayonlari cheksiz sekin kechadi. Bunday jarayonga muvozanatdagi jarayon deyiladi.



3- rasm.

Muvozanatdagi jarayon uchun maksimal ish, ikki tomonlama yo'nalish va qaytarlik xosdir.

Qaytar jarayon deb muvozanatdagi shunday jarayonga aytiladikim, sistemada yoki atrof-muhitda energetik o'zgarish sodir bo'lmasdan sistemani cheksiz kichik kuch ta'sirida boshlang'ich holatga keltirish mumkin.

Aytaylik, gaz porshen ostida saqlanmoqda. Tashqi bosim cheksiz kichik miqdorda ichki bosimdan kichik bo'lsa, gaz kengayadi. Agar tashqi bosim cheksiz kichik miqdorda oshirilsa gaz siqiladi. Ana shunday jarayonga termodinamik qaytar jarayon deyiladi.

Qaytmas jarayon deb muvozanatda bo'lmagan jarayonga aytiladi. Bunday jarayonga cheksiz kichik miqdor kuch ta'sir ettirilganda o'zgarish sodir bo'lmaydi. Qaytmas jarayon uchun bir tomonlama yo'nalish va kam ish bajarish xarakterli.

Shuni ta'kidlash lozimki, termodinamik qaytar jarayon kimyoviy qaytar jarayondan farq qiladi. Kimyoviy qaytarlik jarayon yo'nalishini xarakterlasa,

termodinamik qaytarlik jarayonni amalga oshirish usulini xarakterlaydi. Termodinamik jarayon sistemada energetik o'zgarishlarni keltirib chiqaradi.

Takrorlash uchun savollar

1. «Termodinamik» so'zi nima ma'noni anglatadi va o'rganadi?
2. Sistema va uning turlari haqida ma'lumot bering.
3. Termodinamik parametrlar va atrof-muhit haqida ma'lumot bering.
4. Termodinamik jarayonlar qanday bo'ladi?
5. Muvozanat va nomuvozanat jarayonlarga misollar keltiring.

Issiqlik va ish. Harorat, bosim, ichki energiya. Ish, intensive faktorlar, termometrik shkala, ab,solyut harorat va termometr

Ichki energiya.

Energiya (grekcha. energia – ta'sir, faoliyat) – materiya barcha ko'rinishlari harakati va o'zaro ta'sirining umumiy sifat ko'rsatkichi bo'lib hisoblanadi.

Energiya sistema xossasining ajralmas qismidir. Kinetik va potensial energiyalar farqlanadi. Kinetik energiya harakat energiyasi bo'lsa, potensial energiya esa sistema zarrachalarining holat va o'zaro ta'sir energiyasidir. Sistema ikkita holatining potensial energiyalari farqi ishga teng bo'ladi. Demak, ish tushunchasining fizikaviy ma'nosi sistema ikki xil holati yoki ikki xil darajasi potensial energiyalari farqidan iborat ekan.

Sistemada bajariladigan ish sistemani tashkil etuvchilar energiyasi o'zgarishi hisobidan amalga oshadi. Bu energiyaga ichki energiya deyiladi.

Ichki energiya U sistema energiyasining umumiy zahirasini xarakterlaydi.

Ichki energiyaga quyidagilar kiradi:

1) barcha zarrachalarning aylanma, tebranma va ilgarilanma harakati energiyasi;

2) zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir (tortilish, itarilish) potensial energiyasi;

3) ichki molekulyar kinetik energiya; 4) atomlarning ichki energiyasi;

5) yadro ichidagi energiya;

6) gravitasion energiya;

7) yorug'lik energiyasi. Ichki energiyaning qiymati modda tabiatiga, uning massasiga va sistema holatining parametrlariga bog'liq bo'ladi. Odatda ichki energiyani 1 mol moddaga nisbatan hisoblanadi va unga molyar ichki energiya deyiladi. Molyar ichki energiya joul/mol da ifodalanadi. Moddaning ichki energiya zahirasini to'liq aniqlab bo'lmaydi. Chunki sistemani ichki energiyasidan to'liq ayrilgan holatga o'tkazish mumkin emas. Shuning uchun termodinamikada ichki energiyaning o'zgarishi (ΔU) ko'rib chiqiladi. Sistema ichki energiyasining

o'zgarishi uning oxirgi va boshlang'ich holatidagi ichki energiyalari farqidan iborat bo'ladi:

$$\Delta U = U_{\text{oxir}} - U_{\text{dast.}}$$

Ichki energiyaning cheksiz kichik o'zgarishi dU bilan belgilanadi. Ichki energiya holat funksiyasi bo'lganligi sababli uning o'zgarishi jarayon yo'liga bog'liq bo'lmasdan faqat sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun dU to'liq differensial bo'ladi.

Ichki energiyaning holat funksiyasi ekanligi quyidagicha isbotlash mumkin. Aytaylik, ichki energiya holat funksiyasi bulmasin va uning qiymati jarayon yo'liga bog'liq bo'lsin. Unda sistema dastlabki holatdan (U_{dast}) oxirgi holatga o'tsin (U_{oxir}). Oxirgi holatdan boshlang'ich holatga esa boshqa yo'l bilan kelsin va uning ichki energiyasi U_{bosh}^* bo'lsin. $U_{\text{bosh}} - U_{\text{bosh}}^*$ orasidagi farq shundan dalolat beradiki, sistema holatini $r_1 V_1$ dan $r_2 V_2$ gacha va aksincha o'zgartirib ortiqcha energiyaga ega bo'lish mumkin, hamda bu energiyani foydali ishga aylantirish mumkin. Ya'ni, birinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin bo'lar edi. Bu esa termodinamika birinchi qonuniga zid bo'lib hisoblanadi.

Jarayon sodir bo'lganda ichki energiya oshsa ΔU va dU ning qiymati musbat, kamayganda esa manfiy deb hisoblanadi.

Issiqlik va ish.

a) Issiqlik: Sistemadan atrof-muhitga va aksincha atrof-muhitdan sistemaga energiyaning berilishi issiqlik (Q) va ish (W) ko'rinishida amalga oshiriladi.

Issiqlikning mohiyatini aniqlash uchun issiqlik o'tkazuvchi to'siq bilan ikki qismga ajratilgan idishni tasavvur qilaylik. Idishning chap qismida harorat T_1 , o'ng qismida T_2 bo'lsin. $T_1 > T_2$ bo'lganda idishning chap qismidagi molekulalar katta tezlikda to'xtovsiz kelib to'siqqa uriladi. Molekulalarni to'siqqa urilishidan chiqadigan issiqlik o'ng tomondagi molekulalarga beriladi. natijada idishning chap tarafidagi molekulalar energiyasi kamayib boradi, o'ng tarafdagi molekulalar energiyasi esa oshib boradi. Haroratlar esa tenglashishga intiladi.

Sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga molekulalarning tartibsiz harakati tufayli energiyaning berilish shakliga issiqlik deyiladi.

Ko'rinib turibdiki, issiqlik sistema holati bilan emas, balki jarayon bilan bog'liq. Shuning uchun issiqlik holat funksiyasi bo'la olmaydi va jarayon yo'liga bog'liq bo'ladi.

Issiqlikning to'liq miqdorini Q orqali, cheksiz kichik miqdorini esa dQ orqali belgilanadi.

Sistema atrof-muhitdan issiqlikni qabul qilsa, issiqlik miqdori musbat, issiqlik bersa issiqlik miqdori manfiy bo'ladi. Issiqlik miqdori joullarda (J) ifodalanadi.

b) Ish.

Ishning mohiyatini tushunish uchun silindr ichida ishqalanishsiz harakatlanadigan porshenni tasavvur qilaylik (4- rasm).

Porshenga bunday xossa bo'lganda faqat porshen ostidagi gazning xossalari inobatga olinadi. Gazning bosimini r_{ichki} , tashqi bosimni r_{tashqi} bilan belgilaymiz. Porshen ichki yuzasidagi gaz bosimining kuchini musbat deb qabul qilamiz va u $+r_{ichki} \cdot A_{tashqi}$ ga teng bo'lsin. A –porshenning ichki yuzasi. Porshenning tashqi yuzasidagi bosim kuchi $- r_{tashqi} \cdot A$ bo'lsin.

Aytaylik, $r_{tashqi} < r_{ichki}$ bo'lsin. Bunday holatda porshenni tashqariga harakatlantiradigan kuch katta bo'ladi. Agar porshen $- r_{tashqi} \cdot A$ kuchga qarshi dx masofaga siljisa, u holda porshen tomonidan bajarilgan ish teskari ishora bilan olingan $r_{tashqi} \cdot A$ ning dx ga ko'paytmasiga teng bo'ladi. Chunki elementar fizikada ish quyidagicha ifodalanadi: $dW = - Fdx$

bunda F – kuch, dx – masofa.

Demak, gazning bajargan ishi $dW = p_{tashqi} \cdot Adx$ bo'ladi. Adx - bu hajm (dV) demakdir. Shuning uchun sistema tomonidan bajarilgan ish:

$$dW = p_{tashqi} \cdot dV \text{ ga teng bo'ladi.}$$

Atrof – muhitning sistema ustidan bajargan ish (dW^1) ning kattaligi ham xuddi shunday, ammo ishorasi teskari bo'ladi:

$$dW^1 = - p_{tashqi} \cdot dV$$

Agar $r_{tashqi}=0$ bo'lsa gaz kengayishida ish bajarmaydi. Chunki porshenni teskari tomonga suradigan kuch yo'q. Agar porshenning tashqi tomonida atmosfera bo'lsa r tashqi doimiy bo'ladi. Agar gaz V_1 hajmdan V_2 hajmgacha kengaysa, u holda sistema ustidan bajarilgan ish quyidagicha bo'ladi;

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{tashqi} dV = - p_{tashqi} \int_{V_1}^{V_2} dV = - p_{tashqi} (V_2 - V_1)$$

Shunday qilib, sistema ustidan bajarilgan ish: $W = - p_{tashqi} \cdot \Delta V$

Sistema bajargan ish esa: $W = p_{tashqi} \cdot \Delta V$ bo'ladi.

Keltirilgan misoldan ko'rinib turibdiki, ish sistema tomonidan atrof–muhitga va aksincha atrof–muhitdan sistemaga energiya berilishining bir shaklidir. Ya'ni, ishning qiymati energiyaning miqdoriy xarakteristikasi bo'lib hisoblanadi. Ish ham issiqlik singari jarayon bilan bog'liq bo'lib, holat funksiyasi bo'la olmaydi. Ishning qiymati ham issiqlik qiymati singari joulda ifodalanadi. Issiqlik va ishning o'xshash xossalari bilan birga bu tushunchalar orasida farq ham mavjud.

Issiqlik bilan ish orasidagi farq shundan iboratki, issiqlik molekulalarning xaotik harakati tufayli berilsa, ish bajarishda energiyaning berilishi molekulalarning tartibli harakati natijasida amalga oshiriladi. Masalan, porshen gazni siqqanda molekulalar porshen harakati yo'nalishiga qarab harakatlanadi. Ish issiqlikka aylanganda molekulalarning tartibli harakati xaotik harakatga aylanadi.

Entalpiya.

Termodinamikada ichki energiya bilan birga entalpiya N ham keng qo'llaniladi.

Entalpiya – bu sistemaning o'zgarish bosimdagi energiyasidir. Entalpiya son jihatdan ichki energiya U bilan potensial energiya pV yig'indisidan iborat:

$$H = U + pV$$

Ichki energiya singari entalpiya ham holat funksiyasi hisoblanadi. Chunki yuqoridagi tenglamaning o'ng tomonidagi U , p va V sistema xossasi bo'lib hisoblanadi. Entalpiyaning o'zgarishi jarayon yo'liga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi. Kimyoda entalpiya juda muhim ahamiyatga ega. Chunki kimyoviy reaksiyalarda issiqlikning berilishi doimiy bosimda amalga oshiriladi. Shuning uchun kimyoviy jarayonlarda ichki energiya (U) ni emas balki, entalpiyani bilish juda zarur. Chunki ichki energiya sistema hajmining o'zgarishi uchun sarflangan energiyani inobatga olmaydi. Suyuqliklar va qattiq moddalar qizdirilganda ularning hajmlari uncha o'zgarmaydi. Shuning uchun H va U o'rtasidagi farq gazlarda katta bo'ladi. Entalpiya holat funksiyasi bo'lgani uchun dH to'liq differensial bo'ladi.

Ichki energiya singari termodinamikada entalpiyaning ham o'zgarishi aniqlanadi:

$$\Delta H = H_{\text{ox}} - H_{\text{dast.}}$$

Entalpiyaning birligi J/mol . Agar jarayon borishida entalpiya oshsa, uning (ΔH) ishorasi musbat, kamaysa manfiy bo'ladi.

Termodinamika birinchi qonuni.

Termodinamika birinchi qonunini qarab chiqishdan oldin nolinch qonuniga to'xtalib o'tsak.

Termodinamika nolinch qonuni haroratni termometr orqali o'lchashga asoslangan.

Agar ikki jism harorati bir-biridan keskin farq qilsa (masalan, cho'g'langan metall va sovuq suv), ular o'zaro tutashtirilganda bir jism qiziy boshlasa, ikkinchisi soviydi. Bu holat sistemada har qanday makroskopik o'zgarishlar to'xtamaguncha davom etadi. Bunday paytda ikki jism bir-biri bilan termodinamik muvozanatda turibdi va ularning harorati bir xil deb aytish mumkin. termodinamik muvozanat nafaqat ikki jism tutashtirilganda, balki bir nechta jism tutashtirilganda ham qaror topadi.

1931 yil R.Fauler termodinamik muvozanat qonunini ta'rifladi:

Agar A va V sistemalarning har biri S sistema bilan o'zaro issiqlik muvozanatida bo'lsa, u holda A va V sistemalar ham o'zaro issiqlik muvozanatida bo'ladi. Ya'ni, $T_1 = T_2$, $T_2 = T_3$ bo'lsa, u holda $T_1 = T_3$ bo'ladi.

Bu ta'rif termodinamika nolinchi qonuni deb nom oldi va tabiatning asosiy qonunlaridan biri bo'lib hisoblanadi.

Bundan ko'rinadiki, haroratni faqat muvozanat holati uchun aniqlash mumkin.

Termodinamikani birinchi qonunining ta'rifi.

Termodinamika birinchi qonunining bir necha ta'rifi mavjud:

Izolyasiyalangan sistemaning energiyasi doimiy bo'ladi.

Agar izolyasiyalangan sistema energiyasi atrof-muhit bilan ta'sirlashmasdan ohsa, u holda birinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin bo'lar edi. Birinchi turdagi abadiy dvigatel deganda energiya olmasdan ish bajara oladigan dvigatel tushuniladi.

Ammo birinchi qonunning ikkinchi ta'rifiga asosan,

birinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin emas.

Izolyasiyalangan sistemadagi energiyaning doimiyligi energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishini inkor etmaydi. Bunday aylanishlarda energiya yo'q bo'lmaydi va yangidan paydo bo'lmaydi ham. Energiyaning saqlanish qonuniga asoslanib birinchi qonunning yana bir ta'rifini keltiramiz.

Energiya izsiz yo'q bo'lmaydi va yo'qdan bor bo'lmaydi. Uning bir turdan ikkinchi turga aylanishi qat'iy ekvivalent miqdorida bo'ladi.

Energiyaning saqlanish qonunidan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$Q = \Delta U + W$$

bunda Q – sistemaga berilgan issiqlik miqdori; ΔU – ichki energiyaning oshishi; W – sistema tomonidan bajarilgan ish.

Shuni qayd etib o'tish lozimki, Q va W – issiqlik va ishning absolyut qiymatlari bo'lib, ularning o'zgarishi emas. Chunki issiqlik va ish holat funksiyasi hisoblanmaydi hamda ularni ΔQ va ΔW ko'rinishida ifodalash mumkin emas.

Cheksiz kichik elementar jarayonlar uchun tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV + \delta W^1$$

bunda $p dV$ – sistemaning tashqi bosimga qarshi bajargan ishi (kengayish ishi), δW^1 – qolgan barcha turdagi elementar ish. δW^1 ning kattaligini foydali ish deb yuritiladi. Kimyoviy termodinamikada faqat kengayish ishi inobatga olinib, δW^1 ning ishi nolga teng deb hisoblanadi. Shuning uchun

$$\delta W = p dV, \quad \text{bundan} \quad \delta Q = dU + p dV$$

Birinchi va oxirgi tenglamalar termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi hisoblanadi. Bu tenglamalardan shunday xulosa kelib chiqadiki, sistemaga berilgan yoki sistemadan olingan issiqlik miqdori sistema ichki energiyasining o'zgarishiga hamda sistema tomonidan yoki sistema ustidan bajarilgan ishga teng bo'ladi.

Termodinamika birinchi qonunining izotermik, izoxorik va izobarik jarayonlar uchun ifodasi.

Izotermik jarayonda bir jismdan ikkinchi jismga issiqlikning berilishi doimiy haroratda amalga oshiriladi. agar gaz ideal bo'lsa, u holda 1 mol gazning ichki energiyasi gaz egallagan hajmga va bosimga bog'liq bo'lmasdan faqat haroratga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun $U = \text{const}$ bo'lganda termodinamika birinchi qonuni tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\delta Q_T = \delta W = p dV$$

Ifodani integrallaganimizdan so'ng u quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$Q_T = W = p dV$$

Demak, izotermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlik miqdori to'la-to'kis kengayish ishiga aylanadi. 1 mol gaz uchun $r = RT/V$ bo'ladi. Bu ifodani yuqoridagi ifodaga qo'yib integrallasak, 1 mol ideal gazning izotermik kengayishi uchun quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\delta Q_T = RT dV/V; \quad Q_T = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(p_1/p_2)$$

Izoxorik jarayonda sistemaning hajmi doimiy bo'ladi. $dV = 0$ bo'lganda sistemaning kengayish ishi ham $dW = p dV = 0$ bo'ladi. U holda

$$\delta Q_V = dU \\ Q_V = \int_{bosh}^{ox} dU = \Delta U$$

Demak, $V = \text{const}$ bo'lganda sistemaga berilgan issiqlikning hammasi ichki energiya oshishi uchun sarf bo'ladi.

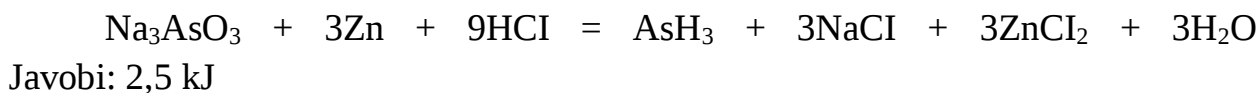
Izobarik jarayonda $p = \text{const}$ bo'ladi. U holda birinchi qonunning matematik ifodasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH \\ Q_p = \int_{bosh}^{ox} dH = H_{ox} - H_{bosh} = \Delta H$$

Izobar jarayonning issiqlik miqdori entalpiya o'zgarishining o'lchovi hisoblanadi.

Takrorlash uchun savollar

1. Ichki energiyaga qanday energiyalar misol bo'ladi?
2. Issiqlik bilan ish orasida farqni tushuntiring?
3. Entalpiya, termodinamikaning birinchi qonuni haqida ma'lumot bering va misollar keltiring.
4. Biologik material tarkibida mishyak borligini aniqlash reaksiyasi bajaradigan ish qiymatini toping.



5. Metallga kislota ta'sir ettirib bir atmosfera bosimda 35 litr vodorod olindi. Gazning atmosfera bosimiga qarshi bajargan ishini hisoblang.

a) l•atm. da, b) kalloriyada, v) joul

Javobi: a) 35 l•atm. b) 847 kal. v) 3540 joul.

6. 3 mol suv bug'ining 330 K da $0,5 \cdot 10^5$ Pa dan $0,2 \cdot 10^5$ Pa gacha izotermik qaytar kengayish ishini hisoblang.

Javobi: $7,54 \cdot 10^3$

joul .

2.4. Issiqlik sig'imi. Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi

Issiqlik sig'imi.

Jism isitilganda oladigan issiqlikni miqdoriy xarakterlash uchun issiqlik sig'imi tushunchasi kiritilgan.

Muayyan birlikdagi modda miqdorining haroratini 1K ga oshirish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga issiqlik sig'imi deyiladi.

Chin issiqlik sig'imi (S) deganda jism cheksiz kichik miqdorda olgan issiqlik (δQ) ning uning tegishli oshgan haroratga bo'lgan nisbati tushiniladi:

$$C = \delta Q / dT$$

1 g moddani 1 K ga isitish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga solishtirma (S_{sol}), 1 mol moddani 1 K ga isitish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga esa molyar issiqlik sig'imi deyiladi (S_{mol}). Ular orasidagi bog'liqlik quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$S_{mol} = S_{sol} \cdot M$$

Bunda M – molyar massa.

Ba'zan o'rtacha issiqlik sig'imi $\bar{C}$ qo'llaniladi. T_1 dan T_2 gacha haroratlar intervalidagi o'rtacha issiqlik sig'imi deb 1 mol modda olgan issiqlik (Q) ning jism haroratining o'zgarishi (ΔT) ga bo'lgan nisbatiga aytiladi.

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$$

Ayni haroratlar intervalida bu nisbat doimiy bo'ladi.

Molyar issiqlik sig'imi J/(mol•K) da, solishtirma issiqlik sig'imi J/(g•K) da ifodalanadi. Chin issiqlik sig'imi modda tabiatiga, haroratga va jarayon o'tkaziladigan sharoitga bog'liq. Agar sistemada hajm o'zgaras bo'lsa, u holda uning haroratini bir birlikka oshirish uchun sarflanadigan issiqlik miqdorini quyidagi tenglama ifodalaydi:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

Bunda C_V – izoxorik issiqlik sig'imi.

Agar sistema siqilsa yoki kengaysa, ammo bosim doimiy bo'lib qolsa, u

$$\text{holda} \quad C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

Bunda C_p – izobarik issiqlik sig'imi.

Termodinamika birinchi qonuniga binoan:

$$\delta Q_v = dU \quad \delta Q_p = dH \text{ bo'ladi.}$$

Agar bir yoki bir necha o'zgaruvchilar doimiy bo'lgani holda boshqalari o'zgarsa, u holda

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ bo'ladi.}$$

Doimiy hajmdagi va doimiy bosimdagi issiqlik sig'implari xuddi H va U singari sistema hajmini o'zgartirish uchun kerak bo'ladigan ish kattaligi bilan farq qiladi. $p = \text{const}$ bo'lgan jarayonda ish bajariladi. Shuning uchun sistema haroratini bir birlikka oshirish uchun ko'proq issiqlik miqdori talab etiladi. Shu sababdan $C_p > C_v$:

$$C_p = C_v + R$$

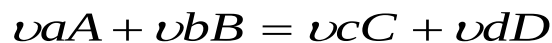
Bunda R – universal gaz doimiysi.

Ular orasidagi farq $C_p - C_v = R$ – harorat bir birlikka oshirilganda bir mol ideal gazning izobarik kengayish ishiga teng. Suyuqliklar va qattiq moddalar isitilganda hajmning o'zgarishi juda kichik bo'lgani uchun $C_p \approx C_v$ bo'ladi.

Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi. Kirxgoff tenglamasi

Gess qonunidan foydalanib reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning standart hosil bo'lish issiqliklari yoki standart yonish issiqliklarini bilgan holda reaksiyalarning issiqlik effektlarini standart sharoitda hisoblash mumkin.

Aksariyat hollarda reaksiyalarning turli haroratlardagi issiqlik effektini bilishga to'g'ri keladi.



Reaksiyani qarab chiqaylik. Reaksiya ishtirokchisining 1 mol moddaga nisbatan olingan entalpiyasini H orqali belgilaymiz. Reaksiyada entalpiyaning umumiy o'zgarishi $\Delta H(T)$ quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\Delta H_{rT} = (\nu_c H_C + \nu_d H_D) - (\nu_a H_A + \nu_b H_B)$$

Agar reaksiya doimiy bosimda amalga oshirilsa, sistemada entalpiyaning o'zgarishi issiqlik effektiga teng bo'ladi. Bu tenglamani harorat bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \nu_c \left(\frac{\partial H_C}{\partial T} \right)_p + \nu_d \left(\frac{\partial H_D}{\partial T} \right)_p - \nu_a \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_p - \nu_b \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \text{bo'lgani uchun} \quad \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \nu_c C_{pC} + \nu_d C_{pD} - \nu_a C_{pA} - \nu_b C_{pB}$$

$$\text{bo'ladi, yoki} \quad \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \sum (\nu_i C_{pi})_{mah} - \sum (\nu_i C_{pi})_{dast} = \Delta C_p$$

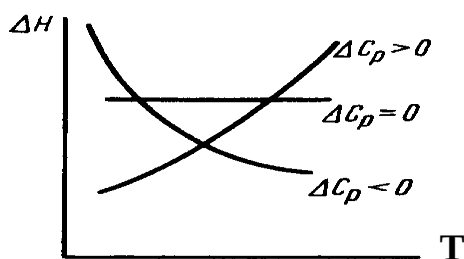
$$\text{Izobarik va izoxorik jarayonlar uchun} \quad \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p; \quad \left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T}\right)_p = \Delta C_v$$

tenglamalarini Kirxgoffning differensial tenglamalari deyiladi. Bu tenglamalar issiqlik effektining haroratga bog'liqligini sifat jihatdan aniqlashga imkon beradi. Issiqlik effektiga haroratning ta'siri ΔC_p (yoki ΔC_v) kattaligining ishorasiga bog'liq:

1) $\Delta C_p > 0$ bo'lganda $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p > 0$ ya'ni, harorat oshib borishi bilan reaksiyaning issiqlik effekti ham oshadi;

2) $\Delta C_p < 0$ bo'lsa, $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p < 0$ bo'ladi, ya'ni harorat oshib borishi bilan reaksiyaning issiqlik effekti kamayadi;

3) $\Delta C_p = 0$ bo'lganda $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = 0$ bo'lib, reaksiyaning issiqlik effekti haroratga haroratga bog'liq bo'lmaydi (5- rasm).



5- rasm. Kimyoviy reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi.

Demak, harorat bir birlikka o'zgarganda ΔC_p harorat koeffisientining, ya'ni ΔH o'zgarishining ishorasini belgilaydi.

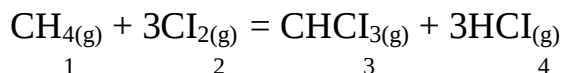
5- rasmdagi egri chiziqlar issiqlik effektining haroratga bog'liqligini ifodalaydi. Hisoblash formulalarini olish uchun Kirxgoff tenglamasi 298–T haroratlar oralig'ida integrallanadi:

$$\int_{298}^T \partial \Delta H_r = \int_{298}^T \Delta C_p \partial T; \quad \Delta H_{rT} = \Delta H_{r298} + \int_{298}^T \Delta C_p \partial T$$

Bu tenglama Kirxgoffning integral ko'rinishdagi tenglamasi deyiladi. U bo'yicha haroratning tor intervalidagi reaksiya issiqlik effektini hisoblash mumkin.

Reaksiya issiqlik effektini haroratning keng intervalida hisoblash uchun esa Kirxgoff tenglamasini 0 dan T K gacha integrallash kerak. Bunda issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi ham inobatga olinadi.

Misol. Quydagi reaksiya ishtirokchilarining standart hosil bo'lish issiqligi va o'rtacha issiqlik sig'imi ma'lum bo'lsa, reaksiyaning 600 K dagi issiqlik effektini hisoblang:



Reaksiya ishtirokchilari -----	1	2	3	4
$\Delta H^0_{f 298}$, kJ/mol -----	74,9	0	-100,4	-92,35
$\bar{C}$, J/(mol•K) -----	17,5	36,7	81,4	26,
Echish. $\Delta H_{r 298} = -100,4 - 3 \cdot 92,3 - (-74,9) = -306,4$ kJ/mol = $-306,4 \cdot 10^3$				

J/mol

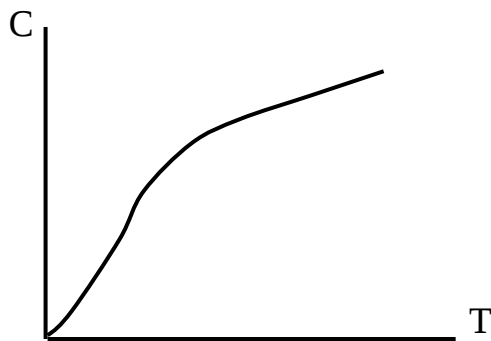
$$\Delta C_p = 3 \cdot 26,5 + 81,4 - (17,5 + 3 \cdot 36,7) = 33,3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta H_{r 600} = -306,4 \cdot 10^3 + 33,3(600 - 298) = -20,5 \text{ kJ/mol (reaksiya ekzotermik).}$$

Kirxgoff tenglamasi bo'yicha reaksiyalarning issiqlik effektini hisoblash turli kimyoviy moddalar ishlab chiqarish jarayoni issiqlik balansini tuzishda qo'llaniladi.

Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi.

Issiqlik sig'imi muayyan darajada haroratga bog'liq bo'ladi. Bu bog'liqlik ancha murakkab funksiya bilan xarakterlanadi. Masalan, absolyut nol haroratga yaqin haroratda issiqlik sig'imi harorat o'zgarishiga qarab keskin o'zgaradi. Shu vaqtda 273-773 K oralig'ida bu o'zgarishlar unchalik katta bo'lmaydi (6- rasm).



6- rasm. Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi.

Bu bog'liqlik aksariyat moddalar uchun quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$C = aT + bT^2 + cT^3 \text{ bunga muvofiq, } \Delta C_p = \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3,$$

Bunda

$$\Delta a = \sum (\nu_i a_i)_{mahs} - \sum (\nu_i a_i)_{bosh}$$

$$\Delta b = \sum (\nu_i b_i)_{mahs} - \sum (\nu_i b_i)_{bosh}$$

$$\Delta c = \sum (\nu_i c_i)_{mahs} - \sum (\nu_i c_i)_{bosh}$$

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_0 + \int_0^T (\Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3 + \dots) dT$$

Bu tenglamadan 300-1500 K haroratlar intervalida foydalanish mumkin.

O'zgarmas bosimda moddalarning harorati oshganda 1 mol modda tomonidan yutiladigan issiqlik miqdorini hisoblash uchun issiqlik miqdorini hisoblash uchun $d\bar{H} = \bar{C}_P dT$ ni tegishli haroratlar chegarasida integrallanadi:

2- Jadval.

$C = aT + bT^2 + cT^3$ tenglamasidagi haroratga bog'liqlik koeffitsientlar

t/r	Modda	a, J/(mol•K)	b, 10 ⁻³ J/(mol•K)	s, 10 ⁻⁵ J/(mol•K)
	Gazlar (298-2000)			
1	Inert gazlar	20,78	0	0
2	H ₂	27,28	3,26	0,50
3	O ₂	29,96	4,18	-1,67
4	N ₂	28,58	3,77	-0,50
5	Cl ₂	37,03	0,67	-2,82
6	CO ₂	44,23	8,79	-8,62
7	H ₂ O	30,54	10,29	0
8	NH ₃	29,75	25,10	-1,55
9	CH ₄	23,64	46,86	1,92
	Suyuqliklar (T_{suyuq} → T_{qayn})			
10	H ₂ O	75,48	0	0
	Qattiq moddalar			
11	S (grafit)	16,86	4,77	-8,54
12	Cu	22,64	6,28	0
13	Al	20,67	12,38	0
14	Pb	22,13	11,72	0,96

$$\Delta \bar{H} = \bar{H}_{T_2} - \bar{H}_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_P dT = \int_{T_1}^{T_2} (aT + bT^2 + cT^3) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

a,b,c—doimiy koeffitsientlar bo'lib, spektroskopik usulda eksperimental topiladi (2-jadval).

Qattiq moddalarning issiqlik sig'imi.

Qattiq moddaning eng oddiy tipi sifatida kimyoviy element kristallini olish mumkin. Unda panjaraning har bir tuguni atom bilan band. Agar har bir atom uchta erkinlik darajasiga (x,y,z o'qlari bo'ylab) ega deb hisoblansa, u holda $C_V = 3R$ bo'ladi.

R – har bir erkinlik darajasining qo'shadigan hissasi. Xona haroratida kaliydan og'ir metallar uchun C_V qiymati bu tenglamani qanoatlantiradi. Dyulong va Pti ning qonuni ham shunga asoslangan (1819 y):

Xona haroratida o'zgarmas bosimda solishtirma issiqlik sig'iminin qattiq holatda bo'lgan elementning atom massasiga ko'paytmasi doimiy kattalik (S_p) bo'lib, taxminan $6,4 \text{ kal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ga teng.

Bu qonun atom og'irliklarini aniqlashda muhim ahamiyatga ega bo'ladi.

Ammo davriy sistemaning boshida joylashgan elementlarning qattiq holatda issiqlik sig'imlari juda kichik bo'ladi. SHuningdek, harorat absolyut nolga yaqinlashgan sari barcha qattiq jismlarning issiqlik sig'imi ham nolga intiladi. Bu hodisani klassik fizika doirasida tushintirib bo'lmaydi. Uni kvant mexanikasi yordamidagina tushintirish mumkin.

1907 yilda Eynshteyn ideal kristallning issiqlik sig'imi haqida kvant-mexanikaviy ta'rif berdi.

Eynshteyn nazariyasiga ko'ra $\overline{C_V}$ ning T ga bog'liqlik grafigida T muayyan θ kattalikka bo'linsagina to'g'ri chiziq hosil qilish mumkin. θ kattalik moddaning harorat xarakteristikasi bo'lib, turli atom kristallarida uning qiymati ham turlicha bo'ladi. Ko'pincha u 100-400 K atrofida bo'ladi. Faqat yuqori haroratda issiqlik sig'imi $6 \text{ kal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ga etadigan moddalar uchun θ ning qiymati katta bo'ladi. Masalan, olmos uchun bu qiymat 1860 K ga teng.

Eynshteyn nazariyasi harorat o'zgarishi bilan issiqlik sig'iminin o'zgarishini taxminiy izohlay oldi xolos. Undan aniqroq nazariyani Debay yaratdi.

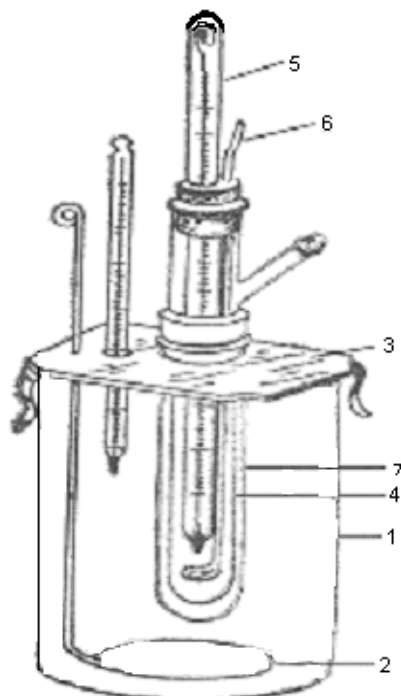
Debay juda past haroratlarda issiqlik sig'imi absolyut harorat kubiga proporsional ekanligini ko'rsatdi:

$$\overline{C_V} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3$$

bunda θ - Debay nazariyasi bo'yicha xarakteristik harorat. Bu tenglama 15 K dan past haroratlarda issiqlik sig'imini hisoblash uchun juda qulay hisoblanadi. CHunki bunday sharoitda eksperimental ma'lumotlar olish juda qiyin.

Kalorimetriya

Kimyoviy reaksiyalarda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori kalorimetr yordamida o'lchanadi. Eng ko'p tarqalgan kalorimetrlarda reaksiya ma'lum miqdor suv to'ldirilgan izolyasiyalangan idish ichiga joylashtirilgan kameralarda (7- rasm) boradi.

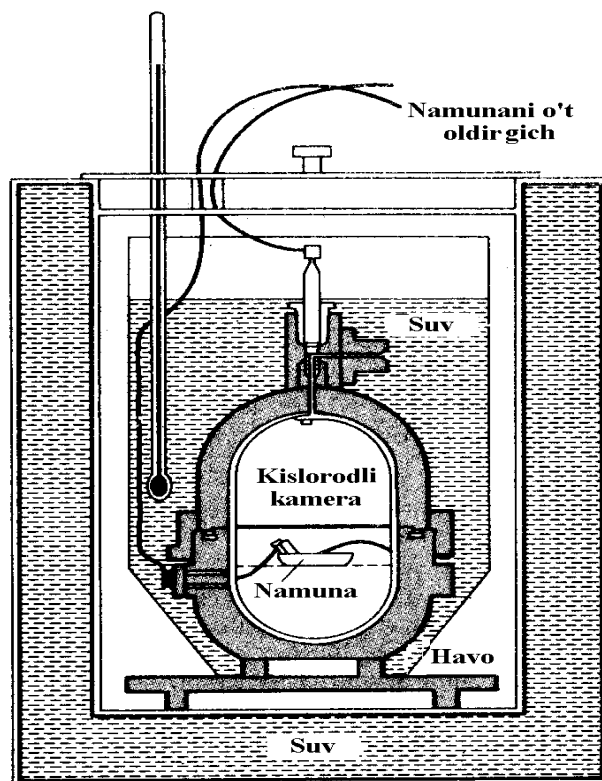


7- rasm. Kalorimetr asbobining ko'rinishi (1-qalin devorli stakan, 2-sovitgich aralashmani aralashtirgich, 3-qopqoq, 4-tekshirilayotgan modda solingan probirka, 5-Bekman termometri, 6-eritma uchun aralashtirgich, 7-probirka (havo kuylakchasi)).

Suv haroratining ko'tarilishi o'ta sezgir termometrlar yordamida o'lchanadi. Ko'tarilgan harorat bilan suv va kalorimetrning issiqlik sig'implari ko'paytmasi ajralib chiqqan issiqlik miqdoriga teng. Reaksion kamerani o'rab turgan suvning issiqlik sig'imini topish uchun uning massasini suvning solishtirma issiqlik sig'imiga ko'paytiriladi. Kalorimetrning issiqlik sig'imini topish uchun esa unga issiqlik effekti aniq bo'lgan reaksiya amalga oshiriladi yoki elektr isitgich yordamida muayyan miqdorda issiqlik yuboriladi.

Termokimyoviy o'lchashlar uchun tez va oxirigacha boradigan reaksiyalar yaroqli bo'lgani uchun termokimyoda yonish issiqliklarini o'lchash katta ahamiyatga ega. Moddalarning yonish issiqliklarini aniqlash kalorimetrik bomba larda amalga oshiriladi (8- rasm).

Kalorimetrik bomba – qalin po'latdan yasalgan va germetik mahkamlanadigan idish. Modda to'lib yonganiga aniq ishonch hosil qilish maqsadida namuna 25 atm bosimga ega bo'lgan kislorod muhitida elektr uchquni yordamida yondirildi. Yonish natijasida ajralgan issiqlik kamerani o'rab turgan suvga beriladi. Tadqiqot davrida shu suv haroratining ko'tarilishi o'lchanadi.



8- rasm. Kalorimetrik bombaning tuzilishi.

Takrorlash uchun savollar

1. Issiqlik sig'imini tushintiring va u qanday aniqlanadi?
2. Reaksiyaning issiqlik effektini va issiqlik sig'imi haroratga qanday bog'liq? Kirxgoff tenglamasini haqida nimalarni bilasiz.
3. Moddalarni yonish issiqliklarini aniqlash qanday amalga oshiriladi?
4. $4C_2H_5O-CO-C_6H_4NO_2 + 9Fe + 4H_2O = 4C_2H_5OCOC_6H_4NH_2 + 3Fe_3O_4$
n-butaning molyar issiqlik sig'imi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\bar{C}_p = 4,64 + 0,0558 T$$

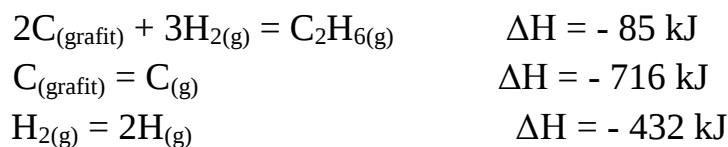
Bir mol butanning normal bosimdagi haroratini 25 dan 300 °C gacha oshirish uchun qancha issiqlik kerak?

Javobi: 33308,8 J

5. $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ 1000 K da reaksiyaning ΔH^0 ni hisoblang.

Javobi: 800,641 kJ

6. Quyidagi ma'lumotlardan foydalanib etan molekulasidagi C – C bog' energiyasini hisoblang:



Termokimyo. Gess qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar

Termokimyo. Gess qonuni.

Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini o'rganadigan kimyoviy termodinamika bo'limiga termokimyo deyiladi. Amaliyotda termokimyoning roli beqiyos. Chunki turli jarayonlarning issiqlik balansini tuzishda va kimyoviy muvozanatni o'rganishda issiqlik effektlari hisoblanadi.

Ko'pchilik kimyoviy reaksiyalar o'zgarmas hajmda yoki o'zgarmas bosimda amalga oshiriladi. Termodinamika birinchi qonuniga muvofiq,

$$Q_V = \Delta U, \text{ o'zgarmas bosimda esa}$$

$$Q_P = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

Bu tenglamalar reaksiyaning boshidan oxirigacha hajm va bosim o'zgarmagan taqdirda qo'l keladi.

Q_V va Q_P issiqlik miqdorlarini ko'pincha reaksiyalarning izoxorik va izobarik issiqlik effektlari deyiladi.

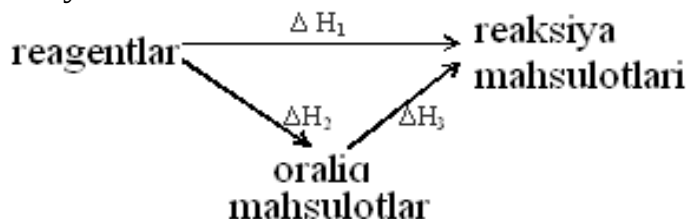
O'zgarmas bosim yoki hajmda qaytmas jarayonda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlikning maksimal miqdoriga kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi.

Q_V va Q_P sistema holatining funksiyasi bo'lganidan kelib chiqqan holda 1936 yilda rus olimi Gess tomonidan eksperimental aniqlangan qonun termodinamik asoslandi.

Gess qonuni.

Reaksiyaning issiqlik effekti sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, jarayon yo'liga bog'liq emas.

Dastlabki moddalarning reaksiya mahsulotlariga turlicha yo'l bilan aylanish jarayonini tasavvur etaylik:



1-yo'l. Issiqlik effekti ΔH_1 bo'lgan bevosita reaksiya orqali;

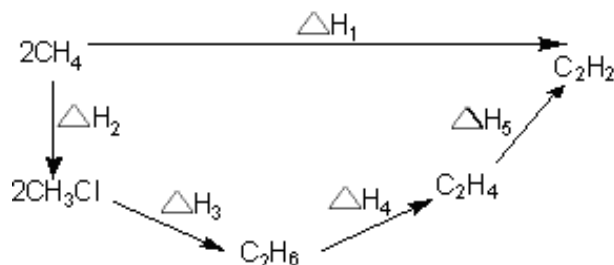
2-yo'l. Issiqlik effektlari tegishlicha ΔH_2 va ΔH_3 bo'lgan reaksiyalar orqali.

Gess qonuni ta'kidlaganidek ko'rsatilgan issiqlik effektlari o'zaro quyidagi nisbatda bog'langan:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Ya'ni, reaksiya mahsuloti qaysi yo'l bilan olinmasin, har qaysi yo'l uchun issiqlik effektining yig'indisi bir xil bo'ladi.

Masalan, metandan asetilen olish jarayonini qarab chiqaylik. Metandan to'g'ridan-to'g'ri asetilen olinishi mumkin. Yoki bir necha oraliq mahsulotlar orqali asetilen olish mumkin:



Gess qonuniga ko'ra $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$ bo'ladi.

Gess qonuni termokimyoning asosiy qonuni bo'lib hisoblanadi. Izoxorik va izobarik issiqlik effektlari farqini chiqaradigan bo'lsak,

$$Q_p - Q_v = r\Delta V$$

O'zgarmas bosim va o'zgarmas hajmdagi reaksiyalar issiqlik effektlari orasidagi farq kengayish ishiga teng bo'ladi. Mendeleev-Klapeyronning ideal gaz holat tenglamasiga muvofiq $PV = nRT$ bo'ladi.

Bundan $PV = nRT$ kelib chiqadi. Bu yerda n - reaksiyada ishtirok etayotgan gazsimon moddalar miqdorining o'zgarishi.

Demak, $Q_p - Q = \Delta nRT$ yoki $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$. Agar $\Delta n = 0$ bo'lsa $\Delta H = \Delta U$ Reaksiyada qattiq yoki suyuq moddalar ishtirok etgan takdirda n ni hisoblashda ular inobatga olinmaydi. Kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lishida mollar sonining o'zgarishi (n) tenglamadagi stexiometrik koeffisientlar farqiga teng.

Shuning uchun $\Delta n = \Delta v$.

Agar $H_{\text{oxir.}} > H_{\text{bosh.}}$ bo'lsa issiqlik yutiladi (endotermik reaksiyalar). Bunday paytda issiqlik effekti musbat deb hisoblanadi. Agar $H_{\text{ox}} < H_{\text{bosh}}$ bo'lsa, $\Delta H < 0$ bo'lib, issiqlik ajralib chiqadi (ekzotermik reaksiyalar) va issiqlik effektining ishorasi manfiy deb olinadi.

Aksariyat hollarda reaksiyalar o'zgarmas bosimda amalga oshiriladi. Hisoblashlarni amalga oshirishda bunday reaksiyalarning issiqlik effektini yozishda ΔH_r belgisi quyiladi.

Hosil bo'lish va yonish issiqlik effektlari.

Turli reaksiyalarning issiqlik effektlarini taqqoslash va termokimyoviy hisoblashlarni amalga oshirish uchun standart sharoitdagi issiqlik effekti tushunchasi kiritilgan.

Standart sharoitdagi issiqlik effekti (ΔN_r) deb standart bosim ($r^0 = 101,325 \cdot 10^3$ Pa) va standart harorat ($T^0 = 298K$) dagi issiqlik effektiga aytiladi.

Reaksiyaning standart sharoitdagi issiqlik efektini standart hosil bo'lish va yonish issiqliklari bo'yicha hisoblanadi.

Standart hosil bo'lish issiqligi deb 1 mol moddaning oddiy moddalar (yoki elementlar) dan $101,325 \cdot 10^3$ Pa bosimda hosil bo'lish reaksiyasi issiqlik effektiga aytiladi. Bunda reaksiyaning barcha ishtirokchilari barqaror agregat holatida bo'lishi kerak.

Taqqoslash qulay bo'lsin uchun standart hosil bo'lish issiqligini 298 K haroratga nisbatan olinadi. Standart hosil bo'lish issiqliklari $\Delta H^0_{f\ 298}$ bilan belgilanadi. Yuqorigi ⁰ indeksi standart holatni bildirsa, pastki f indeksi inglizcha formation (hosil bo'lish) so'zining birinchi harfini bildiradi.

Toza holdagi suyuq yoki kristall (qattiq) moddaning standart holati deb uning ayni harorat va normal bosimdagi barqaror fizik holati inobatga olinadi. Gazlar uchun standart holat sifatida uning shunday holati inobatga olinadiki, gaz $p^0 = 101,325 \cdot 10^3$ Pa bosimda ideal gazlar qonunlariga bo'ysunishi va uning entalpiyasi esa real gazlarnikiga teng bo'lishi kerak.

Oddiy moddalar (elementlar) barqaror agregat holatdagi standart hosil bo'lish issiqligi nolga teng deb olingan. Hosil bo'lish issiqligi moddaning agregat holatini ko'rsatgan holda 1 mol moddaga nisbatan olinadi.

Standart yonish issikligi deb 1 mol moddaning standart bosim $101,325 \cdot 10^3$ Pa da kislorod atmosferasida oddiy oksidlarga yonishidan ajraladigan issiqlikka aytiladi. Bunda reaksiyaning barcha ishtirokchilari barqaror agregat holatida bo'lishi kerak.

Standart hosil bo'lish issiqliklari singari standart yonish issiqliklari ham bazis harorat – 298 K ga nisbatan olinadi. Bunday sharoitda yonish mahsulotlari $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{SO}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ va h.k. bo'lishi mumkin.

1-jadval.

Ayrim moddalarning gaz holatidagi standart hosil bo'lish va yonish issiqliklari qiymati.

Moddaning formulasi	$\Delta H^0_{f\ 298}$ kJ/mol	$\Delta H^0_{C\ 298}$ kJ/mol	Moddaning formulasi	$\Delta H^0_{f\ 298}$ kJ/mol	$\Delta H^0_{C\ 298}$ kJ/mol
HI	26,04	-	H ₂ O	-242,76	0
CH ₄	-74,85	802,32	C ₆ H ₆	83,76	3298,4
CO ₂	-393,51	0	Cl ₂	0	-
CO	-110,5	283,00	CHCl ₃	100,4	-
H ₂	0	241,84	HCl	92,3	-

Eng oddiy oksidlarning barqaror holatdagi standart yonish issiqliklari nolga teng deb olinadi. Yonish issiqligi $\Delta H^0_{C\ 298}$ bilan belgilanadi. Pastki indeks c-combustion so'zining birinchi harfi bo'lib, yonish degan ma'noni anglatadi.

1-jadvaldagi $\Delta H^0_{f\ 298}$ va $\Delta H^0_{C\ 298}$ ma'lumotlardan foydalanib reaksiyalarning standart sharoitdagi issiqlik effektlarini hisoblash mumkin.

Bunda Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalarga amal qilinadi.

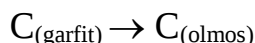
Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalar.

Termokimyoviy hisoblashlarda muhim amaliy ahamiyatga ega bo'lgan xulosalarni Gess qonunidan keltirib chiqarish mumkin.

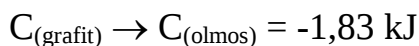
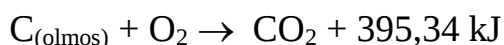
1-Xulosa. Qandaydir kimyoviy moddaning parchalanish issiqlik effekti uning teskari ishora bilan olingan hosil bo'lish issiqlik effektiga teng bo'ladi (Lavuaze–Laplas qonuni). Bu tasdiq bevosita shundan kelib chiqadiki, aylanma jarayonning issiqlik effekti nolga teng bo'lishi kerak.

2-Xulosa. Agar dastlabki turli holatdan oxirgi bitta holatga oib keladigan ikki reaksiya amalga oshirilsa, bu reaksiyalar issiqlik effektlari orasidagi farq dastlabki bir holatdan ikkinchi holatga o'tish issiqlik effekti bo'lib hisoblanadi.

Gess qonunining ikkinchi xulosasi amalda bajarib bo'lmaydigan reaksiyalarning ham issiqlik effektini aniq hisoblashga imkon beradi. Grafitning olmosga aylanish issiqlik effektini ularni yonish reaksiyalaridan Gess qonuni bo'yicha hisoblashni namuna sifatida qarab chiqaylik.

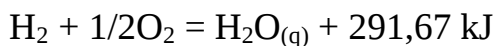
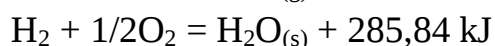
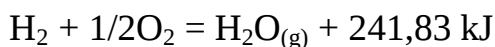


Grafit va olmosning yonishida uglerod (IV) oksid hosil bo'ladi va tegishli miqdorda issiqlik ajraladi:

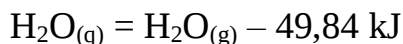
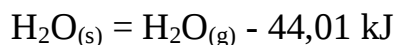
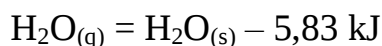


Shunday qilib, grafitning olmosga aylanish jarayonida atigi 1,83 kJ issiqlik yutilar ekan.

3-Xulosa. Agar bir xil dastlabki holatdan turli oxirgi holatga olib keluvchi ikki reaksiya amalga oshirilsa, u holda bu reaksiyalar issiqlik effektlari orasidagi farq oxirgi bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni issiqligiga teng bo'ladi. Masalan, vodorodning yonishidan 1 mol suvning hosil bo'lishi uning oxirgi fizik holatiga qarab quyidagi effektlarga ega bo'ladi:



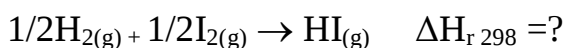
Demak:



4-Xulosa. Standart sharoitdagi reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining tegishli stexiometrik koeffisientlariga ko'paytirilgan hosil bo'lish issiqlik effektlari yig'indisi bilan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqlik effektlari yig'indisi orasidagi farqqa teng bo'ladi:

$$\Delta H^0_{r\ 298} = \sum \nu_i \Delta H^0_{f\ 298(\text{mah})} - \sum \nu_i \Delta H^0_{f\ 298(\text{dast})}$$

Misol. Quyidagi reaksiyaning issiqlik effektini aniqlang.



Yechish. Bu reaksiyaning issiqlik effekti HI ning hosil bo'lish issiqligiga teng bo'ladi.

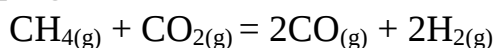
Chunki, oddiy moddalar - H_2 va I_2 ning hosil bo'lish issiqliklari nolga teng. Ya'ni:

$$\Delta H^0_{r\ 298} = \Delta H^0_{f\ 298(HI)} - 1/2\Delta H^0_{f\ 298(H_2)} - 1/2\Delta H^0_{f\ 298(I_2)} = \Delta H^0_{f\ 298(HI)} = 26,04\text{ j/mol}$$

5-Xulosa. Reaksiyaning standart sharoitdagi issiqlik effekti dastlabki moddalarning tegishli stexiometrik koeffisientlariga ko'paytirilgan yonish issiqliklari yig'indisi bilan reaksiya mahsulotlarining yonish issiqliklari yig'indisi orasidagi farqga teng bo'ladi:

$$\Delta H^0_{r\ 298} = \sum \nu_i \Delta H^0_{C\ 298(\text{dast})} - \sum \nu_i \Delta H^0_{C\ 298(\text{maxs})}$$

Misol. Quyidagi reaksiyaning standart issiqlik effekti standart yonish issiqliklaridan foydalanib toping:



Yechish.

$$\Delta H^0_{r\ 298} = \Delta H^0_{C\ 298(CH_4)} + \Delta H^0_{C\ 298(CO_2)} - 2\Delta H^0_{C\ 298(CO)} - \Delta H^0_{C\ 298(H_2)}$$

Jadvaldan moddalarning standart yonish issiqliklarini (kJ/mol) topamiz:

$$\Delta H^0_{C\ 298}(CH_4) = -802,32;$$

$$\Delta H^0_{C\ 298}(CO_2) = 0$$

$$\Delta H^0_{C\ 298}(CO) = 283;$$

$$\Delta H^0_{C\ 298}(H_2) = -241,84$$

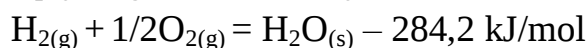
Bundan:

$$\Delta H^0_{r\ 298} = -802,32 - (-2 \cdot 283,0) + (-2 \cdot 241,84) = +247,3\text{ kJ/mol.}$$

Demak, reaksiya endotermik hisoblanadi.

Issiqlik effektlarini hisoblashda Gess qonunining qo'llanilishi.

Termokimyoda termokimyoviy reaksiyalardan foydalaniladi. Termokimyoviy reaksiyalar deb deb shunday reaksiyalarga aytiladiki, ularda issiqlik effektlari hamda reagentlarning molyar miqdorlari keltirilgan. Reaksiyaning issiqlik effekti reagentlarning tabiatiga va ularning agregat holatiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun termokimyoviy tenglamalarda moddalarning agregat holati (g), (s), (q) simvollarini bilan belgilash qabul qilingan. Masalan, suvning hosil bo'lish termokimyoviy reaksiyasi quyidagi ko'rinishda yoziladi.



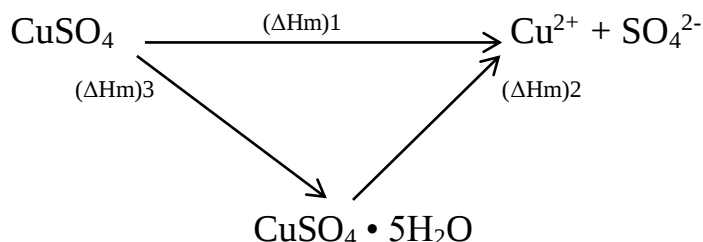
Issiqlik effektini kJ/mol da reaksiyaning istalgan ishtirokchisiga nisbatan (1 mol $H_2O_{(s)}$, 1 mol $H_{2(g)}$ yoki 1 mol $1/2O_{2(q)}$ ga) olish mumkin.

Gess qonunidan foydalanib eksperimental usulda aniqlash imkoni bo'lmagan reaksiyalarning issiqlik effektlarini aniqlash mumkin.

Misol tariqasida mis (II) sulfatning gidratlanish reaksiyasi issikligini aniklashni ko'rib chiqaylik: $CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Gidratlanish issiqligi deb 1 mol suvsiz qattiq tuzga tegishli miqdordagi kristallizatsiya suvning biriktirib barqaror kristallogidrat hosil qilish jarayonida ajralib chiqqan issiqlikka aytiladi.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallogidratining hosil bo'lish issiqligini eksperimental usulda aniqlash qiyin. Chunki bu jarayonda turli tarkibdagi kristallogidratlar hosil bo'ladi. Agar dastlabki holat sifatida suvsiz CuSO_4 tuzini olsak, u holda Cu^{2+} va SO_4^{2-} gidratlangan ionlarini eritmada ikki xil yo'l bilan hosil qilish mumkin. Bevosita CuSO_4 ni eritish va kristallogidrat hosil qilib so'ngra uni eritish yo'li bilan:



Gess qonuniga ko'ra:

$$(\Delta H_m)_1 = (\Delta H_m)_2 + (\Delta H_m)_3$$

bunda $(\Delta H_m)_1$; $(\Delta H_m)_2$; $(\Delta H_m)_3$ tegishli suvsiz tuzning, kristallogidratning erish issiqliklari hamda gidratlanish issiqligi.

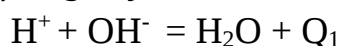
Gidratlanish issiqligini quyidagicha aniqlaymiz:

$$(\Delta H_m)_3 = (\Delta H_m)_1 - (\Delta H_m)_2$$

Integral erish issiqligi (ΔH_m) deb 1 mol moddani muayyan miqdordagi erituvchida eritishda entalpiya o'zgarishi tushuniladi. Integral erish issiqliklari erituvchining mollar soniga bog'liq bo'lib, odatda uning qiymatlari ma'lumotlarda keltiriladi. Erish issiqligining ishorasi manfiy ham, musbat ham bo'lishi mumkin. Yuqoridagi misolimizda keltirilgan $(\Delta H_m)_1$; $(\Delta H_m)_2$; $(\Delta H_m)_3$ larning ishoralarini aniqlaylik. Qattiq moddaning erish issiqligi modda kristall panjarasining buzilishi uchun yutiladigan hamda ionlarning solvatlanishi uchun ajralib chiqadigan issiqlikdan iborat. Issiqlik effektining ishorasi bu issiqliklarning qaysi biri katta ekanligiga bog'liq. Suvsiz tuz eriganda solvatlanish effekti katta $(\Delta H_m)_1 < 0$ bo'lsa, aksincha kristallogidrat eritilganda kristall panjaraning buzilish effekti katta $(\Delta H_m)_2 > 0$ bo'ladi. Bularni inobatga olib CuSO_4 ning gidratlanish issiqligi ishorasi manfiy ekanligini aniqlash mumkin. Demak jarayon ekzotermik ekan.

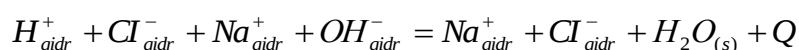
Shuningdek, Gess qonuni kuchli kislota va kuchli ishqorlarning neytrallanish issiqligini aniqlashga imkon beradi.

Neytrallanish issiqligi deb vodorod va gidroksil ionlaridan bir mol suvning hosil bo'lish reaksiyasi issiqlik effektiga aytiladi:



Kuchli kislota va kuchli asoslarning neytrallanishida neytrallanish issiqligi deyarli bir xil bo'ladi. Reagentlar suyultirilganda neytrallanish issiqligi oxirgi qiymatga, ya'ni 298 K da -55,9 kJ/mol ga yaqinlashadi.

Kuchli kislota (HCl) ning kuchli asos (NaOH) bilan reaksiyasini quyidagicha yozish mumkin:



Na^+_{su0p} va Cl^-_{su0p} ionlar o'zgarishsiz qolganligi uchun neytrallanish issiqligi gidratlangan vodorod va gidroksil ionlaridan suv hosil bo'lish reaksiyasi issiqligiga teng bo'ladi.

Neytrallanish issiqligini quyidagicha topish mumkin:

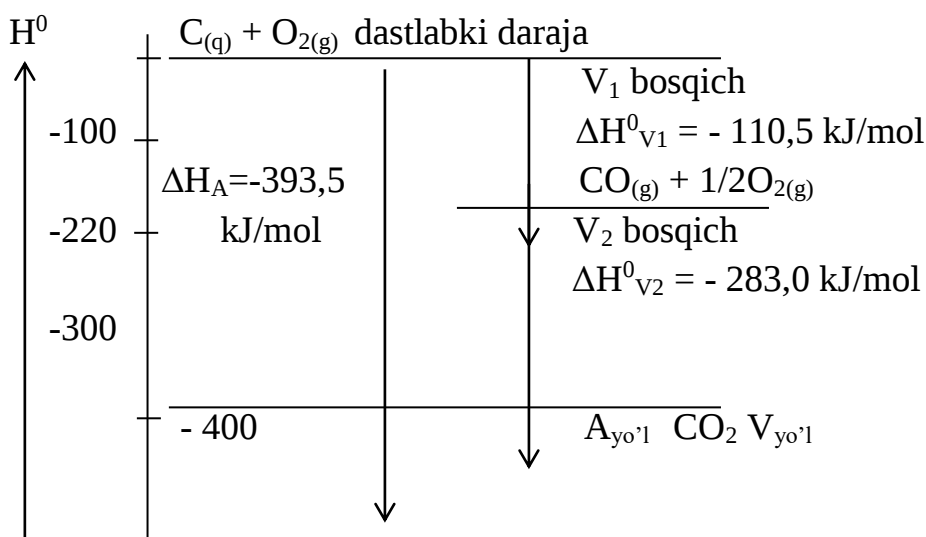
$$Q = Q_1 + (Q_{\text{erish}} + Q_{\text{suyult}})$$

Q eksperimental usulda aniqlanib $(Q_{\text{erish}} + Q_{\text{suyult}})$ yig'indini ma'lumotnomalardan olib neytrallanish issiqligi hisoblab topiladi:

$$Q_1 = Q - (Q_{\text{erish}} + Q_{\text{suyult}})$$

Entalpiya diagrammalari.

Reaksiyalarning issiqlik effektlarini entalpiya diagrammalari ko'rinishida ham ifodalash mumkin. Diagrammaning yuqorigi qismi dastlabki daraja deyilib, unda entalpiya qiymati $N^0 = 0$ bo'ladi va shartli ravishda barcha erkin elementlar standart holatida deb shartli hisoblanadi.



CO₂ hosil bo'lishining entalpiya diagrammasi

Endotermik reaksiyalarda dastlabki daraja diagrammaning pastki qismiga joylashtiriladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Termodinamika bo'limi nimani o'rganadi?
2. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti qanday parametrlarga bog'liq?
3. Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalarni va termokimyoviy hisoblashlarda Gess qonunidan kelib chiqadigan qoidalarni tushintirib bering.
4. 100 g benzol 80,2 °C va 101,325 kPa bosimda bug'ga aylantirildi. Benzolning bug'lanish issiqligi 395 joul/g ga teng bo'lsa, quyidagilarni hisoblang.
a) W_{qayt} , b) q, v) ΔH , g) ΔU .

Javobi: a) -898, b) 9440, v) 9440, g) 35739 joul

5. $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ reaksiyaning issiqlik effektini toping.
 CaC_2 , H_2O , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2H_2 larning hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:
- 6300, - 286400, - 990400, + 227400 kJ/kmol Javobi: - 127000 kJ.

2.5. Termodinamika ikkinchi qonuni. Entropiya. Karno sikli

Termodinamika ikkinchi qonuni.

Termodinamika birinchi qonuni jarayonning yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Masalan, bu qonun haroratning sovuq jismdan issiq jismga o'tishini inkor etmaydi. Yoki termodinamika birinchi qonuni atrofidagi havoning sovishi hisobiga toshning ko'tarilishi yoki gazning o'z-o'zidan siqilishini ham inkor etmaydi. Boshqacha qilib aytadigan bo'lsak, termodinamika birinchi qonuni u yoki bu jarayonning yo'nalishi, uning o'z-o'zidan borishi haqida hech narsa demaydi.

Shu vaqtda tabiatdagi kuzatishlar shuni ko'rsatdiki, fizikaviy va kimyoviy aylanishlar muayyan yo'nalishda amalga oshiriladi. Gaz o'z-o'zidan kengayadi, harorat issiq jismdan sovuqroq jismga beriladi.

Bu aylanishlarning barchasi o'z-o'zidan boradi. Aksincha, teskari jarayonlar o'z-o'zidan bormaydi. Gaz siqilmaydi, harorat sovuq jismdan issiq jismga o'tmaydi.

Shuning uchun tabiatdagi va inson tomonidan amalga oshiriladigan barcha jarayonlarni ikki guruhga bo'lish mumkin.

1. O'z-o'zidan boradigan jarayonlar.

2. O'z-o'zidan bormaydigan jarayonlar. Oxirgi jarayonlarni amalga oshirish uchun ish bajarish kerak.

Ko'p sonli eksperimental tadqiqotlar shundan dalolat beradiki, kimyoviy reaksiyalarning borish jarayonidagi entalpiya yoki ichki energiyaning o'zgarishi reaksiya yo'nalishini ko'ra bilish uchun mezon bo'la olmaydi.

O'z-o'zidan boradigan jarayonlar endotermik bo'lishi ham mumkin, ekzotermik bo'lishi ham mumkin. Reaksiya o'z-o'zidan boradimi, mabodo borsa reaksiya mahsulotlarining miqdori qanday bo'lishini oldindan ko'ra bilish uchun mezon juda ham kerak. Bu narsa yangi termodinamik funksiyani talab etadi.

Termodinamika ikkinchi qonunining dastlabki kashfiyotchisi S.Karno bo'lib hisoblanadi. U issiqlikning ishga aylanish sharoitlarini o'rganib (1824 y) shunday xulosaga keldi: Issiqlik mashinalarida manbadan olingan issiqlik miqdori to'la-to'kis ishga aylanmaydi. Uning bir qismi sovutgichga beriladi.

Agar manbadan olingan issiqlikni Q_1 bilan, sovutgichga berilgan issiqlikni Q_2 bilan belgilasak, ular orasidagi farq $Q_1 - Q_2$ ish (A) ga aylangan issiqlik miqdori bo'ladi. Mashinaning foydali ish koeffisientini quyidagi tenglama orqali ifodalasak bo'ladi:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}$$

Issiqlik mashinasining foydali ish koeffisienti ishchi jismning tabiatiga bog'liq bo'lmay, faqat haroratlar farqi bilan belgilanadi (Karno – Klauzius teoremasi). Bu teorema termodinamika ikkinchi qonuni bilan matematik quyidagicha ifodalanadi:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

bunda T_1 – issiqlik manbaining harorati.

T_2 – sovutgichning harorati.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga bir necha ta'riflar berilgan. Ular quyidagilar:

1. Issiqlik hech qachon sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zidan o'tmaydi (R. Klauzius 1850 y).
2. Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin emas (V.Ostvald). Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel deganda barcha issiqlikni to'la-to'kis ishga aylantira oladigan mashina tasavvur qilinadi.
3. Hech bir qurilma o'zi bilan bir xil energetik darajada bo'lgan sistemadan issiqlik olib ish bajara olmaydi.
4. Issiqlik idishning sovishi hisobidan mexanik ish bajara oladigan davriy ravishda ishlaydigan mashina qurib bo'lmaydi (Kelvin, Plank).

Bularga o'xshash ta'riflar juda ko'p. Ammo ularning barchasi mohiyati jihatdan bir xil, ya'ni har qanday izolyasiyalangan sistemada vaqt o'tishi bilan tartibsizlik oshib boradi.

Entropiya.

Termodinamika ikkinchi qonunining ta'riflari shuni ko'rsatadiki, ularning barchasi o'z-o'zidan boradigan jarayonlar masalan, gazning kengayishi, issiq jism atrof haroratigacha sovishi va h.k. ning yo'nalishini xarakterlaydi. O'z-o'zidan boradigan jarayonlarning borish sharoitini yoki muvozanat qaror topishini aniqlash nazariy va amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega.

Ikkinchi qonunda ta'kidlanganidek, aylanma jarayonda issiqlikni to'liq ishga aylantirib bo'lmaydi. Molekulalar tartibsiz harakatining tartibli harakatda kelish ehtimoli juda kam. Aksincha, molekulalarning tartibli harakati to'liq tartibsiz harakatga kelishi mumkin yoki boshqacha qilib aytganda ish to'liq issiqlikka aylana oladi. Gaz o'z-o'zidan kengayadi, ammo o'z-o'zidan siqilmaydi. Chunki siqilgan paytda molekulalarning tartibsiz harakati tartibga kelishi kerak. Molekulalarning tabiiy tartibsiz harakati shunga sabab bo'ladiki, energiyaning har qanday turlari issiqlikka aylanishga harakat qiladi. Issiqlik esa sovuqroq jismga beriladi. Bu jarayonlar tabiiy bo'lib, o'z-o'zidan boradi va reaksiya qaytmasdir.

Energiya sochilish jarayonining miqdoriy xarakteristikasi sifatida termodinamik funksiyaga ehtiyoj tug'ildi. Bu funksiya sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tishida energiyaning qanday qismi tartibsizlikka aylanishini aniqlashi kerak.

Bu funktsiyani R.Klauzius (1865) fanga kiritib entropiya deb nom berdi va C harfi bilan belgiladi.

Entropiyaning matematik ifodasi uning tomonidan Karno siklidan olindi. Bu sikl asosida issiqlik mashinasi ishlaydi.

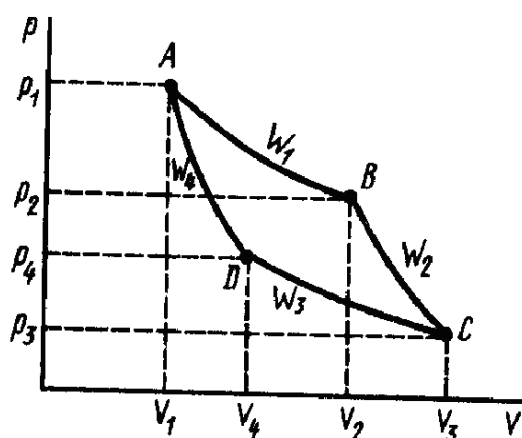
Karno sikli.

Ishchi jism (1 mol ideal gaz) T_1 haroratga ega bo'lgan issiqlik manbaidan Q_1 miqdorda issiqlik olib izotermik kengayadi (9- rasmdagi AB egri chiziq) va A_1 ish bajaradi. Keyinchalik gaz issiqlik olmasdan adiabatik kengayib (BC egri chiziq) harorati T_2 gacha pasayadi. Uning bu paytdagi bajargan ishi A_2 bo'ladi. So'ngra gazning siqilishi bilan bog'liq ikki jarayon sodir bo'ladi. T_2 haroratdagi izotermik siqilish (CD egri chiziq), bunda gaz Q_2 miqdorda issiqlik beradi va gazning adiabatik siqilishi. Bunda uning harorati T_1 gacha oshadi.

Siqilish jarayonlarida gaz ustidan A_3 va A_4 ish bajariladi. Bu jarayonlarning barchasi qaytardir.

Barcha siklik jarayonlarga o'xshab Karno siklida ham $A = 0$ bo'ladi. Siklni amalga oshirishda ishchi jism (1 mol ideal gaz) $Q_1 - Q_2$ miqdorda issiqlik olib $A = A_1 - A_3$ ish bajaradi (Chunki $A_2 = A_4$). Siklning samaradorligi foydali ish koeffisienti qiymati bilan belgilanadi.

V_2 dan V_3 gacha, V_4 dan V_1 gacha bo'lgan har ikkala adiabatik jarayonlar uchun adiabata tenglamasini qo'llash mumkin: $P_2V_2 = P_3V_3$ va $P_1V_1 = P_4V_4$



9- rasm. Karno sikli.

V_1 dan V_2 gacha, V_3 dan V_4 gacha har ikkala izotermik jarayonlar uchun Boyle qonunini qo'llash mumkin:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \text{ va } P_3V_3 = P_4V_4$$

Bu to'rtala tenglamani birgalikda echib quyidagi tenglamani olamiz:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}$$

Ma'lumki, izotermik kengayish ishi: $A = RT \ln \left(\frac{V_{ox}}{V_{dast}} \right)$

u holda: $A_1 = Q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ $A_2 = Q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$

Umumiy tenglamani inobatga olsak; $A = A_1 - A_3 = R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$
va foydali ish ko'ffisienti uchun

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Bundan: $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ gaz tomonidan sovitgichga Q miqdor issiqlik

berilishini inobatga olsak, u uchun manfiy ishora qo'yilishi kerak. U holda:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$\frac{Q}{T}$ jarayonning keltirilgan issiqlik deyiladi. Shuning uchun entropiya S holat funksiyasi bo'ladi. $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Bu tenglama termodinamika ikkinchi qonunining analitik ifodasi bo'ladi.

Sistemani ikki yo'l - qaytar va qaytmas yo'llar bilan dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishini qarab chiqaylik. Har ikkala holda ham ichki energiyani o'zgarishi bir xil bo'ladi. Chunki η -holat funksiyasi bo'lib hisoblanadi.

Ma'lumki, qaytar jarayonlarda sistema bajaradigan ish quyidagicha bo'ladi:

$$A_{qaytar} > A_{qaytmas}$$

$$\text{Demak, } SQ_{qaytar} > SQ_{qaytmas} \text{ va } \frac{\delta Q_{qaytar}}{T} = \frac{\delta Q_{qaytmas}}{T} \text{ hamda } dS > \frac{\delta Q_{qaytmas}}{T}$$

bo'ladi.

U holda entropiyaning matematik ifodasi umumiy kurinishda quyidagicha bo'ladi: $dS \geq \frac{Q}{T}$

Bunda tengsizlik alomati qaytmas jarayonlar uchun tenglik alomati qaytar jarayonlar uchun tegishli bo'ladi. Chunki energiyani tarqalishi sistema holatiga bog'liq. Entropiya holat funksiyasi bo'lgani uchun uning o'zgarishi jarayon yo'lga emas, balki sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq bo'ladi.

$$\Delta S = S_{ox} - S_{dast} = \int_{dast}^{ox} \frac{\delta Q}{T}$$

Entropiya sistemaning ekstensiv xossasi bo'lgani uchun sistemaning ayni haroratdagi massasi n marta oshirilganda sistemaga berilgan issiqlik miqdori ham n marta oshadi.

Shunday qilib, moddaning entropiyasi uning tabiatiga, massasiga va haroratiga bog'liq.

Q ning tabiati termodinamika birinchi qonunidan oladigan bo'lsak:

$$TdS = dU + pdV \quad \text{yoki} \quad TdS = dU + A$$

tenglamalarni olamiz. Bu tenglamalar matematik jihatdan termodinamikaning I, II-qonunlarini umumlashtiradi va termodinamikaning fundamental tenglama-si hisoblanadi. Undan S , U va V ning funksiyasi ekanligini bilish mumkin.

Ayrim jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.

Holat funksiyasi sifatida entropiyaning o'zgarishi jarayon qaytar yoki qaytmas yo'l bilan sodir bo'lishiga bog'liq emas. Demak, istalgan real jarayon uchun entropiyaning o'zgarishini hisoblash mumkin.

Fazoviy aylanishlarida entropiyaning o'zgarishi.

Fazoviy aylanishlariga suyuqlanish, kristallanish, bug'lanish, kondensatlanish singari jarayonlar kiradi. Bu jarayonlar o'zgarimas bosim va o'zgarimas haroratda sodir bo'ladi. Ulardagi entropiyaning o'zgarishini quyidagi tenglamadan foydalanib topish mumkin.

$$\Delta S = S_{ox} - S_{dast} = \int_{dast}^{ox} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{dast}^{ox} d(\Delta H) = \frac{\Delta H}{T}$$

ΔH – molyar issiqlik.

Misol: $25^{\circ}S$ va $3,16 \cdot 10^3$ Pa bosimda 1 mol suvning bug'lanish jarayoni entropiyasi o'zgarishini hisoblang.

Echish: $\Delta S = S_{ox} - S_{dast} = 44/298 = 0,15 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

Kimyoviy jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.

Kimyoviy reaksiyalarning borishida entropiyaning o'zgarishini reaksiya ishtirokchilarining standart entropiyalari qiymatidan foydalanib topish mumkin:

$$\Delta S_{r298} = \sum (\nu_i S_i^0)_{ox} - \sum (\nu_i S_i^0)_{dast}$$

Misol: Standart sharoitda suvning hosil bo'lish reaksiyasi

$H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} = H_{2O(g)}$ ning entropiyasi o'zgarishini hisoblang.

Echish.

$$S_{298}^0(H_2) = 130,6; \quad S_{298}^0(O_2) = 205,0; \quad S_{298}^0(H_2O) = 69,7 \quad j/mol * K$$

$$\Delta S_{r298} = 69,7 - 130,6 - 1/(2 * 205) = -163,1 j/mol * K$$

Fizik-kimyoviy masalalarni echishda entropiyaning qo'llanishi.

Entropiya izolyasiyalangan sistemalarda jarayonlarning yo'nalishi, borish-bormasligi va borish chegarasining kriteriyasi (mezoni) sifatida.

Izolyasiyalangan sistemalarda $\delta Q = 0$. SHuning uchun ichki energiya va hajm o'zgarmas. U holda: $(dS)_{U,V} \geq 0$ $(\Delta S)_{U,V} \geq 0$

Bundan shu xulosa kelib chiqadiki, izolyasiyalangan sistemalarda tashqaridan energiya berilmaganda faqat entropiya oshishi bilan boradigan jarayonlar sodir bo'ladi. Jarayon muvozanat qaror topguncha sodir bo'ladi. Muvozanat holatida entropiyaning qiymati maksimal darajaga etadi. Demak, jarayonning borish chegarasi: $S_{U,V} = S_{\max}$

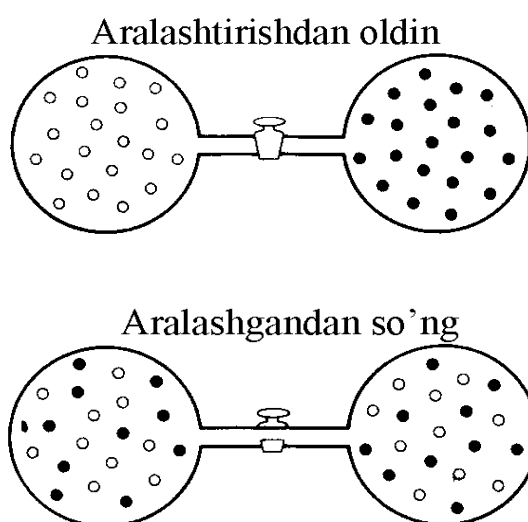
2. Entropiya – sistemaning tartibsizlik darajasi ko'rsatgichi sifatida. Fazoviy aylanishlar misolida ko'rsatildiki, entropiya ΔS qiymatining ishorasi fazoviy aylanish issiqligi ishorasi bilan belgilanadi.

Agar $\Delta H > 0$ bo'lsa $\Delta S > 0$ bo'ladi. Molekulalarning xaotik harakati oshishi bilan entropiya ham oshadi. Demak, entropiyaning oshishi sistemada tartibsizlikning oshishi bilan bog'liq. Tartibsizlik qancha katta bo'lsa, entropiya ham shuncha katta bo'ladi. Masalan, 10- rasmda ko'rsatilganidek, jo'mrak ochilsa gazlar diffuziya natijasida o'z-o'zidan aralashadi.

Aralashish tugagandan so'ng gazlar dastlabkiga nisbatan ko'proq darajada tartibsizlikka ega bo'ladi, demak, aralashtirilgandan so'ng gazlarning entropiyasi kattalashadi. Ammo bu jarayonda energiyaning o'zgarishi sodir bo'lmaydi. Xulosa shuki, kimyoviy reaksiyalarda har doim entropiyaning o'zgarishi sodir bo'ladi.

Misol: 1 mol suvning bug' holatiga o'tishiga entropiya o'zgarishi qanday bo'ladi?

$$\Delta S = S_d - S_c = 188 - 69,8 = 118,7 \text{ j/(K}\cdot\text{mol)}$$



10- rasm. Gazlarning diffuziyasi.

3. Entropiya bog'langan energiya o'lchovi sifatida:

$$\Delta H = H_{\text{ox}} - H_{\text{dast}} \text{ bo'lgani uchun, } \Delta H = TS_{\text{ox}} - TS_{\text{dast}}$$

$$\text{Demak: } \Delta H = H_{\text{ox}} - H_{\text{dast}} = TS_{\text{ox}} - TS_{\text{dast}}$$

Oxirgi formuladan ko'rinib turibdiki, TS energiyani beradi. S qancha katta bo'lsa TS ham shuncha katta bo'ladi. H qancha katta bo'lsa tartibsizlik ham shuncha katta bo'ladi, sistemaning esa ish qobiliyati shuncha kichik bo'ladi.

Demak, entropiya ishga aylanmaydigan energiyani bildiradi. Bu energiyaga bog'langan energiya deyiladi.

Takrorlash uchun savollar

1. Termodinamikaning ikkinchi qonuni haqida ma'lumotlar bering. Izolyasiyalangan sistemalarda vaqt o'tishi bilan qanday jarayonlar kuzatiladi?

2. Entropiya nima? Uning matematik ifodasini tushintirib bering.

3. Fazoviy aylanishlarga misllar keltiring. Karno siklini izohlang.

4. Entropiyaning absolyut qiymatini aniqlab bo'ladimi? Uning o'zgarish qiymatinichi?

5. 27°C va $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda hajmi $0,001 \text{ m}^3$ bo'lgan azot hajmi $0,002 \text{ m}^3$ bo'lgan kislorod bilan aralashtirildi. Sistemada entropiyaning umumiy o'zgarishini toping. Javobi: $0,645 \text{ J}$

6. 25°C va $3,16 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ bosimda 1 mol suvning bug'lanishi jarayonida entropiya o'zgarishini hisoblang. Shunday jarayonda suvning molyar bug'lanish issiqligi 44 kJ/mol ga teng. Javobi: $0,15 \text{ kJ/mol}$

2.6. Xarakteristik funksiyalar

Gibbs va Gelmhols energiyalari.

Ma'lumki, reaksiyaning o'z-o'zidan borishi mumkinligi to'g'risida xulosa chiqarish uchun ikki omil-energiya va entropiyani inobatga olish kerak.

a) Energiya. Barcha sistemalar o'zining potentsial energiyasini minimumga keltirishga intiladi. Kimyoviy sistemalarda o'zgarmas bosimda reaksiya amalga oshirilsa energiyaning o'zgarishi entalpiyaning o'zgarishi bilan belgilanadi. Ekzotermik reaksiyalarda sistema entalpiyasi minimumga kelguncha energiya yo'qotadi.

b) Barcha sistemalar maksimal tartibsizlik tomon intiladi. Misol tariqasida metanning yonishini olsak, bu reaksiyada entalpiyaning o'zgarishi entropiya o'zgarishiga nisbatan ancha yuqori.

Demak, bu reaksiyaning harakatlantiruvchi kuchi bo'lib, entalpiyaning o'zgarishi hisoblanadi. Ammo endotermik reaksiyalarda harakatlantiruvchi kuch sifatida entropiyaning o'zgarishi xizmat qiladi. Bu reaksiyalar energiya yutilishi yoki chiqishidan qat'iy nazar o'z-o'zidan sodir bo'ladi.

Qanday qilib bu ikki omilni muvofiqlashtirish mumkin? YA'ni, qanday qilib bu ikki omilning ta'sirini bir vaqtning o'zida inobatga olish mumkin? Bu vazifani termodinamik potentsiallar: Gelmgols (A) energiyasi (izoxorik-izotermik potentsial) va Gibbs (G) energiyasi (izobarik-izotermik potentsial) bajaradi.

O'zgarmas haroratda yopiq sistemada boradigan jarayonni qarab chiqaylik.

Termodinamika ikkinchi qonuniga muvofiq quyidagi o'zgarishlar sodir bo'lishi mumkin:

Qaytar jarayon

$$\Delta S = \frac{Q_{qaytar}}{T}$$

$$Q_{qaytar} - T\Delta S = 0$$

Agar jarayon o'zgarmas bosimda sodir bo'lsa, u holda:

Qaytar jarayon

$$Q_p - T\Delta S = 0 \text{ yoki}$$

$$\Delta H - T\Delta S = 0$$

Qaytmas jarayon

$$\Delta S > \frac{Q_{qaytmas}}{T}$$

$$Q_{qaytmas} - T\Delta S < 0$$

Qaytmas jarayon

$$Q_p - T\Delta S < 0 \text{ yoki}$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

H – TS funksiya G harfi bilan belgilanib Gibbs energiyasi deb ataladi:

$$G = H - TS$$

Bu funksiyaning izobarik-izotermik yoki izobarik potentsial ham deyiladi.

Gibbs energiyasi (G) holat funksiyasi bo'lib hisoblanadi. Shuning uchun uning o'zgarishi (ΔG) quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta T = 0 \text{ bo'lganda}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ bo'ladi.}$$

Demak, bu tenglamani yuqoridagi tenglamalarga qo'yadigan bo'lsak,

Qaytar jarayon

$$\Delta G = 0$$

Qaytmas jarayon

$$\Delta G < 0$$

$\Delta G = 0$ muvozanat mezoni bo'lsa, $\Delta G < 0$ qaytmas jarayon mezoni bo'ladi.

Agar jarayon o'zgarmas harorat va o'zgarmas hajmda sodir bo'lsa, ya'ni

$\Delta U = Q_v$, unda:

Qaytar jarayon

$$\Delta U - T\Delta S = 0$$

Qaytmas jarayon

$$\Delta U - T\Delta S < 0$$

U – TS funksiya A harfi bilan belgilab Gelmgols energiyasi deb ataladi.

$$A = U - TS$$

Bu funksiyaning izoxorik-izotermik yoki izoxorik potentsial ham deyiladi.

Gibbs va Gelmgols energiyalarining kamayishi jarayonning foydali ishiga (W^*) teng yoki undan katta bo'ladi:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W^1$$

$$G = U + pV - TS = A + pV$$

$$- \Delta G = - \Delta A - p\Delta V$$

$$- \Delta G \geq W^1 - p\Delta V \geq W^*$$

Gibbs va Gelmgols energiyalari sistemaning ish bajarish qobiliyatini xarakterlaydi. Ya'ni, ular izobarik-izotermik (ΔG) yoki izoxorik-izotermik (ΔA) jarayonlarda energiyaning ishga aylanadigan qismini belgilaydi. Gibbs va Gelmgols energiyalarini erkin energiya deb ham yuritiladi.

Har ikkala termodinamik potensial holat funksiyasi bo'lib, reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar tabiatiga, ularning massasiga va haroratga bog'liq bo'ladi. Bundan tashqari Gibbs energiyasi bosimga, Gelmgols energiyasi sistema hajmiga ham bog'liq. Termodinamik potenciallarining absolyut qiymatlari noma'lum. Hisoblashlar uchun odatda ularning o'zgarishi (ΔA va ΔG , kJ/mol) inobatga olinadi.

Yopiq sistemalarda termodinamik potenciallarining to'liq va xususiy differensiallari. Jarayonlarning borish kriteriyalari.

Gelmgolsning tenglamasi ($A = U + TS$) ni differensiallasak quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$TdS \geq dU + pdV; TdS \geq dU + \delta W \text{ tenglamaga muvofiq:}$$

$dU - TdS \leq -pdV$ bo'ladi. Shuning uchun Gelmgols funksiyasining differensial quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$dA \leq -pdV - SdT$$

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, Gelmgols energiyasi sistema holatining parametrlari $-V$ va T ga bog'liq. Gelmgols energiyasining V va T bo'yicha xususiy differensial tenglamasi:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT$$

holat parametrlari o'zgarganda A ning qanday o'zgarishini ko'rsatadi.

Agar $T = \text{const}$ bo'lsa, $dA = -pdV$, $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$ bo'ladi.

Shuning uchun $-pdV = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$ *ëku* $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p$ kelib chiqadi.

Agar $V = \text{const}$ bo'lsa, $-SdT = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT$ *ëku* $\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$

Bu tenglamalar shuni ko'rsatadiki, hajm bir birlikka o'zgarganda Gelmgols energiyasining zahirasi p birlikka kamayadi. Buni shu bilan izohlash mumkinki, o'zgaras haroratda hajm oshishi bilan sistemaning ish bajarish qobiliyati kamayadi. Harorat bir birlikka o'zgarganda esa Gelmgols energiyasining zahirasi S birlikka kamayadi. O'zgaras hajmda haroratning oshishi ham zarrachalarning tartibsiz harakatini oshirib, sistemaning ish bajarish qobiliyatini kamaytiradi.

Gibbs funksiyasini differensiallaganda quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

Bu tenglamaga $dA \leq -pdV - SdT$ formuladagi dA ning qiymatini qo'ysak:

$$dG \leq Vdp - SdT \text{ ga ega bo'lamiz.}$$

Gibbs energiyasi sistema holatining parametrlari p va T ga bog'liq. Shuning uchun uni, $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$ tenglama orqali ifodalanadi.

p = const va T = const bo'lganda oxirgi ikki tenglamadan qo'yidagilarni hosil qilamiz: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = V$, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -S$

Bu tenglamalar shuni ko'rsatadiki, bosim bir birlikka oshganda Gibbs energiyasining zaxirasi V birlikka oshadi. Harorat bir birlikka oshganda esa Gibbs energiyasining zahirasi S birlikka kamayadi.

Agar jarayon izoxorik va izotermik bo'lsa, $dA \leq 0$ bo'ladi.

Bunday sharoitda Gelmgols energiyasi qaytar jarayonlarda o'zgarmaydi va qaytmas jarayonlarda kamayadi.

Izobarik va izotermik jarayonda esa $dG \leq 0$ bo'ladi.

Izobarik-izotermik sharoitda qaytar jarayonlar Gibbs energiyasi o'zgarmaydi, qaytmas jarayonlarda esa kamayadi. Bundan shu xulosa kelib chiqadiki, A va G qiymatlarining T va V yoki T va p o'zgarish bo'lgan sharoitdagi o'zgarish qiymatlariga qarab o'z-o'zidan boradigan jarayonlarning yo'nalishi haqida fikr yuritish mumkin.

Gibbs-Gelmgols tenglamalari. $A = U - TS$, $G = H - TS$ tenglamalari bilan $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$, $dG = dA + p dV + V dp$ tenglamalarini birlashtirib, izotermik sharoitlarda sistemaning erkin energiya zahirasi harakterlaydigan Gibbs-Gelmgols tenglamalarini hosil qilamiz:

$$A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

Bu tenglamalar asosida termodinamik potensiallar o'zgarishi uchun ifodalar olamiz: $\Delta A_r = \Delta U_r + T\left(\frac{\partial \Delta A_r}{\partial T}\right)_V$ $\Delta G = \Delta H_r + T\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T}\right)_p$

Bu tenglamalar ham Gibbs-Gelmgols tenglamalari deb yuritiladi. Ular izotermik jarayonlarda ΔG_r yoki ΔA_r ni ΔH_r yoki ΔU_r bilan entropiyani qo'llamasdan bog'lashga imkon beradi.

$\left(\frac{\partial \Delta A_r}{\partial T}\right)_V = -\Delta S_V$ $\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_r$ bo'lgani uchun Gibbs-Gelmgols tenglamalarini quyidagicha ifodalash mumkin:
 $\Delta A_r = \Delta U_r - T\Delta S_r$ $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

Ko'pincha reaksiyalar borishi jarayonida Gibbs-Gelmgols funksiyalari o'zgarishini hisoblashda oxirgi tenglamalardan foydalaniladi.

Kimyoviy potensial.

Umumiy ko'rinishda sistema ichki energiyasining o'zgarishi nafaqat issiqlik berish yoki issiqlik olish yoki ish bajarish natijasida, balki sistema komponentlari massasi o'zgarishi natijasida ham sodir bo'ladi.

Sistemadagi moddalar massasining o'zgarishi sistema ichki energiyasining o'zgarishiga olib keladi:

$$U = f(V, S, m_1, m_2, \dots, m_i)$$

Agar massaning muayyan birligi sistema ichki energiyasini μ ga o'zgartirsa, u holda dm massa o'zgarishi sistema ichki energiyasini μdm ga o'zgartiradi. Unda ichki energiyaning umumiy o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

$$dU = TdS - pdV - \mu dm$$

Agar V va T o'zgarmas bo'lsa:

$$-(TdS - dU) = \mu dm$$

$$-(TdS - dU) = dA$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial m}\right)_{V,T} = \mu \text{ bo'ladi.}$$

Demak, o'zgarmas hajm va o'zgarmas haroratda sistema massasi bir birlikka o'zgarganda μ Gelmgols energiyasining o'zgarishi bo'ladi. O'zgarmas bosim va haroratda esa $\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{p,T} = \mu$ Bu erda μ -sistema massasi bir birlikka o'zgargandagi

Gibbs energiyasining o'zgarishi. $dU = TdS - pdV - \mu dm$ tenglamaga muvofiq

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,p}$$

μ – kimyoviy potensial bo'lib, sistema komponentlari massasi o'zgarishi bilan sistema ichki energiyasining o'zgarishini belgilaydigan kattalikdir.

Kimyoviy potensial sistema holatining funksiyasi bo'lib, uning qiymati harorat, bosim (yoki hajm) va konsentrasiyaga bog'liq.

Agar komponentlar massasi grammlarda ifodalansa, kimyoviy potensial solishtirma deyilib μ_{sol} bilan, mollarda ifodalansa molyar kimyoviy potensial deyilib, μ_M bilan belgilanadi.

Faollik va uchuvchanlik.

Ideal gazning individual holatidagi kimyoviy potensialini quyidagicha hosil qilish mumkin:

$$dG = d\mu_i = \frac{RTdp_i}{p_i}$$

bu tenglamani o'zgarmas haroratda integrallasak,

$$\mu = RT \ln p_i + \text{const}$$

Const – integrallash doimiysi bo'lib, tanlangan standart holatga bog'liq. $p = 1,033 \cdot 10^5$ Pa standart bosim deb qabul qilingani uchun $\text{Const} = \mu_i^*$ bo'ladi.

$$\text{unda } \mu = \mu^0 + RT \ln p_i$$

Bu erda p_i^* - individual gaz bosim, μ_i^* - standart kimyoviy potensial.

Individual holatdagi real gaz uchun kimyoviy potensial ifodasi quyidagicha bo'ladi: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$

bu erda f_i^* - uchuvchanlik (bosim o'rnida).

Uchuvchanlik ideal gazlar tenglamadagi real gazning bosimi bo'lib hisoblanadi.

$$f = vp$$

Proporsionallik koeffisienti v ni uchuvchanlik koeffisienti deb yuritiladi.

$$p \rightarrow 0 \quad v \rightarrow 1 \text{ bo'lganda}$$

Gaz aralashmalarida uchuvchanlik o'rniga konsentrasiyaga bog'liq bo'lgan faollik a_i qo'llaniladi.

$$a = v \cdot c$$

v – faollik koeffisienti.

U holda real eritmalarda kimyoviy potensial uchun ifoda quyidagicha bo'ladi:

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

Bu erda $\mu_i^0 - a_i = 1$ bo'lgandagi standart kimyoviy potensial.

Takrorlash uchun savollar.

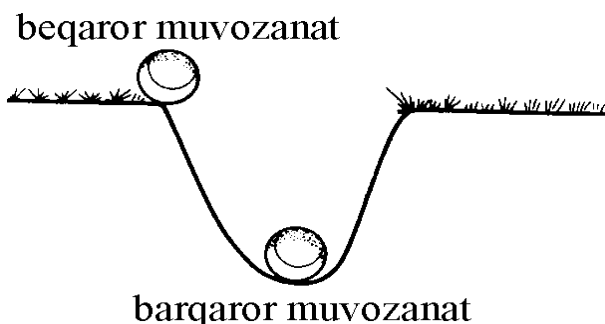
1. Izoxorik-izotermik va izobarik-izotermik potentsiallar qanday vazifani bajaradi?
2. Gelmgols energiyasi qaytar va qaytmasi jarayonlarda qanday o'zgaradi?
3. Gibbs-Gelmgols tenglamalarini tushuntiring.
4. Faollik va uchuvchanlik koeffisient hakida ma'lumot bering.

III. BOB. KIMYOVIY MUVOZANAT

3.1. Massalar ta'siri qonuni. Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi.

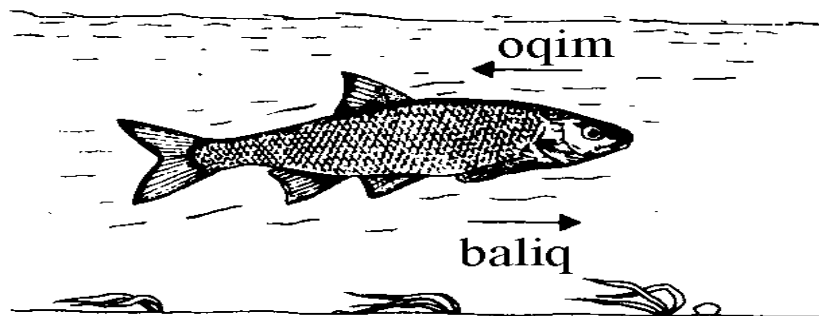
“Muvozanat” so'zi sistemaning shunday holatini bildiradiki, bu holatda sistemaga ko'rsatilayotgan qarama-qarshi ta'sirlar tenglashadi. Muvozanat bo'lishi mumkin barqaror va beqaror. Barqaror muvozanatga chuqurcha tubida yotgan koptokni misol keltirsa bo'ladi (11-rasm). Agar uni u yoki bu tomonga turtsak u tezda barqaror muvozanat holatiga keladi. Bundan farqli o'laroq chuqurcha labida yotgan koptok beqaror muvozanatda bo'ladi. Unga ozgina turtki berilsa u chuqur ichiga tushib ketib qaytib dastlabki holatiga kelmaydi. Har ikkala holatda ham muvozanat statik xarakterga ega. Ya'ni, bunday muvozanat harakatsiz (11- rasm).

Kimyoda ko'pincha dinamik muvozanatga duch kelamiz. Barcha kimyoviy reaksiyalar bir vaqtning o'zida ikki yo'nalishda-reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishi (to'g'ri reaksiya) hamda mahsulotlarning dastlabki moddalarga aylanishi (teskari reaksiya) boradi.



11- rasm. Statik muvozanat.

Kimyoviy qaytarligi uchun reaksiyalar oxirigacha bormaydi. Reaksiya tezligi konsentrasiyaga to'g'ri proporsional bo'lgani uchun vaqt o'tishi bilan to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklari tenglashadi va muvozanat qaror topadi. Bu muvozanat dinamik xarakterga ega. Dinamik muvozanatga eskalatorga teskari harakatlanayotgan odam yoki suv oqimiga teskari suzayotgan baliqni misol keltirish mumkin (12- rasm).



12- rasm. Baliqning oqimga qarshi harakati.

Agar har ikkala holatda ham harakatlar tenglashsa odam va baliq go'yoki yurmayotganday tuyuladi.

Kimyoviy muvozanatda esa to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari tenglashadi: Masalan,



$$v_{\text{to'g'ri}} = K[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \quad v_{\text{teskari}} = K[\text{HI}]^2 \text{ bo'ladi.}$$

Muvozanat qaror topgandan so'ng $v_{\text{to'g'ri}} = v_{\text{teskari}}$.

$$\text{U holda } K[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = K[\text{HI}]^2 \text{ yoki } K_{\text{to'g'ri}}/K_{\text{teskari}} = [\text{HI}]^2/([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2])$$

Bu erda $K_{\text{to'g'ri}}$ va K_{teskari} to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari bo'lib, ular konsentrasiyaga bog'liq bo'lmay o'zgarmas haroratda doimiydir. Shuning uchun ularning nisbatlari ham doimiy bo'lib, unga (K_M) muvozanat konstantasi deyiladi.

$$K_M = \frac{K_{\text{to'g'ri}}}{K_{\text{teskari}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Umumiy ko'rinishda: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

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

Muvozanat konstantalarining doimiyligini 1942 yilda Teylar va Krist isbot qilishgan.

K_M ni klassik konstanta deb ataladi. Real sistemalar uchun moddalarning konsentrsiyalari ularning muvozanatdagi aktivliklari bilan almashtiriladi.

$$K_a = \frac{(a_C)^{v_c} \cdot (a_D)^{v_d}}{(a_A)^{v_a} \cdot (a_B)^{v_b}}$$

K_a – termodinamik konstanta.

Bu tenglamalar massalar ta'siri qonuning matematik ifodasi bo'ladi.

Bu qonun 1865 yilda Beketov tomonidan kashf etilib, 1867 yilda Gulberg va Vaage tomonlaridan quyidagicha ta'riflangan:

Reaksiya mahsulotlarining muvozanatdagi aktivlik koeffisientlari (konsentrsiyalari) ning ularning stexiometrik koeffisientlariga teng darajalari ko'paytmasining reaksiya mahsulotlarining xuddi shunday ko'paytmalariga bo'lgan nisbati doimiy bo'lib, kimyoviy muvozanat konstantasi deyiladi.

Muvozanat konstantalari reagentlar tabiatiga va haroratga bog'liq bo'lib, konsentrsiyaga, aktivlikka, bosimga bog'liq emas.

Gaz moddalar mollar soni o'zgarmaydigan reaksiyalar uchun K_M o'lchovsiz bo'lib, qolgan reaksiyalarda K_M konsentrsiya o'lchoviga ega bo'ladi.

Gaz moddalar ishtirok etadigan reaksiyalar uchun muvozanat konstantasi gazlarning konsentrsiyasi bilan emas, balki ularning parsial bosimlari orqali ifodalanadi. Bunday hollarda muvozanat konstantasi K_p bilan belgilanadi. Gazning konsentrsiyasini uning bosimi orqali ideal gaz holat tenglamasidan foydalanib ifodalash mumkin:

$$pV = nRT \quad n/V = p/RT = (1/RT)_p$$

Masalan, $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ tenglamaning muvozanat konstantasi quyidagicha bo'ladi:

$$K_p = (p_{HI}^2 / p_{H_2} \cdot p_{I_2})_{\text{muv}}$$

Muvozanatga ta'sir etuvchi omillar.

1884 yilda Le-Shatele muvozanat holatiga ta'sir etuvchi omillar sifat jihatdan aks ettiradigan umumiy prinsipni ta'rifladi:

Le-Shatele prinsipi:

Agar barqaror holatda muvozanatda turgan sistemaga shu muvozanatni belgilaydigan omillardan birini o'zgartirgan holda ta'sir ettirilsa sistemaga shu ta'sir kamayadigan jarayon tezlashadi va muvozanat o'sha yo'nalishga qarab siljiydi.

Kimyoviy muvozanatga konsentrsiya, bosim va harorat ta'sir etadi. Bularning ta'sirini birma-bir qarab chiqaylik.

Konsentrsiya.

Muvozanat konstantasining kattaligi reaksiyaning tugallanganlik darajasini bildiradi. Agar muvozanat konstantasi katta bo'lsa, demak reaksiya mahsulotlarining konsentrasiyasi reagentlar konsentrasiyasiga nisbatan kattaligidan dalolat beradi. Bunday paytda reaksiya muvozanati o'ngga siljigan deyiladi. Aksincha, muvozanat konstantasi kichik bo'lsa, muvozanat chapga siljigan bo'ladi.

Agar muvozanatda turgan sistemaga konsentrasiyalar o'zgartirilsa, muvozanat ham o'zgaradi. Faqat muvozanat konstantasi o'zgarmay qoladi.

Bosim.

Gazlar ishtirok etmaydigan sistemalardagi muvozanatga bosimning ta'siri unchalik sezilarli emas. Shuning uchun biz gaz moddalari ishtirokidagi sistemalarga bosimning ta'sirini qarab chiqamiz.

Bosimning o'zgarishi muvozanat konstantasiga ta'sir etmaydi. Ammo bosimning o'zgarishi muvozanat holatiga ta'sir ko'rsatadi.

$N_2O_{4(g)} \leftrightarrow 2NO_{2(g)}$ sistemadagi muvozanatga bosimning ta'sirini ko'rib chiqaylik. Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi quyidagicha:

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$$

Bu erda p_{NO_2} va $p_{N_2O_4}$ gazlarning parsial bosimlari.

Ular sistemadagi umumiy bosim bilan quyidagicha bog'langan:

$$p_{NO_2} = x_{NO_2} * p \quad p_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} * p$$

x – har qaysi gazning molyar ulushlari. Bu ifodani muvozanat konstantasi tenglamaga qo'ysak:

$$K_p = \left(\frac{x_{NO_2}^2 * p^2}{x_{N_2O_4} * p} \right)_{muv} = \left(\frac{x_{NO_2}^2 * p}{x_{N_2O_4}} \right)_{muv}$$

O'zgarmas haroratda bu tenglamaning o'ng tomoni ham o'zgarmas bo'lishi kerak. Demak, sistemada umumiy bosim oshsa $\frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}}$ nisbat kamayishi kerak. Bu demak, x_{NO_2} ning ulushi kamayib $x_{N_2O_4}$ ning ulushi oshadi. Boshqacha qilib aytganda teskari reaksiya tezlashadi.

Harorat.

Konsentrasiya va bosimdan farq qilib, haroratning o'zgarishi muvozanat konstantasiga ta'sir ko'rsatadi. Yana shuni qayd etamizki, haroratning oshishi reaksiya tezligini ham oshiradi.

3 – jadvalda ammiak sintezining to'rt xil haroratdagi muvozanat konstantalari keltirilgan. Bu muvozanat konstantasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$K_p = \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 * p_{N_2}} \right)_{muv}$$

shuni qayd etib o'tish lozimki, bu muvozanat konstantasining birligi atm⁻². Jadvalda keltirilgan qiymatlar shuni ko'rsatadiki, harorat oshib borishi bilan ekzotermik reaksiyaning muvozanat konstantasi kamayadi.

Shunday qilib, muvozanatga konsentrasiya, bosim va harorat ta'sir etib, uni u yoki bu tomonga siljitadi.

3- jadval.

Ammiak sintezi jarayonida muvozanatdagi aralashma tarkibining harorat va bosimga bog'liqligi

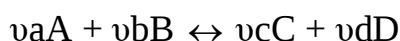
T, K	Muayyan bosim (mPa) da ammiakning miqdori (%)			
	0,1	10,0	30,0	100
573	-	52,0	71,0	92,0
673	0,44	25,1	47,0	79,8
723	0,23	16,4	35,8	69,8
773	0,13	10,6	26,4	57,5
823	0,08	6,8	19,1	41,2
873	0,05	4,5	13,8	31,4

Katalizator esa muvozanatga ta'sir etmaydi. Qaytar reaksiyalarda u to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklarini bir xilda oshiradi. Bundan tashqari katalizator reagentlar va reaksiya mahsulotlarining konsentrasiyasiga ta'sir etmaydi. Shu sababdan u muvozanat konstantasiga va muvozanat holatiga ta'sir etmaydi. Katalizator faqatgina muvozanat qaror topishini tezlashtiradi, xolos.

Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi.

Yuqorida ko'rib o'tilganidek, kimyoviy reaksiya muvozanat qaror topgancha davom etadi. Reagentlarning dastlabki tarkibiga bog'liq ravishda yoki to'g'ri reaksiya yoki teskari reaksiya o'z-o'zidan boradi. Reaksiyaning mumkin bo'lgan yo'nalishini reagentlar dastlabki tarkibi bilan bog'lashga izoterma tenglamasi imkon beradi.

Izoterma tenglamasini keltirib chiqarish uchun quyidagi reaksiyani qarab chiqamiz:



Reaksiya gaz fazada o'zgarmas bosim va haroratda hamda muvozanat bo'lmagan sharoitda borsin. Aytaylik, aralashtirish paytida reaksiyaning barcha ishtirokchilari shunday miqdorda bo'lsinki, ν_A va ν_B mol dastlabki moddalar kamayganda ν_C va ν_D mol mahsulotlar hosil bo'lsin. Sistemaning umumiy bosimi

va tarkibi o'zgarmasin. Reaksiya jarayonida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta G = \sum (\mu_i^* \nu_i)_{mahs} - \sum (\mu_i^* \nu_i)_{dast} = (\nu_c \mu_c + \nu_d \mu_d - \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) =$$

$$= (\nu_c \mu_c^0 + \nu_d \mu_d^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0) + RT(\nu_c \ln p_c + \nu_d \ln p_d - \nu_A \ln p_A + \nu_B \ln p_B)$$

Agar sistemada muvozanat qaror topsa u holda $\Delta G = 0$ bo'lib, yuqoridagi tenglamamiz quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\nu_c \mu_c^0 + \nu_d \mu_d^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0 = RT(\nu_c \ln p_c + \nu_d \ln p_d - \nu_A \ln p_A + \nu_B \ln p_B)$$

tenglamaning o'ng tomoni $-RT \ln K_p$ ni bildiradi. Uni birinchi tenglamaga qo'yadigan bo'lsak,

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_c^{\nu_c} \cdot p_d^{\nu_d}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} - \ln K_p \right)$$

Xuddi shunday tartibda Gelmgols energiyasining o'zgarishi uchun tenglama keltirib chiqaramiz:

$$\Delta A = RT \left(\ln \frac{C_c^{\nu_c} \cdot C_d^{\nu_d}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}} - \ln K_C \right)$$

Bu tenglamalar kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari yoki Ya.Vant Goff (1886) tenglamalari deyiladi. Bu tenglamalar termodinamik potensial (ΔG_r yoki ΔA_r) o'zgarishi bilan muvozanat konstantasi va reaksiyani o'tkazish sharoiti orasidagi bog'liqlikni ko'rsatadi. Qavs ichidagi birinchi a'zo moddalarning dastlabki parsial bosimi va konsentratsiyasi bo'lib hisoblanadi.

Izoterma tenglamasidan foydalanib tegishli sharoitdagi Gibbs va Gelmgols energiyalarini hisoblash, ya'ni o'z-o'zidan boradigan jarayonning yo'nalishini aniqlash mumkin bo'ladi.

To'g'ri reaksiya o'z-o'zidan borishi uchun termodinamik potensialning o'zgarishi manfiy bo'lishi kerak. Bu esa quyidagi sharoitda boradi:

$$\ln \frac{p_c^{\nu_c} \cdot p_d^{\nu_d}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} < \ln K_p \quad \text{agar} \quad \ln \frac{p_c^{\nu_c} \cdot p_d^{\nu_d}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} > \ln K_p \quad \text{bo'lsa} \quad \text{teskari reaksiya o'z-}$$

o'zidan boradi. Muvozanat qaror topgan paytda esa $\ln \frac{p_c^{\nu_c} \cdot p_d^{\nu_d}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = \ln K_p$ bo'ladi.

Misol. 1 moldan xlor, kislorod, vodorod xlorid va 2 mol suv bug'lari 1000K va $1,033 \cdot 10^5$ Pa bosimda aralashtirilganda $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_2$ reaksiyasi qaysi yo'nalishda boradi. $\lg K_p = 7,8$

Dalton qonuni bo'yicha, $p_i = p(n_i / \sum n_i)$ $\sum n_i = 1+1+1+2 = 5$

$$\Delta G = 2,3RT \left(\lg \frac{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \ln K_p \right) = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \left(\lg \frac{(1/5)^4 \cdot (1/5)}{(1/5)^2 \cdot (2/5)^2} - 7,8 \right) = -996,2 \text{ kJ/mol}$$

Demak reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Massalar ta'siri qonunining kinetik xulosasi nimadan iborat?
2. Kimyoviy reaksiya sharoitida muvozanatning dinamik ekanligini eksperimental yo'l bilan qanday isbotlash mumkin?
3. Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasiga qanday kattaliklar kiradi?
4. Standart erkin energiyaning o'zgarishi bilan muvozanat konstantasi qanday bog'langan?

3.2. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari. Kimyoviy muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi

Tashqi sharoit o'zgargan paytda kimyoviy muvozanat ham o'zgaradi, ya'ni u dinamik xarakterga ega bo'lib, kimyoviy muvozanat konstantasining haroratga bog'liqlik tenglamasini Vant-Goff va Gibbs-Gelmhols izoterma tenglamalaridan foydalanib keltirib chiqarish mumkin. Aralashtirish paytida har qaysi gazning parsial bosimi haroratga bog'liq emas deb olib izoterma tenglamasini harorat bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p = R \ln \frac{P_C^{\partial c} * P_D^{\partial d}}{P_A^{\partial a} * P_B^{\partial b}} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Gibbs-Gelmhols tenglamasiga qo'ysak,

$$RT \ln \frac{P_C^{\partial c} * P_D^{\partial d}}{P_A^{\partial a} * P_B^{\partial b}} - R \ln K_p = \Delta H + RT \ln \frac{P_C^{\partial c} * P_D^{\partial d}}{P_A^{\partial a} * P_B^{\partial b}} - R \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Tenglamani qisqartirsak,

$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ Bu tenglama kimyoviy reaksiyaning izobar tenglamasi deyiladi. Shunga o'xshash ravishda izoxorik jarayonlar uchun izoxora tenglamasi keltirib chiqariladi: $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

Tenglamalardagi $\frac{d \ln K_p}{dT}$ va $\frac{d \ln K_c}{dT}$ kattaliklar kimyoviy muvozanat konstantasi logarifmining harorat koeffisientlari bo'lib hisoblanadi. YA'ni harorat bir birlikka o'zgarganda $\ln K_p$ va $\ln K_c$ ning o'zgarishi tushuniladi. Tenglamaning o'ng tomoniga kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti kiradi. Bundan shu xulosa kelib chiqadiki, muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi reaksiya issiqlik effektining ishorasi va kattaligi bilan belgilanadi. Agar reaksiya issiqlik effekti bilan bormasa, u holda $\Delta H=0$, $\frac{\Delta H}{T^2}=0$ bo'lib K_p haroratga bog'liq bo'lmaydi.

Agar reaksiya issiqlik yutilishi bilan (endotermik) borsa, $\Delta H>0$, $\frac{\Delta H}{T^2} > 0$ bo'ladi.

Qizig'i shundaki, harorat oshishi bilan muvozanat konstantasi ham oshib boradi.

Ekzotermik reaksiyalar issiqlik chiqishi bilan boradi: ular uchun $\Delta H<0$, $\frac{\Delta H}{T^2} < 0$

va K_p harorat oshishi bilan kamayadi. Shunday qilib, reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini sifat jihatdan aniqlashga imkon beradi.

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini miqdoriy belgilash uchun esa izobara va izoxora tenglamalarni kerakli haroratlar intervalida integrallash kerak. Bu intervalda issiqlik effekti o'zgarmas deb olinadi:

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r}{RT^2} dT; \quad \ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H_r}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right] \text{ bundan,}$$

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H_r (T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1}$$

Bunda $K_{p(T_2)}$ va $K_{p(T_1)}$ T_2 va T_1 haroratlardagi muvozanat konstantalari.

Oxirgi tenglamadan foydalanib bir haroratdagi muvozanat konstantasi va issiqlik effekti malum bo'lsa, ikkinchi haroratdagi muvozanat konstantasini hisoblash mumkin.

Misol. 298 K da asetonning hosil bo'lish reaksiyasi muvozanat konstantasi logarifmasi 2,13, issiqlik effekti esa 24688 kJ/mol bo'lsa, shu reaksiyaning 400 K dagi muvozanat konstantasini hisoblang.

Echish. Tenglamadan foydalanib

$$\ln K_{p(T_2)} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1} + \ln K_{p(T_1)} = \frac{24688(400 - 298)}{2,3 \cdot 8,3 \cdot 298 \cdot 400} + 2,13 = 3,23$$

$\ln K_{p(400)}$ esa $1,7 \cdot 10^3$ ga teng bo'ladi.

Standart sharoitlardagi Gibbs va Gelmgols energiyalari

Agar aralashtirish paytida $\partial aA + \partial bB \leftrightarrow \partial cC + \partial dD$ sistemadagi barcha gazlarning parsial bosimlari (konsentrasiyasi) birga teng bo'lsa (barcha moddalar o'zining standart holatida reaksiyaga kirishadi), u holda Gibbs va Gelmgols energiyalari uchun tenglamalar quyidagicha yoziladi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \text{va} \quad \Delta A^0 = -RT \ln K_c$$

Bu tenglamalar turli moddalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini va uning jarayon yo'liga bog'liq bo'lmasdan, moddaning tabiatiga bog'liqligini ko'rsatadi.

ΔG^0 va ΔA^0 ning ishorasi o'z-o'zidan boradigan jarayonning yo'nalishini ko'rsatadi. Kattalik qancha manfiy bo'lsa, K_p yoki K_s shuncha katta bo'ladi va jarayon shunchalik chuqur boradi.

Reaksiyalarning Gibbs energiyasi (ΔG^0) ni hisoblash usullari.

Gibbs va Gelmgols energiyalarining reaksiya borish jarayonida istalgan haroratda o'zgarishini izoterma tenglamalari ko'rsatib bergan edi. Gibbs va Gelmgols tenglamalari esa standart sharoitda va turli haroratda termodinamik potentsiallarining o'zgarishini ko'rsatadi. ΔG va ΔA dan farq qilib ΔG^0 va ΔA^0 298 K da boradigan reaksiyalarning termodinamik potentsiallari o'zgarishini ko'rsatadi va quyidagi formulalar bilan ifodalanadi:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{mah} - \sum (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{dast} \quad (1)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (\nu_i \Delta A_{f,i}^0)_{mah} - \sum (\nu_i \Delta A_{f,i}^0)_{dast} \quad (2)$$

Standart energiya deb 1 mol i-moddaning standart bosim ($p^0=1,013 \cdot 10^5$ Pa) da oddiy moddalardan hosil bo'lishida Gibbs va Gelmgols energiyalarining o'zgarishiga aytiladi. $\Delta G_{f,i}^0$ va $\Delta A_{f,i}^0$ ning qiymatlari odatda 298 K da ma'lumotnoma kitoblarida beriladi. Oddiy moddalar uchun standart energiyalar nolga teng. 298 K da reaksiyaning standart sharoitdagi Gibbs energiyasini Gibbs-Gelmgols tenglamasidan ham hisoblash mumkin:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298} - 298 \Delta S_{298} \quad (3)$$

Kimyoviy muvozanat konstantasini standart termodinamik kattaliklar yordamida hisoblash.

Standart sharoitda va 298 K da kimyoviy muvozanat konstantasini standart sharoitdagi Gibbs energiyasi tenglamasidan foydalanib hisoblash mumkin:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2,3R298}$$

ΔG^0 ning qiymatini 1 yoki 3 tenglamadan foydalanib topish mumkin.

Standart sharoitdan farq qiladigan sharoitda Gibbs energiyasini hisoblash uchun jadvallardagi harorat bog'liqlik qiymatlaridan

$$\int_{298}^T \partial \Delta H = \int_{298}^T \Delta C_p \partial T, \quad \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}$$

tenglama-larga muvofiq ravishda hisobga olish kerak.

Misol. Standart sharoitda $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(G)}$ metil spirtning hosil bo'lish reaksiyasi muvozanat konstantasini hisoblang.

$$\Delta H_{f,298(\text{CO})}^0 = -105,6, \quad \Delta H_{f,298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 = -192,4 \quad \text{kJ / mоль};$$

$$S_{298(\text{CO})}^0 = 189,2, \quad S_{298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 = -227,2 \quad S_{298(\text{H}_2)}^0 = -124,8 \text{ kJ / mоль} \cdot \text{град}$$

Echish.

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{f,298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 - \Delta H_{f,298(\text{CO})}^0 = -192,4 + 105,6 = -86,80 \text{ kJ / mоль}$$

$$S_{298} = S_{298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 - S_{298(\text{CO})}^0 - 2S_{298(\text{H}_2)}^0 = 227,2 - 189,2 - 2 \cdot 124,8 = -207,6 \text{ kJ / (mоль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -86800 + 298 \cdot 207,6 = -24936,2 \quad \text{kJ / mоль}$$

$$\ln K_p = \frac{24936,2}{2,3 \cdot 8,3 \cdot 298} = 4,38$$

Muvozanatdagi aralashma tarkibini dastlabki tarkib va muvozanat konstantasi bo'yicha hisoblash. Reaksiya mahsulotining unumini (muvozanatdagi) nazariy topish.

Aytaylik, $\text{A} + 4\text{B} \leftrightarrow \text{C}$ reaksiya $p = \text{const}$ bo'lganda borsin. Dastlabki aralashmaning tarkibi 1 mol A modda va 5 mol B modda bo'lsin. Taxmin qilamizki muvozanat qaror topgandan so'ng X mol A modda reaksiyaga kirishgan

bo'lsin. Dastlabki aralashmada A moddaning miqdori 1 mol bo'lgani uchun uning muvozanatdagi miqdori $1-X$ mol bo'ladi. Reaksiya tenglamasiga ko'ra B modda 4 marta ko'p sarflanadi. Demak, uning muvozanat paytidagi tarkibi $5-4X$ mol bo'ladi. Chunki $n_A=n_C$.

Agar $X=1$ bo'lsa, summa $6-4=2$ ga teng bo'ladi. Dastlabki tarkibda 1,1 mol B modda ortiqcha olingan va muvozanat paytida 0,975 mol S modda hosil bo'ladi. So'ngra aralashma komponentlarining molyar ulushlari $X_i=n_i/\sum n_i$ va komponentlarning apsrslal bosimlari $p_i=X_i p$ topiladi. K_p uchun ifoda tuziladi.

Quyidagi tipda jadval tuziladi.

Modda	Dastlabki tarkib	Muvozanat paytida reaksiyaga kirishdi	Muvozanatdagi tarkibi	P_i^p
A	1	X	$1-X$	$\frac{1-X}{6-4X} P$
B	5	$4X$	$5-4X$	$\frac{5-4X}{6-4X} P$
C	0	X	X	$\frac{X}{6-4X} P$
	$\sum = 6$		$\sum = 6-4X$	

Unda faqat gazsimon moddalarning parsial bosimlari inobatga olinadi:

$$K_p = \frac{p_c^p}{p_A^p (p_B^p)^4} = \frac{x p (6-4x) * (6-4x)^4}{(6-4x)(1-x) p (5-4x)^4 * p^4} = 65$$

Agar tenglamaning echimi 0,975 bo'lsa, bu demak muvozanat paytida 0,975 mol A modda reaksiyaga kirishgan va 0,975 mol S modda hosil bo'lgan. Muvozanat paytida reaksiyaga $1-0,975$ mol A modda va $5-4 \cdot 0,975=1,1$ mol B modda reaksiyaga kirishmay qolgan.

3.3. Termodinamikaning uchinchi qonuni. Mutloq entropiya

Termodinamikaning uchinchi qonuni.

1902 yil Richards ayrim kimyoviy reaksiyalarda harorat pasayishi bilan ΔS ning kiymati nolga yaqinlashib borishini kuzatdi. Keyinchalik Nernst (1906 y) turli haroratlarda moddalarning entropiyasini aniqlab shunday xulosaga keldiki, absolyut nolga yaqin haroratda ko'pgina jarayonlarning entropiyasi e'tiborga olinmas darajada kichik bo'ladi. Keyinchalik Plank (1912), Lyuis va Rendal (1923) o'zlarining postulatlarini ilgari surdilar. YA'ni, absolyut nol haroratda kristall panjarasida xech qanday nuqsoni bo'lmagan toza kristall moddalarning entropiyasi ham nolga teng bo'ladi:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, \dots) = 0$$

Plankning bu postulati shunday muhim ahamiyatga egaki, u termodinamika uchinchi qonuni deb nom oladi.

Lyuis va Rendalning ta'rif bo'yicha: agar absolyut nol haroratda kristall holatdagi har bir elementning entropiyasi ham nolga teng bo'ladigan bo'lsa, u holda istalgan moddaning entropiyasi oxirgi qiymatga ega va u musbat bo'ladi. ammo, absolyut nol haroratda modda ideal kristall holatda bo'lgandagina uning entropiyasi nolga teng bo'ladi.

Ideal bo'lmagan kristallarning entropiyasi noldan katta bo'ladi.

Masalan, uglerod (II) oksid kristallarining absolyut noldagi (hisoblashlarga asosan) entropiyasi $4,6 \text{ j/(K}\cdot\text{mol)}$ ga teng. Absolyut nol haroratda nolga teng bo'lmagan bu holat, ehtimolki, kristall panjaraning tartibsiz tuzilganligiga bog'liqdir.

Qattiq CO da molekularning orientatsiyasi CO, CO, CO, CO, CO ko'rinishda emas, balki CO, OC, CO, CO, OC ko'rinishda bo'ladi. Agar molekular orientatsiyasi manna shunday tasodifiy bo'lsa, bunday kristallni CO va OC molekularining teng ulushlaridan tashkil topgan aralash kristall deb hisoblash mumkin. Aralashish entropiyasi formulasidan foydalanib hisoblasak,

$$\Delta \bar{S}_{\text{aral}} = -R\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right) = 8,314 * 2,303 * 0,301 = 5,77 \text{ Дж / моль} * K$$

Jismlarning harorati pasaygan sari ularning relaksasiya davri oshib boradi va absolyut nolga yaqinlashgan sari kuchayadi. Shuning uchun jismni muvozanatda sovitish orqali absolyut nolga yaqinlashish mumkin. Ammo unga erishib bo'lmaydi. Bunga absolyut nolga erishib bo'lmaslik prinsipi deyiladi.

Shuni qayd etib o'tish lozimki, absolyut nolga erishib bo'lmaslik prinsipi termodinamika uchinchi qonunining xulosasi hisoblanadi.

Adiabatik magnitsizlantirish usuli bilan hozirgi paytgacha 10^{-6} K harorat olingan. Bu rekord natija balkim yana yangilanishi mumkin. Ammo hech qachon absolyut nolga erishib bo'lmaydi.

Termodinamika uchinchi qonunining muhim xulosalaridan yana biri absolyut nolga yaqin haroratda issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligidir.

$$\text{Ma'lumki, } \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \text{bo'ladi.}$$

Termodinamika uchinchi qonuniga muvofiq absolyut nol haroratga yaqin haroratda sistema entropiyasining o'zgarmas hajm $S(T_1 V = V_0)$ va o'zgarmas bosim $S(T_1 p = p_0)$ da haroratga bog'liqligi quyidagicha bo'ladi:

$$S(T_1 V_0) = \int_0^T \frac{C_V(T_1 V_0)}{T} dT \quad S(T_1 p_0) = \int_0^T \frac{C_P(T_1 p_0)}{T} dT$$

$T = 0$ ga yaqin haroratda bir jinsli sistema issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligini quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:

$$S_V(T) = AT^n$$

bunda A – musbat doimiylik, n – muayyan son. Termodinamika uchinchi qonuniga muvofiq n musbat son bo'lishi ($n > 0$) kerak. Chunki barcha bir jinsli sistemalar absolyut nolga yaqinlashgan sari issiqlik sig'implari S_V va C_p chegarasiz kamayib boradi:

$T \rightarrow 0$ da $C_V(T) \rightarrow 0$, $C_p(T) \rightarrow 0$ bo'ladi.

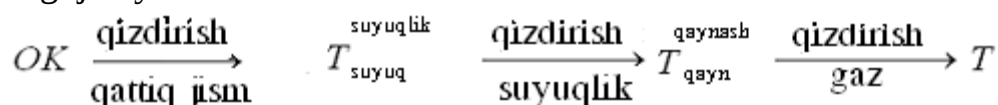
Kristall jismlar uchun n uchga teng (Debaying kublar qonuni). Qatlamli kristallar (masalan, grafit) uchun Tarasovning ko'rsatishicha $n = 1$ bo'ladi.

Mutloq (absolyut) entropiya.

Termodinamika uchinchi qonuni barcha toza moddalar uchun absolyut entropiyani istalgan haroratda aniqlashga imkon beradi.

$S_0 = 0$ ga nisbatan aniqlangan entropiyaga absolyut entropiya deyiladi.

Masalan, 1 mol moddaning o'zgarish bosimdag harorati absolyut noldan (modda «ideal kristall» holatida) T haroratgacha (modda gaz holatida) oshsin. Unda quyidagi jarayonlar sodir bo'ladi:



Entropiyaning o'zgarishi bu jarayonlarda quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_{OK}^{T_{\text{cylok}}} \frac{C_p(\text{qattiq})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{suyuq}}}{T_{\text{suyuq}}} + \int_{T_{\text{suyuq}}}^{T_k} \frac{C_p(\text{suyuq})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{qaynash}}}{T_{\text{qayn}}} + \int_{T_k}^T \frac{C_p(\text{gaz})}{T} dT$$

Absolyut nolda toza kristall moddaning entropiyasi ham nol bo'lgani uchun,

$$S_T = \int_{OK}^{T_{\text{suyuq}}} \frac{C_p(q)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{suyuq}}}{T_{\text{suyuq}}} + \int_{T_{\text{suyuq}}}^{T_{\text{qayn}}} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{qayn}}}{T_{\text{qayn}}} + \int_{T_{\text{qayn}}}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

bunda S_T – toza moddaning atmosfera bosimi va T haroratdagi absolyut entropiyasi.

4- jadval.

25 °C dagi absolyut (mutloq) entropiyalar [$\bar{S}^0$ joul/(k•mol)]

Noorganik moddalar

O ₂ (g)	205,02	S(mon)	32,55	PCl ₃ (g)	311,66	Ag(q)	42,70
O ₃ (g)	237,65	SO ₂ (g)	248,53	PCl ₅ (g)	352,7	AgCl(q)	96,10
H ₂ (g)	130,58	SO ₃ (g)	256,23	C(olm.)	2,44	Fe(q)	27,15
H ₂ O(g)	188,72	H ₂ S(g)	205,64	C(grf.)	5,69	Fe ₂ O ₃ (q)	89,95
H ₂ O(s)	69,94	N ₂ (g)	191,49	CO(g)	197,90	Fe ₃ O ₄ (q)	146,44
He(g)	126,04	NO(g)	210,61	CO ₂ (g)	213,64	Al(q)	28,32
Cl ₂ (g)	222,94	NO ₂ (g)	240,45	Pb(q)	64,89	Al ₂ O ₃ (q)	50,98
HCl(g)	186,67	NH ₃ (g)	192,50	PbO ₂ (q)	76,56	UF ₆ (g)	379,74
Br (g)	245,34	HNO ₃	155,60	PbSO ₄ (q)	147,27	UF ₆ (q)	227,81
Br (s)	152,29	P(g)	163,09	Hg(g)	174,89	Ca(q)	41,63
HBr(g)	198,472	P(q.oq)	43,35	Hg(s) KF(q)	77,40	CaO(q)	39,74

HI(g)	06,33	NaCl(q)	72,38	KCl(q)	466,56	CaCO ₃ (q)	92,88
S(romb)	31,88	K(q)	63,59		82,67	Na(q)	51,04

Organik moddalar

CH ₄ (g)	186,19	n-C ₆ H ₁₄ (g)	386,81	Buten-1(g)	307,44	HCOOH(s)	128,95
C ₂ H ₆ (g)	229,50	n-C ₇ H ₁₆ (g)	425,26	C ₂ H ₂ (g)	200,82	Sirka k (s)	159,82
C ₃ H ₈ (g)	269,91	n-C ₈ H ₁₈ (g)	463,67	CH ₂ O(g)	218,65	oksalat k(k)	120,08
n-C ₄ H ₁₀ (g)	310,03	C ₆ H ₆ (g)	269,20	CH ₃ COH(g)	265,68	CCl ₄ (c)	214,43
izoC ₄ H ₁₀ (g)	294,63	C ₆ H ₆ (s)	172,80	CH ₃ OH(s)	126,77	Glisin (q)	109,20
n-C ₅ H ₁₂ (g)	348,40	C ₂ H ₄ (g)	219,45	C ₂ H ₅ OH(s)	160,66	C ₃ H ₆ (g)	266,94

Suvli eritmada ionlar

H ⁺	65,29	I ⁻	109,37	PO ₄ ³⁻	-217,56	Mg ²⁺	-117,99
OH ⁻	-75,84	S ²⁻	22,17	CO ₃ ²⁻	-53,13	Ca ²⁺	-55,23
F ⁻	-74,89	SO ₄ ²⁻	17,15	Zn ²⁺	-106,48	Li ⁺	14,22
Cl ⁻	-10,2	HS ⁻	61,08	Cd ²⁺	-61,08	Na ⁺	125,52
ClO ₄ ⁻	182,00	NO ₃ ⁻	146,44	Cu ²⁺	-98,74	K ⁺	102,5
Br ⁻	80,71	NH ₄ ⁺	112,84	Ag ⁺	73,93		

gaz fazadagi atomlar

H	114,61	Br	174,91
F	158,64	I	180,68
Cl	165,08	C	157,98
N	153,19		

Takrorlash uchun savollar

1. Termodinamikaning uchinchi qonuni va uni matematik ifodasini tushuntiring.

2. Qaysi vaqtda entropiya qiymati nolga intiladi?

3. Mutloq entropiyani qachon hisoblash mumkin? U suyuqlik va gazlarda nechaga teng bo'ladi?

IV. BOB. STATISTIK TERMODINAMIKA MUAMMOLARI

4.1. Statistika termodinamika muammolari.

Entropiyaning fizik ma'nosi ichki energiyaning fizik ma'nosi singari emas. Entropiyaning xarakterli xususiyati shundan iboratki, barcha tabiiy jarayonlarda u bir xilda oshib boradi. Bizning tushunchamizga ko'ra u biz qo'lga kiritib bo'lmaydigan energiya.

Bu muammoni 1877 yilda L.Bolsman hal qildi. U issiqlik nazariyasiga statistik tushuncha kiritib, sistemaning har bir holati uchun termodinamik ehtimollik yozdi. Qaysikim, sistemada tartibsizlik qancha kata bo'lsa u ham shuncha katta bo'ladi. Entropiyaning oshib borishiga bunday yondashish shuni bildiradiki, sistema bir holatdan ikkinchi holatga (termodinamik ehtimolliki katta bo'lgan) o'z-o'zidan o'tadi.

Masalan, membrana bilan ajratilgan ikki xil gazni olaylik. Agar membrana olib tashlansa gazlar darhol diffuziya orqali bir-biriga aralashib ketadi. Bu qaytmas jarayonga yaqqol misoldir. Bu gazlarning har biri avvalgi egallagan joyiga qaytish ehtimoli yo'q. Demak sistema dastlab ehtimolliki kam bo'lgan holatda bo'lgan. Shuning uchun molekulalar darhol aralashib ketgan. Shunday qilib, qaytmas jarayonlar ehtimollik eng yuqori bo'lgan holatgacha, ya'ni entropiya qiymati maksimum bo'lgan davom etadi.

Statistik tushunchalar sistemaning klassik parametrlaridan farq qiladigan parametrlarga tayanadi.

Agar biz oldin ko'rib o'tgan parametrlarni makroskopik parametrlar desak, statistik termodinamikada mikroskopik parametrlar qo'llaniladi.

Mabodo sistemaning makroskopik parametrlari (bosim, harorat, sistemaning kimyoviy tarkibi) ma'lum bo'lsa sistemaning mikroskopik holatini aniqlash mumkin. Bu parametrlar qandaydir ma'noda o'rtacha ifoda beradi. Chunki ular har bir zarracha bilan sistemani alohida olib qaramasdan ularning umumiy xossasini xarakterlaydi.

Har bir zarrachaning nisbiy xarakteristikasi ma'lum bo'lsa sistemaning mikroskopik holatini aniqlash mumkin.

Qoidaga ko'ra ayni makroskopik holatga juda ko'p sondagi mikroskopik holatlar to'g'ri keladi. Bu holatlar makroskopik holatda bir-biridan farq qilmaydi. Bundan tashqari vaqtning turli oraliqlarida makroskopik parametrlar o'zgarasdan kelishi mumkin, mikroskopik parametrlar esa o'zgaradi.

Shunday qilib bosim va haroratning qiymatini va sistema kimyoviy tarkibini belgilab sistemaning makroskopik holati aniqlangan hisoblanadi. Shu vaqtda esa mikroskopik masshtabda sistemadagi har bir atom yoki molekulaning tezligi, holati noma'lum bo'lib qoladi. Masalan, t_1 vaqtda n molekula v tezlikka ega bo'lsa, t_2 vaqtda shu n molekula v_1 va v_2 tezlikka ega bo'ladi. Shu vaqt ichida esa boshqa molekulalar v tezlikka ega bo'ladi. Sistemaning umumiy energiyasi doimiy saqlanib qolinadi, uning makroskopik parametrlari o'zgarmasligi mumkin. Ammo har bir molekulaning energiyasi istalgan vaqtda o'zgarib turadi.

Entropiyaning statistik talqini.

L. Boltzman 1877 yilda statistik termodinamikani yaratib statistik tushunchalar issiqligi nazariyasini fanga kiritdi. Statistik termodinamikaga muvofiq mikroskopik holatlar soni yoki boshqacha qilib aytganda makroskopik holatga muvofiq keladigan termodinamik ehtimollik holatining aniq qiymatlari bilan aniqlanib Ω harfi bilan ifodalanadi. Masalan ikkita bir xil tangani o'xshash tomonlarini bir tarafga qilib bitta kombinasiya orqali yotqizish mumkin. Demak bunday holatni amalga oshirish soni 1 ga teng. Agar bir tanga yuza tomoni bilan ikkinchisi orqa tomoni bilan yotgan bo'lsa yuza-orqa holatni amalga oshirish uchun 2 usuldan foydalanish mumkin. ammo yana o'sha holat yuza-orqani hosil qilamiz. Shunday qilib yuza-yuza holati uchun $\Omega = 1$ ga teng bo'lsa yuza-orqa holati uchun $\Omega = 2$ ga teng. Agar tangalar tashlansa yuza-orqa holatni amalga oshirish ehtimolligi ancha katta bo'ladi.

Demak, sistema mikroskopik masshtabda ehtimolligi ko'p bo'lgan holat tomon o'z-o'zidan intiladi.

Xuddi shuningdek erigan qattiq modda molekulalari tasodifan erituvchi molekulalari orasiga tarqaladi. Erituvchi yoki erimagan moddaga nisbatan eritmada mikroskopik holatlarni amalga oshirish ehtimolligi ancha katta. Eritma hajmining qandaydir qismiga erigan modda zarrachalarining yig'ilish ehtimolligi juda kam. Chunki bunday holat kam sonidagi makroskopik holatlarga muvofiq keladi.

Ideal gazning bo'shliqqa kengayishi ko'proq sonidagi mikroskopik holatlarga olib keladi. Chunki molekulalar fazoda ko'proq sonidagi holatlarni egallashi mumkin.

3. Agar izolyasiyalangan sistemada jarayon o'z-o'zidan sodir bo'lsa, mikroskopik holatlarning soni Ω oshadi. Xuddi shu narsani sistema entropiyasi haqida ham aytish mumkin.

Izolyasiyalangan sistemada boradigan jarayonlar entropiya oshishi bilan sodir bo'ladi. O'z navbatida barcha tabiiy jarayonlarda sistema ehtimolligi kam bo'lgan holatdan ehtimolligi katta bo'lgan holatga, ya'ni termodinamik ehtimolligi eng katta bo'lgan holatga tomon intiladi. Shuni tekshirib, L. Boltzman ko'rsatdiki, sistema entropiyasi uning ehtimollik holati funksiyasidir:

$$S = f(\Omega)$$

Funksiyaning bu ko'rinishini topish uchun ikkita har xil holatlarga ega bo'lgan ikki gazni tasavvur qilamiz. Ularning entropiyasi S_1 va S_2 , termodinamik ehtimolligi esa Ω_1 va Ω_2 bo'lsin. Sistemani yaxlit deb qarash uning entropiyasi har ikkala entropiyalar yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$S = S_1 + S_2$$

Ehtimollik nazariyasiga ko'ra bir-biriga bog'liq bo'lmagan ikki hodisaning sodir bo'lish ehtimolligi ular ehtimolliklari ko'paytmasiga teng:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

Yuqoridagi tenglamalarni bir vaqtda qoniqtiradigan bitta funksiya mavjud:

$$S = K \cdot \ln \Omega$$

Bunda K – Bolsman doimiysi.

Shunday qilib, statistik termodinamikaning asosiy xulosasini chiqarish mumkin:

Sistemaning entropiyasi uning ehtimollik holati logarifmiga proporsional bo'ladi.

Bolsman formulasi sistema holati ehtimolligi bilan bog'liq entropiyaning statistik mohiyatini ochib beradi. Termodinamikaning ikkinchi qonunini quyidagicha ta'rif berish mumkin:

Izolyasiyalangan sistema ehtimolligi katta bo'lgan holat tomon ya'ni ko'p sonli mikroskopik holatlarga muvofiq keladigan makroskopik holat tomon intiladi.

Entropiyaning kamayishi bilan boradigan jarayonlar ham bor-ku, degan savol tug'ilishi tabiiy. Ha, bunga juda ko'p misollar keltirish mumkin. Masalan, rudalardan metallar qazib olish va ulardan mashinalar yaratish yoki liftlarning yuqoriga ko'tarilishi, avtomobillarining toqqa ko'tarilishi va h.q. Entropiyaning kamayishi bilan boradigan barcha jarayonlar inson faoliyati bilan bog'liq.

U holda aqliy hayot entropiyani teskari tomonga burishi mumkin ekanda, degan fikr paydo bo'ladi. Ammo bu erda hamma narsa inobatga olinmagan.

Insonlar hayot faoliyatini davom ettirish uchun ovqatlanadilar va biokimyoviy reaksiyalar natijasida chiqadigan energiyadan foydalanadilar. Mashinalarga energiya berish uchun esa ko'mir, neft yoqiladi, metallar ishlab chiqarish uchun gidroelektrostansiyalar energiyasidan foydalanadi. Insonning entropiyani kamaytirishga yo'naltirilgan barcha faoliyati entropiya oshishi bilan boradigan jarayonlar hisobiga amalga oshiriladi.

Entropiya oshishi bilan bo'ladigan faoliyat doimo entropiya kamayishi bilan bo'ladigan faoliyatdan katta bo'ladi. Umumiy oxirgi natija–entropiya oshadi.

Shunday qilib, tartibsizlik qancha katta bo'lsa, sistema entropiyasi shuncha katta bo'ladi. Entropiya–sistemadagi tartibsizlikning o'lchovidir.

Bolsman taqsimoti.

Izolyasiyalangan sistemada V hajmda N molekula ideal gaz bor deb hisoblaymiz. Sistema izolyasiyalangan bo'lsa U ning qiymati doimiy bo'ladi. Bu gazning muayyan holatdagi statistik og'irligi W ni aniqlaymiz.

Spektrlarni o'rganish natijalari shuni ko'rsatadiki, atom va molekulalarning ichki holati energiyaning diskret qiymati bilan bog'liq. Har bir molekulaning energiyalari qiymatlari minimaldan maksimal qiymatgacha diskret qatorni tashkil etadi: $\varepsilon_m : \varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m. \varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots < \varepsilon_m$. Shuningdek, bu

ehtimollikning har bir qiymatiga molekulaning bir necha turli holatlari muvofiq keladi deb hisoblaymiz. Masalan, ε_0 energiyaga ega bo'lgan molekula g_0 holatlarga, ε_1 energiyaga ega bo'lgan molekula g_1 holatlarga ega bo'lishi mumkin. $g_0, g_1, \dots, g_m$ sonlari energiya darajalarining karraligi deyiladi.

Aytaylik, N molekuladan N_0 tasi ε_0 energiyaga, N_1 tasi ε_1 energiyaga, N_m molekulalar ε_m energiyaga ega bo'lsin. Bunday holatlar quyidagi tenglamalarni qanoatlantirishi kerak:

$$\sum_{i=0}^m N_i = N \quad \text{va} \quad \sum_{i=0}^m \varepsilon_i N_i = U$$

$N_0, N_1, \dots, N_m$ sonlarining yaxlitligi gaz molekulalarining muayyan energetik darajada taqsimlanganligini bildiradi. Bu sonlarning har biri esa alohida olinganda tegishli energetik holatni to'ldiruvchi qator deyiladi.

Energiya bo'yicha gaz molekulalarining muayyan taqsimlanishini amalga oshiruvchi mikroholatlar sonini sanaymiz. Dastlab har bir energetik darajada molekulaning bitta holati mos keladi deb hisoblaymiz. U holda bu son quyidagicha bo'ladi.

$$\frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_m!}$$

Endi ε_0 energiyaga ega bo'lgan N_0 molekulalar g_0 holatdaligini inobatga oladigan bo'lsak, $g_0^{N_0} g_1^{N_1} \dots g_m^{N_m} \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_m!}$ tenglamaga, ya'ni to'liq sondagi makro-

holatlarga ega bo'lamiz. Bundan $W = \frac{g_0^{N_0} g_1^{N_1} \dots g_m^{N_m}}{N_0! N_1! \dots N_m!}$ kelib chiqadi.

Yuqoridagi tenglamani Bolsman-Plank tenglamasiga qo'ysak shu holatdagi gazning entropiyasini aniqlaydigan formulaga ega bo'lamiz:

$$S = R \sum_{i=0}^m (N_i \ln g_i - \ln N_i!)$$

Stiling formulasidan $N! \cong N^N e^{-N}$ foydalanganimizda yuqoridagi ifoda

quyidagicha bo'ladi:
$$S = R \sum_{i=0}^m (N_i \ln g_i + N_i - N_i \ln N_i)$$

Shuningdek, Bolsman taqsimoti uchun tenglamani keltiramiz:

$$N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i / RT}}{\sum e^{-\varepsilon_i / RT}}$$

Bunda N_i – i daraja to'lishining o'rtacha soni,
 ε_i – i daraja energiyasi,

Asosiy termodinamik kattaliklar uchun statistik ifodalar.

Istalgan termodinamik kattalik uchun o'rtacha qiymat keltirib chiqarish mumkin. Masalan, ichki energiyani U olaylik, i sistema ε_i energiyaga ega bo'lganda p_i uning ehtimolligi bo'lsin. Energiyaning o'rtacha qiymatini ichki energiya sifatida qabul qilaylik:

$$U = \sum p_i \varepsilon_i \quad p_i = \frac{N_i}{N} \text{ bo'lsa, } U = \frac{1}{Q} \sum_{E_i} e^{-\beta E_i} \text{ bo'ladi.}$$

Bundan $U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}$ kelib chiqadi. β ning qiymatini aniqlash uchun

statistik mexanika nisbatini termodinamika birinchi va ikkinchi qonuni bilan taqqoslaymiz. Ya'ni $dU = TdS - pdV$

Agar N doimiy bo'lganda V va T o'zgarsa, statistik mexanika yordamida dU ni hisoblash mumkin: $dU = \sum E_i dp_i + \sum p_i dE_i$

Tenglamadagi birinchi a'zo energiya darajasiga ta'sir etmaydi hamda energetik darajalarda energiyaning ko'chishi bilan bog'liq bo'ladi. Ikkinchi a'zosi esa energiya darajalarining o'zgarishi bilan bog'liq. Bu esa sistema ustidan bajarilgan ishga muvofiq keladi.

Birinchi a'zoga Bolsman tenglamasini logarifmik ko'rinishda kiritsak,

$$E_i = -\frac{1}{\beta} (\ln p_i + \ln Q)$$

yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$dU = \frac{1}{\beta} \sum (\ln p_i + \ln Q) dp_i + \sum p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N dV \text{ inobatga olib, } \ln Q \sum dp_i = 0 \text{ dan}$$

tenglamani qisqartiramiz: $dU = -\frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i) - pdV$

Bunda p_i i holat bosimi bo'lib quyidagiga teng: $p_i = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N$

Bu nisbat shunga asoslanganki, i holat energiyasi dE_i ga o'zgarishi uchug sistema ustidan bajarilgan ish $-p_i dV = dE_i$ ga teng bo'ladi. z esa quyidagiga teng:

$$p = \sum p_i \cdot p_i$$

$dU = -\frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i dp_i) - pdV$ tenglamani termodinamika birinchi qonuni

bilan taqqoslaydigan bo'lsak, $dq = \frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i dp_i) - pdV$ bo'ladi.

Statistik mexanikaning bu tenglamasi termodinamika ikkinchi qonunidagi $dq = TdS$ ga analog bo'ladi. Demak, β harorat T ga teskari proporsional bo'ladi:

$$\beta = \frac{1}{RT}$$

Bunda proporsionallik koeffisienti R harorat birligi o'lchamiga bog'lib bo'ladi. Ko'pincha Bolsman doimiysi ($R = R/N_A$) qo'llaniladi.

Qaytar jarayon uchun $dS = dq/T$ bo'lganligi uchun $S = -R \sum_i p_i \ln p_i$ ifodaga ega bo'lamiz.

Shunday qilib entropiya faqat turli holatlarning ehtimolligi p_i ga bog'lib bo'ladi. Ehtimolliklar birdan kichik kattaliklar bo'lganligi uchun entropiya albatta musbat bo'ladi.

Agar faqat bitta ehtimollik holati (masalan, absolyut noldagi kristall) bo'ladigan bo'lsa, $S = 0$ bo'ladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Bolsman termodinamikada qaysi masalaga oydinlik kiritgan?
2. Qanday parametrlar makroskopik parametrlar deyiladi?
3. Mikroskopik parametrlar deganda nimani tushinasiz?
4. Statistik termodinamikaning maqsadi nimada?
5. Statistik termodinamika asosida termodinamika ikkinchi qonuniga ta'rif bering.

V. BOB. CHIZIQLI TERMODINAMIKA

5.1. Aralashish entropiyasi. Ilgarilanma, tebranma, aylanma va elektron harakatlar holatlari bo'yicha yig'indilar

Aralashish entropiyasi.

Agar bir xil bosim va haroratga ega bo'lgan ikki gaz birlashtirilsa, ular o'z-o'zidan gaz faza makroskopik bir jinsli bo'lgunicha bir-biriga diffuziyalanadi. Ideal gaz molekulalari orasida o'zaro ta'sir bo'lmaganligi uchun aralashish paytida energiya o'zgarmaydi. Aralashish entropiya o'zgarishi hisobidan o'z-o'zidan sodir bo'ladi. Entropiyaning bu o'zgarishi har qaysi gazga dastlabki hajmdan aralashma umumiy hajmigacha izotermik kengayish imkoniyati berilgandagi entropiyaning o'zgarishiga teng bo'ladi. Har qaysi gaz uchun entropiyaning o'zgarishini quyidagi tenglama orqali hisoblash mumkin. Masalan, birinchi gaz uchun

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

Bunda n_1 – birinchi gazning mollar soni, V_1 – gazning boshlang'ich hajmi, $V_1 + V_2$ – gaz aralashmasining hajmi.

Ikkala gazning aralashish entropiyasi quyidagiga teng:

$$\Delta S_{\text{apaxauuu}} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

Har ikkala ideal gazning molyar ulushlari X_1 va X_2 quyidagi tenglamalar orqali ifodalanadi:

$$X_1 = n_1 / (n_1 + n_2) = V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$X_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = V_2 / (V_1 + V_2)$$

Shuning uchun $\Delta S_{\text{aralashish}} = R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$ bo'ladi.

Agar $n_1 + n_2 = 1$ bo'ladigan bo'lsa, entropiyaning o'zgarishi molyar kattalik bo'ladi va yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta \bar{S}_{\text{aralashish}} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Aralashish entropiyasi musbat bo'ladi. Chunki, $X_1 < 1$, $X_2 < 1$. Shunday ekan, izolyasiyalangan sistemada bir gazning ikkinchisiga diffuziyasi energiya o'zgarishida, o'z-o'zidan sodir bo'ladi.

1 mol i komponentlarning aralashib ideal eritma hosil qilishi uchun yuqoridagi tenglamani umumlashtirgan holda quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta \bar{S}_{\text{aralashish}} = -R \sum_i X_i \ln X_i$$

Misol. Standart sharoitda 1 mol vodorod va 1 mol azotning aralashishida entropiyaning o'zgarishini hisoblang. Gazlar ideal deb hisoblansin.

Echish.

$$\Delta S = -2,303R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) = -(2,303 \cdot 8,314) \cdot (\ln 0,5 + \ln 0,5) = 11,52 \text{ KJ} / \text{K}$$

Ideal gazlarning termodinamik xossalari.

Gaz fazadagi molekula energiyaning har xil turiga ega bo'ladi: ilgarilanma, aylanma, tebranma va elektron. Qandaydir holatda molekulaning to'liq energiyasini bu turli energiyalarning yig'indisi deb aytish mumkin:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{ilg}} + \mathcal{E}_{\text{ayl}} + \mathcal{E}_{\text{tebr}} + \mathcal{E}_{\text{el}}$$

Umumiy taqsimlanish darajasida aylanma va tebranma energiyalar elektron holatga bog'liq bo'ladi. Ammo odatdagi haroratda holat bo'yicha molekyar yig'indini hisoblashda faqat asosiy elektron holat yoki energiyalari bir-biriga yaqin bo'lgan elektron holatlar guruhini inobatga olish kifoya qiladi.

Yuqoridagi tenglamani $q_a = \sum_i e^{-\mathcal{E}_{ai} / RT}$ formulaga qo'ysak quyidagiga ega bo'lamiz: $q = \sum e^{-\mathcal{E}_{ilg} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{ayl} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{tebr} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{el} / RT}$ yoki

$$q = q_{\text{ilg}} q_{\text{ayl}} q_{\text{tebr}} q_{\text{el}}, \text{ bundan } q_{\text{ilg}} = \sum e^{-\mathcal{E}_{ilg} / RT} \text{ va h.k.}$$

Bu darajada kanonik ansambl holati bo'yicha yig'indi quyidagicha bo'ladi:

$$Q = \frac{1}{N!} (q_{\text{ilg}} q_{\text{ayl}} q_{\text{tebr}} q_{\text{el}})^N = Q_{\text{ilg}} Q_{\text{ayl}} Q_{\text{tebr}} Q_{\text{el}} \text{ yoki}$$

$$\ln Q = \ln Q_{\text{ilg}} + \ln Q_{\text{ayl}} + \ln Q_{\text{tebr}} + \ln Q_{\text{el}}$$

$$\text{Bunda } Q_{i\lg} = \frac{q_{i\lg}^N}{N!} \quad Q_{ayl} = \frac{q_{ayl}^N}{N!} \quad Q_{tebr} = \frac{q_{tebr}^N}{N!} \quad Q_{el} = \frac{q_{el}^N}{N!}$$

Ilgarilanma holat bo'yicha yig'indi.

Kvant mexanikasida ideal gazning $a \times b \times c$ o'lchamli idishdagi molekulari energiyalari darajasi

$$E = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}$$

tenglama bo'yicha hisoblanadigan darajaga muvofiq keladi.

m massadagi molekularlarning kvant holatlari energiyasi uchun bu tenglamani $q_a = \sum_i e^{-\varepsilon_{a_i} / RT}$ formulaga qo'ysak quyidagiga ega bo'lamiz:

$$q_{i\lg} = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8mRT} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right)\right] = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8ma^2 RT}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8mb^2 RT}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8mc^2 RT}\right)$$

Bu yig'indilarni hisoblashda shuni nazarda tutish lozimki, makroskopik idishlarda daraja ko'rsatkichlari kichik bo'ladi. Yig'indilarda ketma-ket keladigan a'zolar uncha katta bo'lmagan qiymatlar bilan farq qiladi. SHuning uchun yig'indini integral bilan almashtirish mumkin:

$$\int_0^{\infty} e^{-h^2 x^2 / RT 8ma^2} dx = (2\pi m RT)^{1/2} a / h$$

Shu usulda topilgan integrallarni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak ($abc=V$ ekanligini inobatga olgan holda) molekulyar yig'indi uchun ilgarilanma energiyaning hissasini quyidagi tenglamaga muvofiq hisoblaymiz:

$$q_{i\lg} = \frac{(2\pi m RT)^{3/2} V}{h^3}$$

Elektron qo'zg'almagan paytda bir atomli gaz uchun bu ifoda quyidagicha bo'ladi:

$$Q_{i\lg} = \frac{(2\pi m RT)^{3/2} V^N}{h^{3N} N!} = \frac{(2\pi RT m)^{3N/2} V^N C^N}{h^{3N} N^N}$$

Bir atomli ideal gazning termodinamik xossasi.

Yuqoridagi tenglamadan bir atomli ideal gazning barcha termodinamik xossalarini hisoblash mumkin. Ya'ni,

$$p = \frac{NRT}{V}, \quad U = \frac{3}{2} NRT, \quad H = \frac{5}{2} NRT, \quad C_p = \frac{5}{2} NR, \quad S = NR \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V e^{5/2}}{h^3 N} \right]$$

$$A = -NRT \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V e}{h^3 N} \right], \quad G = -NRT \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V}{h^3 N} \right]$$

Aylanma holat bo'yicha yig'indi.

Qattiq ikki atomli molekulaning aylanma energiyasi uchun ifoda quyidagicha:

$$\varepsilon_{ayl} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

Bunda 1-aylanma kvant son, I-ikki atomli molekulaning inersiya momenti.

Aylanma energiya faqat I ga bog'liq bo'lsada, qattiq rotatorning holati I kvant soni va qo'shimcha M kvant sonlari bilan belgilanadi. I va M butun sonlar bo'lib, -I va +I oralig'ida bo'ladi. Shunday qilib har qaysi I kvant son qiymati uchun M ning 2I+1 qiymati mavjud. Boshqacha qilib aytganda aylanma daraja (2I+1) lar karrali bo'ladi. Bundan kelib chiqqan holda aylanma yig'indi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$q_{ayl} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)h^2 / 8\pi^2 IRT}$$

Inersiya momenti katta bo'lgan molekulalar uchun energiya darajalari odatda bir-biriga shunchalik yaqin bo'ladiki, 10-100 K dan yuqori haroratda ularni uzluksiz deb qabul qilish mumkin. Shuning uchun yig'indi integral bilan almashtirilsa bo'ladi:

$$q_{ayl} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)h^2 / 8\pi^2 IRT} dJ$$

(2I+1)dI ifoda I(I+1) = I² + I ning differensial bo'lganligi uchun integral osti ifodalarini 8π²IRT/h² ga ko'paytirish va bo'lish orqali tenglamani integrallash mumkin:

$$q_{ayl} = \frac{8\pi^2 IRT}{h^2} \int_0^{\infty} e^{-u} dU = \frac{8\pi^2 IRT}{h^2}$$

Agar ikki atomli molekulada har ikkala atom bir xil bo'lsa, u holda yig'indini aniqlashda ikki marta ko'p qiymatlar inobatga olingan. Shuning uchun haqiqiy natija yig'indisi ikkiga bo'lish orqali olinadi.

$$q_{ayl} = \frac{8\pi^2 IRT}{\sigma h^2}$$

bunda σ – simmetriya soni bo'lib, molekulada har ikkala atom bir xil bo'lsa ikkiga, har xil bo'lsa birga teng bo'ladi.

Tebranma holat bo'yicha yig'indi.

Tebranma holat bo'yicha yig'indini hisoblashda tebranma energiyani asosiy holat (V=0) dan boshlab sanaladi. Bu tenglamani soddalashtiradi. Chunki, nol energiya inobatga olinmaydi (hν₀/2).

$$\varepsilon_{teb} = v h \nu,$$

$$v = 0, 1, 2, \dots, \quad \text{Shuning uchun}$$

$$q_{tebr} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v h \nu / RT} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots,$$

Bunda $x = e^{-h\nu/RT}$ $x < 1$ bo'lganda $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$

$e^{-h\nu/RT} \ll 1$ bo'lgani uchun

$$q_{tebr} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/RT}} = \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}}$$

Bunda θ_v -tebranma xarakteristik harorat.

$$\theta_v = h\nu/R = hc\bar{\nu}/R$$

Qandaydir tebranishning xarakteristik harorati (θ_v) deganda tebranma kvant energiyasi RT bo'lgan harorat tushuniladi.

5- Jadval.

Ikki atomli molekulalarning parametrlari

t/r	Molekulalar	θ_v , K	θ_r , K	ν_e , cm^{-1}	D_0 , eV
1	H ₂	6210	85,4	0,740	4,454
2	N ₂	3340	2,86	1,095	9,76
3	O ₂	2230	2,07	1,204	5,08
4	CO	3070	2,77	1,128	9,14
5	NO	2690	2,42	1,150	5,29
6	HCl	4140	15,2	1,275	4,43
7	HBr	3700	12,1	1,414	3,60
8	HI	3200	9,0	1,604	2,75
9	Cl ₂	810	0,346	1,989	2,48
10	Br ₂	470	0,116	1,284	1,97
11	I ₂	310	0,054	1,667	1,54

5- Jadvalda tebranma xarakteristik parametrlar keltirilgan. Jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, xona haroratida engil ikki atomli molekulalarning tebranishi deyarli qo'zg'olmagan holatda bo'ladi. Og'ir atomli molekulalar esa past chastotali tebranishga ega. Shuning uchun termodinamik kattaliklarda tebranma harakat past haroratlarda o'z hissasini qo'shadi.

Ko'p atomli molekulalarning tebranishni normal tebranishlar yordamida aniqlash mumkin. Chiziqli bo'lmagan N atomli molekulalar uchun 3N-6 normal tebranishlar, chiziqli molekulalar uchun 3N-5 normal tebranishlar mavjud. Garmonik tebranishlarda tebranishning holat bo'yicha yig'indisi ko'p atomli molekulalar uchun quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$q_{teb} = q_1 q_2 \dots q_{3N-6}$$

Bunda har qaysi ko'paytuvchi bitta normal tebranishga tegishli. Chunki, normal tebranishlar mustaqil bo'lib hisoblanadi.

Elektron holat bo'yicha yig'indi.

Elektron holat bo'yicha yig'indi (q_{el}) da faqat yig'indining birinchi a'zosi ko'rib chiqiladi.

$$q_{\Sigma} = q_0 e^{-\varepsilon_0 / RT} + q_1 e^{-\varepsilon_1 / RT} + \dots,$$

Chunki birinchi qo'zg'olgan daraja asosiy holatlar ($(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \gg RT$) juda yuqorida joylashgan. Ammo, ba'zi molekulalar, masalan NO, NO₂, O₂ quyi elektron holatga ega bo'ladi.

Atomlar uchun asosiy holatdagi energiya nolga tenglashtirilgan. Demak, $\varepsilon_0 = 0$ bo'lsa, $q_{el} = q_0$ bo'ladi.

Ikki atomli molekulalar uchun energiyaning hisoblash a molekulani atomlarga ajratish energiyasidan boshlanadi. Demak $\varepsilon_0 = D_0$, ya'ni molekulaning atomlarga dissosilanish energiyasiga teng. Molekulaning atomlarga dissosilanish energiyasi eksperimental usulda topiladi. Shuning uchun yuqoridagi tenglamani quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin: $q_{\Sigma} = q_0 e^{D_0 / RT}$

Qaytmas jarayonlar termodinamikasi. Onzager nazariyasi.

Yuqorida ko'rildiki, qaytar jarayonlarga mansub matematik ifodalarda tenglik alomati (=), qaytmas jarayonlarda notenglik alomati (> yoki <) mavjud. Shunga ko'ra, II bosh qonunning termodinamik parametrlarini qaytmas jarayonlarni hisoblashlarda qo'llab bo'lmaydi. Bu imkoniyatni qaytmas (nostasionar) jarayonlar termodinamikasi yaratadi. Biz bu soha to'g'risida qisqacha ma'lumot beramiz.

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

Qaytmas jarayonlar bir necha sinfga bo'linadi. Qaytmas jarayonlar turli oqimlar paydo bo'lishi natijasida vujudga keladi. Sistemada intensiv xossalarning hamma joyda bir xil bo'lmasligi (gradientining mavjudligi) natijasida turli oqimlar hosil bo'ladi. Masalan, sistemaning turli joyida haroratning turlicha bo'lishi, ya'ni harorat gradientining mavjudligi tabiatda issiqlik oqimini yuzaga chiqaradi. Agar metall simning bir uchi qizdirilib, ikkinchi uchi sovitilsa, sim bo'ylab issiqlik oqimi o'ta boshlaydi. Sistemaning ikki joyida moddalar konsentrasiyasi har xil bo'lsa, ya'ni konsentrasiya gradienti mavjud bo'lsa, modda bir joydan ikkinchi joyga kela boshlaydi – diffuzion oqim vujudga keladi. Potensiallar gradienti borligi natijasida termoelektrik oqimi hosil bo'ladi va hakozi. Oqimlarning paydo bo'lishiga haroratlarning farqi – gradienti, konsentrasiyalar farqi, potensiallar farqi, kimyoviy moyilliklar farqi singari omillar sabab bo'lishi mumkin. Ular qaytmas jarayonlarda kuch (yoki termodinamik kuch) deb ataladi. Bu kuchlar ta'sirida turli

oqimlar – issiqlik oqimi, moddalar oqimi (diffuziya), elektr oqimi, kimyoviy oqim (reaksiya) vujudga keladi.

Agar yuqoridagi oqimlar tezligi turg'un bo'lsa, istalgan nuqtada modda (jism) ning holati vaqtga bog'liq bo'lmaydi. Agar metall parchasining bir uchiga issiqlik oqimi bir xil tezlikda berilib, ikkinchi uchidan turg'un tezlikda olinib turilsa, metallning hamma nuqtalarida o'zgarmas harorat qaror topishi mumkin. Bunday sharoitda, sistemaning holati vaqt o'tishi bilan o'zgarmay qoladi. Lekin bu jarayonni (holatni) qaytar jarayon yoki yoki uning muvozanati deb bo'lmaydi. Oqim mavjudligi tufayli bu jarayon qaytar jarayondan farq qiladi. Ikkinchi tomondan, stasionar jarayonda vaqt muhim rol o'ynaydi, lekin vaqt faktori jarayon tezligi bilan niqoblanadi. Jarayon tezligi doimiy bo'lganligidan go'yo vaqtning ta'siri yo'qdek bo'lib ko'rinadi. Bunday jarayonlar stasionar jarayonlar deb ataladi. Biologik ob'ektlar ham stasionar jarayonlar jumlasiga kiradi.

Onzager nazariyasi qaytmas jarayonlar termodinamikasining umumlashgan asosiy qonuni bo'lib, u statistika usuli vositasida keltirib chiqarilgan va matematik jihatdan isbotlangan. Lekin shunga qaramasdan, u odatda, postulat sifatida qabul qilinadi.

Tajriba va kuzatishlar natijasida oqim intensivligi (surati yoki miqdori) bilan bu oqimni vujudga keltirgan kuchlar kattaligi orasida ma'lum bog'lanish borligi aniqlangan. Agar sistema nomuvozanat holatdan ko'p farq qilmasa va bitta oqim mavjud bo'lib, uning hosil bo'lishiga bir xil kuch sabab bo'lgan bo'lsa, bu kuchning o'zgarishi bilan oqimning intensivligi orasida to'g'ri chiziq qonuni shaklida ifodalanadigan bog'lanish hosil qilamiz. Agar oqim intensivligi L_i va bu oqimga sababchi kuch X_i bilan ifodalansa:

$$L_i = X_i L_i$$

bo'ladi. Bu erda L_i – fenomen yoki kinetik koeffisient deb ataladi. Bu koeffisient tajribadi bevosita o'lchanadi.

Haqiqatda ham, Fure qonuniga muvofiq jismning issiqlik o'tkazishi (oqim) harorat gradientiga proporsional bo'lib, harorat gradienti o'zgarishi bilan issiqlik oqimi ham to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha o'zgaradi. Shuningdek, Fik qonuniga muvofiq, diffuziya tezligi (oqim) konsentrasiyalar gradientiga proporsional bo'ladi. Om qonuniga muvofiq esa oqib o'tgan elektr miqdori (oqim) potentsiallar gradientiga proporsional bo'ladi va hakazo. Fik va Om qonunlari to'g'ri chiziq tenglamalariga bo'ysunadi.

Onzager nazariyasi sistemaning stasionar harakatida kuch bilan jarayon tezligi orasidagi bog'lanishni ifodalaydi, uni har qanday stasionar jarayon uchun joriy qilish mumkin. Onzagerning birinchi qonuniga muvofiq, turli xil jarayonlar (oqimlar) tezligi bilan termodinamik kuch orasida to'g'ri chiziq qonuni hukm suradi. Onzager nazariyasi jarayon qaytarlikdan kam farq qiladigan hollar uchun taalluqlidir.

Ba'zi yuqorida bahs etilgan jarayonlarning bir nechitasi eng oddiy holda, ikkitasi bir vaqtda borishi mumkin. Ular bir-biriga ta'sir etib, birlashgan, qo'shni effektni vujudga keltiradi. Faraz qilaylik, moddalar konsentrasiyasi sistemaning hamma joyida bir xil bo'lgani holda harorat gradienti mavjud bo'lsin. Harorat gradienti ta'sirida issiqlik oqimi vujudga keladi va uni modda tashiydi, natijada modda oqimi – diffuziya vujudga keladi. Binobarin diffuziya bilan issiqlik o'tkazish (ikki oqim) bir vaqtda boradi va termodiffuziya hodisasi (Sore effekti) sodir bo'ladi. Bu jarayonda diffuziya oqimi natijasida konsentrasiya gradienti vujudga keladi. Shunday qilib, harorat gradienti konsentrasiya gradientini vujudga keltiradi. Lekin vujudga kelgan konsentrasyon farq jarayonni teskari tomonga yo'naltirishga intiladi. Shunday qilib, dastlabki kuch harorat gradienti va yangi vujudga kelgan kuch – konsentrasiya gradient qarama – qarshi tomonga yo'nalgan bo'ladi.

Ba'zan yuqoridagi jarayonning aksi sodir bo'ladi, ya'ni konsentrasiya gradienti harorat gradientini vujudga keltiradi, ya'ni diffuzion oqimi issiqlik oqimini vujudga keltirib, bu oqim bir vaqtda boradi (Dyufor effekti). Shuningdek, issiqlik o'tkazish bilan elektr o'tkazish ham bir vaqtda borishi mumkin (Pelt effekti) va hakozo.

Demak, qanday bo'lmasin biror oqim ikki kuch – X_1 va X_2 sababli vujudga kelsa, Onzager nazariyasiga muvofiq, muayyan oqim bilan kuchlar orasidagi bog'lanish mavjud bo'ladi:

$$I_i = L_{1,1}X_{1,1} + L_{1,2}X_{1,2}$$

Masalan, diffuziya oqimi I_i , konsentrasiya gradienti $X_{1,1}$ va harorat gradienti $X_{1,2}$ ta'sirida vujudga kelishi mumkin. $L_{1,1}L_{1,2}$ – tegishli fenomen koefitsientlardir. Umuman qanday bo'lmasin bir oqim bir necha kuch ta'sirida, vujudga kelsa:

$$J_i = \sum_{n=1}^n L_{i,k} \cdot X_k (n=1,2,3...n)$$

Agar bir-biri bilan bog'langan ikki J_1 , J_2 oqim borsa, (masalan, Dyufor effekti), Onzager qonuniga muvofiq:

$$J_1 = L_{1,1}X_{1,1} + L_{1,2}X_{1,2}$$

$$J_2 = L_{2,1}X_{2,1} + L_{2,2}X_{2,2}$$

Faraz qilaylik, harorat gradienti ta'sirida konsentrasiya gradienti vujudga kelib, natijada issiqlik va diffuziya oqimlari hosil bo'lsin.

L_1 - issiqlik oqimi va L_2 – diffuziya oqimi bo'lsa, X_1 – issiqlik oqimini vujudga keltirgan asosiy sabab (kuch) harorat gradienti, X_2 – diffuziya oqimini vujudga keltirgan asosiy kuch – konsentrasyon gradientidir. Ma'lum oqimni vujudga keltiruvchi asosiy kuch bu oqim bilan intensivligi orasidagi bog'lanishni ifodalaydigan fenomen koefitsientlar - $L_{1,1}L_{1,2}$ xususiy koefitsientlar deyiladi. $L_{1,2}X_{1,2}$ – konsentrasiya gradienti bilan issiqlik orasidagi bog'lanishni; $L_{2,1}X_{2,1} +$

$L_{1,2}X_{1,2}$ – harorat gradienti bilan diffuziya oqimi orasidagi og'lanishni ifodalaydi. $L_{1,2}$ va $L_{2,1}$ o'zaro bog'lovchi koeffisientlar deb ataladi.

Onzagerning ikkinchi qonuni o'zaro bog'lanish tenglamasi nomi bilan yuritiladi va bu qonun qaytmas jarayonlarning eng asosiy qonuni hisoblanadi. Bu qonunga muvofiq o'zaro bog'lovchi koeffisientlar bir-biriga teng bo'ladi, ya'ni

$$L_{1,2} = L_{2,1}$$

Umuman, agar X_k kuch bilan L_i oqimi orasida bog'lanish mavjud bo'lsa, bu bog'lanishning aksi ham mavjud bo'ladi, ya'ni X_1 kuch bilan J_x oqimi orasida ham bog'lanish mavjud bo'ladi:

$$L_{1,k} = L_{k,1}$$

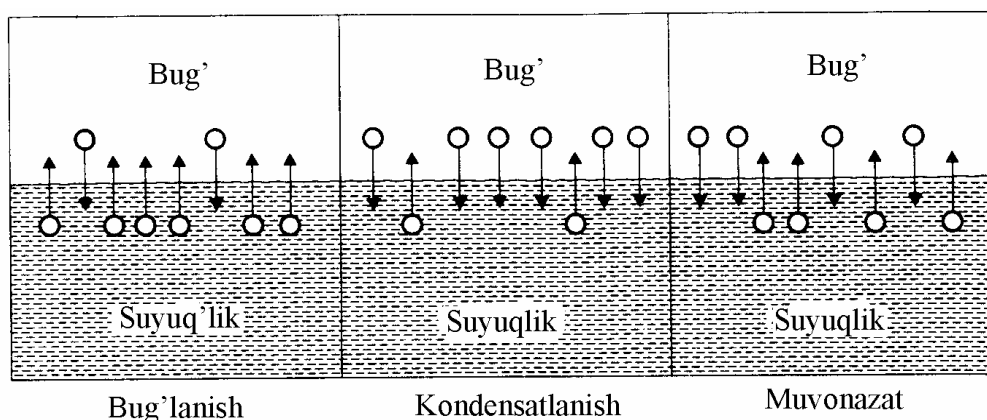
Shunday qilib, bu tenglama birgalikda boradigan ikki hodisa orasidagi bog'lanishni ifodalaydi. Bu bog'lanish bir vaqtda boradigan ikki hodisaning birgalashishi natijasida hosil bo'ladi.

VI. BOB. FAZAVIY MUVOZANAT

6.1. Geterogen sistemalar. Gibbsning fazalar qoidasi. Klapeyron-Klauzius tenglamasi

Fazaviy muvozanatning asosiy tushunchalari.

Termodinamik sistemaga kiruvchi moddalar harorat va bosim o'zgarishi bilan turli agregat holatlarda suyuq, qattiq va gaz–bo'lib, bir yoki bir nechta fazani hosil qilishi mumkin. Bu agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tishida kimyoviy tarkib o'zgarmaydi va unga fazaviy o'tishlar deyiladi (13- rasm).



13- rasm. Fazaviy o'tishlar.

Bir necha fazalardan iborat sistemaga geterogen sistema, bu sistemada qaror topadigan muvozanatga esa geterogen yoki fazaviy muvozanat deyiladi. Geterogen sistemadagi fazaviy muvozanat muayyan sharoitlar bilan xarakterlanadi: sistemadagi barcha fazalarda harorat, bosim va har qaysi komponentning kimyoviy potentsiali bir xil bo'ladi?

$$T^I = T^{II} = \dots = T^F \text{ (muvozanatning termik sharti)}$$

$$P_i^I = P_i^{II} = \dots = P_i^F \text{ (muvozanatning mexanik sharti)}$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^F \text{ (muvozanatning kimyoviy sharti)}$$

Faza (F) – bu geterogen sistemaning bir qismi bo'lib, bir xil tarkib, fizikaviy va kimyoviy xossalarga ega. Faza sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirti bilan ajratilgan bo'lib, sistemadan mexanik usulda ajratib olinishi mumkin.

Masalan, muz-suv sistemasi ikki fazadan, tuz-to'yingan eritma-bug' uch fazadan iborat. Shunga ko'ra sistemalar bir fazali, ikki fazali va ko'p fazali bo'lishi mumkin. Sistema bir yoki bir necha komponentdan tashkil topishi mumkin.

Komponent (K)- deb individual kimyoviy moddaga aytilib, u sistemaning tarkibiy qismi hisoblanadi. Komponent sistemadan ajratib olinishi mumkin va u mustaqil mavjud bo'la oladi.

Termodinamik sistemaning barcha fazalarini hosil qila oladigan individual kimyoviy moddalarning eng kichik soniga komponentlar soni (K) deyiladi. Komponent tushunchasidan quyidagilar kelib chiqadi:

1. Har bir komponent boshqa komponentlarga bog'liq bo'lmagan holda mavjud bo'lishi va o'zgarib turishi mumkin.

2. Komponentlar sonini hisoblashda sistemaning hamma tarkibiy qismi inobatga olinmaydi. Masalan, osh tuzining suvdagi eritmasida turli zarralar – H_2O , $NaCl$, Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- bo'lishiga qaramay komponentlar soni ikkita ($NaCl$, H_2O) bo'ladi.

3. Agar sistemani tashkil etuvchi moddalar o'zaro reaksiyaga kirishmasa, komponentlar soni (K) moddalar soni (R) ga teng bo'ladi. Agar sistemada reaksiya borsa, komponentlar soni kam bo'ladi.

Komponentlar soniga qarab sistemalar bir komponentli, ikki komponent-li va h.k. bo'lishi mumkin.

Sistemaning holati **erkinlik darajasi** (variantli) bilan xarakterlanadi.

Erkinlik darajasi soni (S) deb – sistema holatini belgilovchi termodinamik parametrlar soniga aytiladi. Bu parametrlarni sistemadagi fazalar sonini o'zgartirmasdan turib o'zgartirish mumkin.

Bunday parametrlarga tashqi omillar (harorat va bosim) va ichki omillar (komponentlar konsentrasiyasi) kiradi.

Erkinlik darajasi soniga qarab sistemalar invariantli ($S=0$), monovariantli ($s=1$), bivariantli ($s=2$) va h.k. bo'lishi mumkin. Masalan, o'zgarmas bosimda tuzning to'yingan eritmasining erkinlik darajasi 1 ga teng. Har qaysi tanlangan haroratda to'yingan eritmaning muayyan konsentrasiyasi muvofiq keladi.

Gibbsning fazalar qoidasi.

Tashqi parametrlar o'zgartirilganda (p , T) sistemada muvozanat buziladi: Bunda komponentlar konsentrasiyasi o'zgarishi mumkin yoki eski fazalar yo'qolib, o'rniga yangisi paydo bo'lishi mumkin. Bu o'zgarish yangi muvozanatgacha davom etadi. Tashqi parametrlar o'zgarishiga va komponentlar

soniga bog'liq ravishda sistemaning erkinlik darajasini hisoblash uchun Gibbsning (1876) fazalar qoidasidan foydalaniladi:

Tashqi parametrlardan faqat harorat va bosim ta'sir etadigan muvozanatdagi sistemada erkinlik darajasi komponentlar sonidan fazalar sonini ayirib 2 qo'shilganga teng bo'ladi:

$$C = K - F + 2$$

Bunda C – sistemaning erkinlik darajasi,

K – komponentlar soni,

F – fazalar soni,

2 – mustaqil parametrlar soni

Agar tashqi omillardan sistemaga faqat bittasi harorat yoki bosim ta'sir etsa, u holda fazalar qoidasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$C = K - F + 1$$

Bir komponentli geterogen sistemada fazalar 1 komponentdan iborat bo'ladi. Fazalar qoidasiga ko'ra $K=1$. Bir vaqtda har ikkala parametr o'zgartiriladigan bo'lsa, sistemaning erkinlik darajasi

$$C = 3 - F$$

Bir komponentli uch fazali sistema uchun

$$C = 1 - 3 + 2 = 0$$

Erkinlik darajasining qiymati manfiy bo'lishi mumkin emas. Demak, bir komponentli sistemada fazalar soni uchtdan ortiq bo'lmaydi. Bir komponentli bir fazali sistema uchun erkinlik darajasi soni 2 ga teng. Bu demak, muvozanatni buzmay turib, ikki parametr-harorat va bosimni o'zgartirishi mumkin. Mabodo fazalar soni 2 ga teng bo'lsa ixtiyoriy ravishda faqat bitta (yoki harorat yoki bosim) parametrni o'zgartirish mumkin. Agar fazalar soni uchtaga etsa erkinlik darajasi nolga teng bo'ladi.

Klapeyron-Klauzius tenglamasi.

Bir komponentli ikki fazali sistemalar katta amaliy ahamiyatga ega. Bunday sistemalar suyuqlantirilsa $Q \rightleftharpoons s$, bug'latilsa $S \rightleftharpoons b$, sublimatlantirilsa $Q \rightleftharpoons b$ hosil bo'ladi, ya'ni fazaviy o'tish yuzaga keladi.

Fazaviy o'tishlar fazaviy o'tish haroratining bosimga yoki to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqligi bilan xarakterlanadi. Bunday bog'liqlikni ifodalash uchun 1834 yilda Klapeyron tenglama taklif etgan bo'lsa, 1836 yili Klauzius uni takomillashtirdi.

$H_2O_{(c)} \leftrightarrow H_2O_{(b)}$ sistemada suvning bug'ga aylanishi va uning teskarisini qarab chiqaylik. Har qaysi fazada harorat va bosimning o'zgarishi bilan Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$dG_{H_2O}^s = -S_{H_2O}^s * dT + V_{H_2O}^s dP$$

$$dG_{H_2O}^{bug'} = -S_{H_2O}^{bug'} * dT + V_{H_2O}^{bug'} dP$$

Bu erda $V_{H_2O}^s$ va $V_{H_2O}^{bug'}$ - tegishli fazalardagi suvning molyar hajmlari;
 $S_{H_2O}^s$ va $S_{H_2O}^{bug'}$ - tegishli fazalardagi suvning molyar entropiyalari.

Muvozanat qaror topganda:

$$G_{H_2O}^s = G_{H_2O}^{bug'} \text{ bo'ladi. U holda } -S_{H_2O}^s * dT + V_{H_2O}^s dP = -S_{H_2O}^{bug'} * dT + V_{H_2O}^{bug'} dP \text{ yoki}$$

$$(-S_{H_2O}^{bug'} - S_{H_2O}^s) dT = (V_{H_2O}^{bug'} - V_{H_2O}^s) dP \text{ bundan } \frac{dp}{dT} = \frac{S_{H_2O}^{bug'} - S_{H_2O}^s}{V_{H_2O}^{bug'} - V_{H_2O}^s} = \frac{\Delta S_f}{\Delta V_f}$$

Fazoviy o'tishda 1 mol moddaning entropiyasi o'zgarishini ΔS_{tr} bilan belgilanib, fazaviy o'tishning molyar issiqligi ΔH_{tr} bilan ifodalanadi va fazaviy harorat T_{tr} . tr – indiksi inglizcha transformation so'zining birinchi harflaridan olingan. Yuqoridagi tenglamaga ΔS_{tr} ni qo'ysak Klapayron tenglamasini olamiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} * \Delta V_{tr}} \text{ yoki } \frac{dT}{dp} = \frac{T_{tr} * \Delta V_{tr}}{\Delta H_{tr}}$$

Bu tenglama muvozanatda turgan bir komponentli ikki fazali sistemalarning barcha fazaviy o'tishlarida qo'llanilishi mumkin. dp/dT nisbat bug'lanish va sublimatlanish jarayonlari uchun bo'lib, harorat 1 birlikka o'zgarganida to'yingan bug' bosimining o'zgarishini ko'rsatadi. dT/dp kattalik esa suyuqlanish, kristallanish va polimorf aylanishlarda bosim bir birlikka o'zgarganda fazaviy aylanish harorati necha gradusga o'zgarishini ko'rsatadi.

Klapayron tenglamasidan ko'pincha turli bosimlarda fazaviy aylanish haroratlari topiladi. Chunki u muhim amaliy ahamiyatga ega.

Hisoblashlarni amalga oshirishda ΔH_{tr} va ΔV_{tr} ning birliklari yoki molyar (J/mol yoki m^3/kg) bo'lishi kerak. ΔH_{tr} J/mol, T_{tr} -K da va ΔV - $m^3/molda$ ifodalanadi. Tenglamaning o'ng tomoni kattaligi chap tomon kattaligiga muvofiq keladi:

$$\left[\frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} * \Delta V_{tr}} \right] = \left[\frac{J * mol}{mol * K * m^3} \right] = \left[\frac{J}{m^3 * K} \right] = \left[\frac{n.m}{m^3 K} \right] = \left[\frac{p}{K} \right]$$

Klapayron tenglamasidagi ΔH_{tr} va $T_{tr} > 0$. U holda dp/dT ishorasi suyultirish jarayonlarida $\Delta H_{tr} = V_c - V_k$ ishorasi bilan belgilanadi. Ko'pgina moddalar uchun $V_c > V_q$, ya'ni $\Delta V_{tr} > 0$ va demak $dp/dT > 0$ bo'ladi. Bu degani, bosim oshishi bilan suyuqlanish harorati ham oshib boradi. Ammo ayrim istisnalar (suv, cho'yan, vismut) mavjudki, ular uchun $V_c < V_q$, shu sababli bunday moddalar uchun bosim oshishi bilan suyuqlanish harorati pasayadi.

dp/dT ni hisoblash uchun moddalarning molyar hajmlarini bilish kerak. Ular esa ko'pincha noma'lum bo'ladi. Shuning uchun Klauzius bug'lanish, kondensatlanish va sublimatlanish jarayonlari uchun Klapayron tenglamasiga o'zgartirish kiritdi. Uning taklifi bo'yicha bug' ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi. Suyuq va qattiq moddalarning esa molyar hajmlarini inobatga olmasa ham bo'ladi,

chunki ularning hajmi bug'ning molyar hajmiga nisbatan ancha kichik. U holda $V_{rt} \approx V_{\delta yz}$. Bug'ning hajmini Mendeleev-Klapeyron tenglamasi orqali ifodalasak, $V_{\delta yz} = RT/p$ va uni Klapeyron tenglamasiga qo'ysak $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} p$ yoki $\frac{dT}{dp} = \frac{RT^2}{\Delta H p}$ kelib chiqadi.

Bu tenglamani Klapeyron-Klauzius tenglamasi nomi bilan yuritiladi. U muvozanatdagi fazalardan biri bug' bo'lgan sistemalardagi fazaviy aylanishlar jarayonning ifodalaydi. ΔH kattaligi bug'lanish, sublimatlanish yoki kondensatlanish molyar issiqligidir. Klapeyron-Klauzius tenglamasidan ko'pincha ΔH qiymati yoki $\Delta H = f(T)$ bog'liqlik topiladi. Buning uchun eksperimental usulda $p = f(T)$ bog'liqlik topilib, undan $dp/dT = \text{const}$ bo'ladi.

Hisoblashlarda R ning kattaligi ΔH kattaligiga muvofiq kelishi kerak. $R=8,31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ yoki $R=2 \text{ kal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.

Qo'llanma ma'lumotlari bo'lmagan taqdirda $\Delta H_{\text{bug'}}$ ning qiymati taxminiy (10-30% xatolik bilan) ravishda Truton qoidasidan topish mumkin:

$$\frac{\Delta H_{\delta yz}}{T_{\text{каин}}} = 88$$

Keltirilgan nisbat qutbsiz suyuqliklar (uglevodorodlar, ularning hosilalari, efirlar) uchun ta'luqli bo'lib, molekulari assosilangan qutbli suyuqliklar (suv, spirtlar, ammiak) uchun ta'luqli emas. Shunga o'xshash nisbat organik moddalarning ΔH_{suyuk} uchun aniqlangan (taxminiy) $\frac{\Delta H_{\text{suyuk}}}{T_{\text{suyuk}}} = 55$.

Truton tenglamasining koeffisienti muayyan fizik ma'noga ega:

$$\frac{\Delta H}{T} = \Delta S \quad \text{ya'ni bu fazaviy aylanishlarda entropiyaning o'zgarishini}$$

bildiradi. Koeffisientning birligi $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ bo'lib, entropiyaning birligiga mos keladi.

Namuna. Normal qaynash haroratida (307,9 K) $dp/dT=3,53\cdot 10^3 \text{ Pa}/\text{K}$ bo'lsa, dietilefirining bug'lanish issiqligi hisoblansin.

Klapeyron-Klauzius tenglamasiga ko'ra:

$$\Delta H_{\text{bug'}} = \frac{RT_{\delta yz}^2}{3} \frac{dp}{dT} = 3,53 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 307,9^2 \cdot \frac{1}{1,013 \cdot 10^5} = 2,74 \cdot 10^4 \quad \text{J/mol}$$

Klapeyron-Klauzius tenglamasini integrallash.

Klapeyron-Klauzius tenglamasini differensial ko'rinishi tashqi bosim o'zgarganda fazaviy o'tish harorati qanday o'zgarishini va aksincha harorat o'zgarganda to'yingan bug' bosimining qanday o'zgarishini sifat jihatdan aniqlashga imkon beradi. Hisoblashlar o'tkazish uchun esa tenglamani integrallash kerak. Haroratning uncha katta bo'lmagan intervalida ΔH_{tr} ni haroratga bog'liq emas deb hisoblash mumkin. U holda:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Bundan

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{tr} (T_2 - T_1)}{2,3 * RT_2 - T_1}$$

Takrorlash uchun savollar.

1. Fazaviy o'tishlar deganda nimani tushunasiz?
2. Faza nima? Sistema komponenti nima?
3. Sistemaning erkinlik darajasi soni deb nimaga aytiladi?
4. Erkinlik darajasi soniga qarab sistemalar necha xil bo'ladi?
5. Komponentlar soniga qarab sistemalar necha xil bo'ladi?
6. Gibbsning fazalar qoidasiga ta'rif bering.
7. Fazalar qoidasiga ko'ra $K = 1$ $F = \max$. bo'lganda S nimaga teng bo'ladi?
8. Klapeyron-Klauzius tenglamasi qanday bog'liqlikni ifodalaydi?
9. Truton qoidasining mohiyati nimada?. Truton tenglamasi koeffisientining fizik ma'nosi nima?

6.2. Bir komponentli sistemalar

Bir komponentli sistemalarda Gibbs fazalar qoidasining qo'llanishi.

Bir komponentli sistemalar uchun Gibbs qoidasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$C = 1 - F + 2 = 3 - F$$

Agar sistema erkinlik darajasining minimal qiymati ($C_{\min}$) nolga teng bo'lsa (sistema invariantli), u holda $F = 3$ ga teng bo'ladi. Bir komponentli muvozanatdagi sistemada uch faza (q, s, g) birgalikda bo'ladi. $F = \min$ bo'lganda esa sistema erkinlik darajasi soni ($S_{\max}$) maksimal qiymatga ega bo'ladi. $F_{\min}$ birdan kichik bo'lishi mumkin emas. Shuning uchun $C_{\max} = 1 - 1 + 2 = 2$

Bunda harorat va bosim erkinlik darajasi va soni bo'ladi.

Ko'pincha sistema holatining tashqi sharoitga bog'liqlik grafiklari ko'rib chiqiladi. p ning T ga nisbatan (yoki p ning, T ning tarkibga nisbatan) bog'liqligining grafik ifodasiga fazaviy diagrammalar, holat diagrammalari yoki $p - T$ diagrammalar deyiladi. Holat diagrammalari yordamida fazalar soni, ularning mavjud bo'lish chegaralari, komponentlarning o'zaro ta'sirlashuv xarakteri, yangi vujudga keladigan birikmalar va ularning tarkibi haqida ma'lumotlar olish mumkin. Diagrammalar individual moddalarni ajratmasdan turib tahlil o'tkazishga imkon beradi.

Diagrammalar tuzishning umumiy prinsipi.

Ko'p komponentli sistemalarning fizik-kimyoviy tahlilining diagramma uslubi N.S.Kurnakov (1912-1914) tomonidan taklif etilgan. Holat diagrammalari tahlili ostida ikkita umumiy prinsip yotadi:

a) uzluksizlik prinsipi.

b) muvofiqlik prinsipi.

Uzluksizlik prinsipiga asosan, parametrlar uzluksiz ravishda o'zgarganida alohida fazalar xossalari ham uzluksiz o'zgaradi. Sistemaning yaxlit holdagi xossasi fazalar soni va tabiati o'zgarguncha o'zgarib boradi. SHundan so'ng sistema xossasi sakrash bilan o'zgaradi.

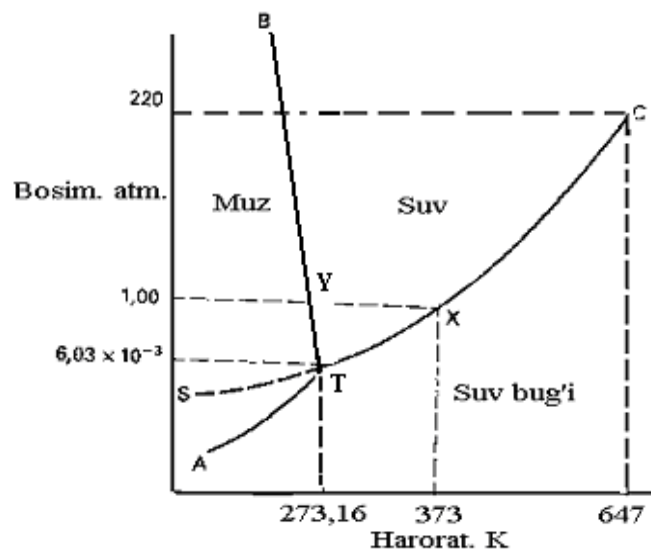
Muvofiqlik prinsipiga asosan holat diagrammasida har qaysi faza uchun tekislikning bir qismi muvofiq kelishi kerak. Bu qismga fazalar maydoni deyiladi. Fazalar maydoni fazaning muayyan holatda (q , s , g) mavjud bo'lish chegarasini ifodalaydi.

Tekisliklarning kesishish chiziqlari muvozanat holatlari:

($S \leftrightarrow G_{(bug')}$), ($S \leftrightarrow Q$), ($Q \leftrightarrow bug'$) ni xarakterlaydi. Holat diagrammasidagi nuqta (figu-rativ nuqta) sistemaning ayni holatini xarakterlaydigan parametrlarning qiymatini ko'rsatadi.

Suvning holat diagrammasi.

14- rasmda suvning holat diagrammasi keltirilgan bo'lib, unda uchta maydon: muz (q), suyuqlik (s) va bug' (g) mavjud. Har bir maydon chegarasida fazalar sonini o'zgartirmay turib ixtiyoriy ravishda harorat va bosimni o'zgartirish mumkin. CHunki $F = 1$, sistema erkinlik darajasi $S = 1 - 1 + 2 = 2$ AO, VO, SO egri chiziqlari ikki faza muvozanatda bo'ladigan harorat (T) va bosim (r) ning qiymatlarini ko'rsatadi.



14 – rasm. Suvning holat diagrammasining tuzilishi.

Har bir egri chiziq fazaviy aylanish haroratining bosimga bog'liqligini ko'rsatadi. Egri chiziqlarning og'ishini Klapayron tenglamasining quyidagi ko'rinishi orqali aniqlanadi.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{e \leftrightarrow \delta} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}(V_{\delta} - V_c)}$$

$V_{bug'} > V_s$ bo'lganligi uchun $\Delta V > 0$ bo'ladi. Bug'lanish jarayonida sistemaga issiqlik berilganligi uchun $\Delta H_{tr} > 0$. Bundan kelib chiqadiki harorat oshishi bilan bosim ham oshadi va egri chiziq o'ng tomonga og'adi. OV chizig'i suvning muzlash haroratining tashqi bosimga bog'liqligini ko'rsatadi. Bu holat uchun quyidagi tenglama qo'llaniladi: $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\kappa \leftrightarrow c} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}(V_c - V_{\kappa})}$

Suv uchun $V_q > V_s$ shuning uchun $\Delta V < 0$ (ko'pgina moddalar uchun esa $\Delta V > 0$). Agar $\Delta V < 0$ bo'lsa $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\kappa \leftrightarrow c} < 0$ OV chizig'i chapga og'gan bo'ladi.

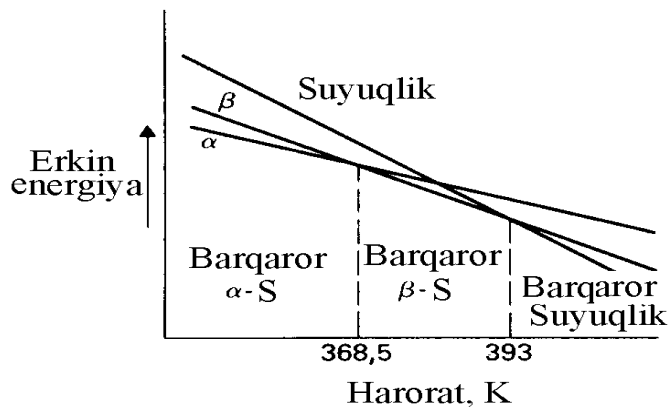
Istalgan chiziqdagi nuqtada sistema monovariantli bo'ladi, ya'ni bitta erkinlik darajasiga ega ($S=3-2=1$). Demak ixtiyoriy ravishda yoki harorat, yoki bosim o'zgartirilishi mumkin. Ikkinchi parametr birinchisiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Masalan, T_1 haroratda $S \leftrightarrow \text{bug'}$ muvozanati faqat p_1 bosimda mavjud bo'lishi mumkin. Agar T_1 haroratda bosim o'zgartirilsa sistema ikki fazalikdan bir fazalikka o'tadi.

Diagrammadagi 0 nuqta sistemadagi uch faza mavjud bo'lishiga muvofiq keladi. Bu holatda $S=1-3+2=0$ (sistema invariantli). Bunday holatda sistema $t=273,16$ K, $6,03 \cdot 10^{-3}$ atm bosimda bo'ladi. 0 nuqtaga uchlamchi nuqta deyiladi.

Oltinugurtning holat diagrammasi.

Bizga ma'lumki, qaysi birikma bir necha xil kristall shaklda mavjud bo'lsa, bu birikma polimorfizm nomoyon qiladi. Agar biror bir oddiy modda bir necha xil kristall ko'rinishda mavjud bo'lsa, polimorfizmning bunday ko'rinishiga allotropiya deyiladi. Masalan, oltinugurt ikki xil allotropik shaklda mavjud bo'ladi: ortorombik kristall tuzilishga ega bo'lgan α - shaklda va monoklinik kristall tuzilishga ega bo'lgan β - shaklda α -oltinugurtda S_8 molekulalari β -oltinugurtga nisbatan zichroq joylashgan.

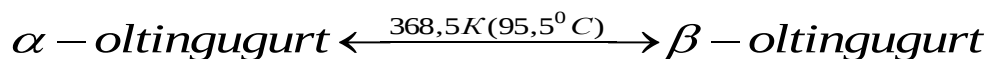
15- rasmda oltinugurtning ikki allotropik ko'rinishidagi va suyuq holatdagi erkin energiyasining haroratga bog'liqligi keltirilgan. Har qanday moddaning erkin energiyasi harorat oshishi bilan kamayadi. Oltinugurtning α -allotropiyasida 368,5 K haroratdan past haroratlarda erkin energiya eng kam bo'ladi. Demak α -oltinugurt 368,5 K dan past haroratda barqaror bo'lsa, 368,5 K ($95,5$ °S) dan 393 K (120 °S) haroratgacha β -allotrop barqarorroq bo'ladi. 393 K dan yuqori haroratda esa oltinugurt suyuq holatda bo'ladi.



15- rasm. Olingugurt erkin energiyasining haroratga bog'liqligi.

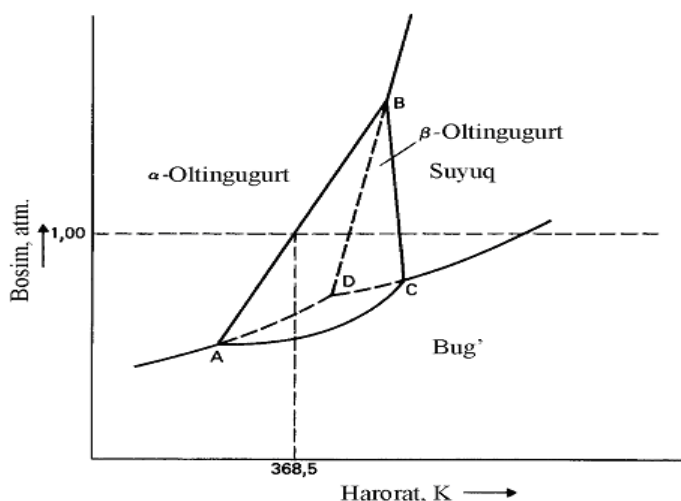
Qaysidir element (oddiy modda) ikki yoki undan ortiq allotropik shaklda mavjud bo'lsa, ularning har biri muayyan sharoitda barqaror bo'ladi. Bunga enantiotropiya deyiladi. Ikki enantiotrop bir-biri bilan muvozanatda turgan haroratga o'tish harorati deyiladi.

1 atm bosimda olingugurtning enantiotrop o'tish harorati 368,5 K ga teng.



Olingugurtning holat diagrammasidagi (16- rasm) AV egri chiziq o'tish harorati-ga bosimning ta'sirini ko'rsatadi. Bosim oshgan sari o'tish harorati ham oshib boradi.

Olingugurt uchta (A, V va S) uchlamchi nuqtaga ega. Masalan A nuqtada ikkita qattiq va bitta gaz faza o'zaro muvozanatda bo'ladi. Bu ikki qattiq fazalar olingugurtning enantiotroplaridir. Shtrixlangan egri chiziqlar metastabil sharoitga mos keladi. masalan, AD egri chiziq α -oltingugurtning o'tish haroratidan yuqori haroratlardagi bosimini bildiradi.



16- rasm. Olingugurtning fazoviy holat diagrammasi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Bir komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qoidasi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
2. Qaysi fazaviy o'tishlarda Klapayron tenglamasini qo'llash mumkin.

3. Ikki maydonning bir-biridan ajratib turadigan egri chiziq qanday sharoitga muvofiq keladi?
4. Uchlamchi nuqta nimani bildiradi?
5. Enantiotropiya deganda nimani tushunasiz?
6. Nima uchun suvning holat diagrammasidagi muzning erish haroratining bosimga bog'liqlik egri chizig'i chapga og'gan.
7. $5,066 \cdot 10^7$ Pa bosimda fenolning suyuqlanish harorati va dp/dT ning qiymatini hisoblang. Qattiq fenolning zichligi 1072 kg/m^3 , suyuq fenolning zichligi 1056 kg/m^3 , suyuqlanish harorati $1,044 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$, qotish harorati esa $314,2 \text{ K}$ ga teng.

6.4. Ikki komponentli sistemalar va ularning holat diagrammalari

Ikki komponentli sistemalar uchun Gibbs fazalar qoidasining qo'llanilishi.

Agar sistema ikki komponentdan iborat bo'lib, muvozanat holatiga harorat va bosim ta'sir etsa Gibbsning fazalar qoidasi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$S = 2 - F + 2 = 2 - F$$

$S_{\min}=0$ bo'lganda $F=4$ bo'ladi. Demak, ikki komponentli sistemalarda bir vaqtning o'zida muvozanatda turgan fazalar soni 4 dan ko'p bo'lishi mumkin emas (s, b, q_1, q_2). $F = 1$ bo'lganda sistema erkinlik darajasining maksimal soni 3 ga teng bo'ladi. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasini uch o'lchamli diagrammalar yordamida ifodalash mumkin. Ko'pincha ikki komponentli sistemalarning holatini $P=\text{const}$ yoki $T=\text{const}$ bo'lganda o'rganiladi. Bunday holatda yuqoridagi tenglamamiz quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$S = 2 - F + 2 = 3 - F$$

Harorat-tarkib yoki bosim-tarkib koordinatalarida qurilgan diagrammalar tekis tuzilishga ega bo'ladi. Qattiq fazalardan iborat ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalari termik tahlil usuli yordamida eksperimental aniqlanadi. Bunday diagrammalarni suyuqlanish diagrammalari deyiladi. Suyuqlanish diagrammasi shunday diagrammaki, u sistema holatini uning tarkibiga bog'liqligini ko'rsatadi. Shulardan ba'zilarini qarab chiqamiz.

Komponentlari suyuq holatda cheksiz eriydigan va qattiq holatda o'zaro erimaydigan sistemalar.

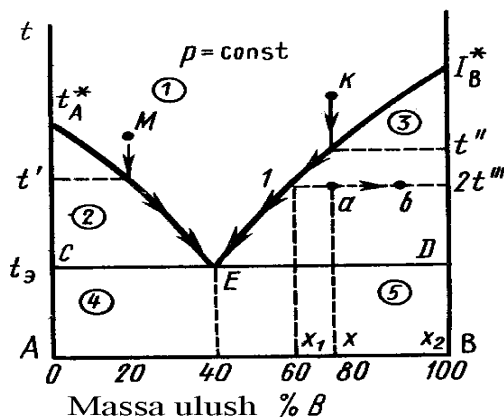
Bunday sistemalariga suv-ammoniy xlorid, aspirin-amidopirin aralashmalari misol bo'ladi.

$P=\text{const}$ bo'lgandagi bunday sistemalarning namunasi 17-rasmda keltirilgan.

t_A^* va t_B^* nuqtalar toza A va V komponentlarning suyuqlanish (kristallanish) haroratlariga muvofiq keladi. Bu haroratlarda sistema invariantli ($S=1-2+1=0$) bo'ladi.

t_A^* va t_B^* haroratlardan yuqori haroratda toza komponentlar suyuqlanma holatida bo'lib $S=1-1+1=1$ ga teng bo'ladi.

t_A^* va t_B^* haroratlardan past haroratda ham $S=1-1+1=1$ bo'lib, komponentlar qattiq holatida bo'ladi. Agar A komponentga V komponent qo'shilsa, suyuqlanmadan A komponent kristallana boshlash harorati pasayadi.



17- rasm. Suyuq holatda cheksiz eriydigan va qattiq holatda o'zaro erimaydigan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi.

Xuddi shunday, V komponentga A komponent qo'shilganda suyuqlanmadan V komponentning kristallanish harorati pasayadi. t_A^*E va t_B^*E egri chiziqlaridagi nuqtalar ikki fazali sistemalar (A yoki V komponentlarning toza kristallari va to'yingan suyuqlanma) ga muvofiq keladi. Bu sistemalar monovariantli ($S=2-2+1=1$) bo'lib, har qaysi haroratda muayyan tarkibli to'yingan suyuqlanma muvofiq keladi. t_A^*E t_B^* chizig'iga likvidus (lotinchadan ligur– suyuqlik) chizig'i deyiladi. Likvidus chizig'idan yuqorida sistema ($S=2-1+1=2$) to'yinmagan suyuqlik ko'rinishda bo'ladi. Sistema bivariantli bo'lib, harorat va tarkibni o'zgartirish mumkin. Muayyan tarkib (M va K nuqtalar) dagi sistemani sovutganda t' haroratda A komponent, t'' haroratda V komponent kristallanadi. Natijada ikkinchi komponentning konsentratsiyasi oshadi. Shuning uchun M va K nuqtalar t_A^*E va t_B^*E chiziqlar bo'ylab E nuqttagacha siljiydi. Kristallanish harorati t_E ga (E) nuqta etgandan so'ng suyuqlanma har ikkala komponentga nisbatan to'yinadi va muvozanatdagi fazalar soni uchta (s, q_A, q_V) ga etadi. Sistema erkinlik darajasi esa nolga tenglashadi ($S=2-3+1=0$). Natijada har ikkala komponent birgalikda kristallanadi.

Bir vaqtning o'zida har ikkala komponent birgalikda kristallanadigan eng pastki harorat evtektik harorat deyiladi. Erkinlik darajasi bo'lmagan, doimiy tarkibga ega bo'lgan va har ikkala komponent kristallari bilan muvozanatda turgan suyuqlanmaga suyuq evtektik aralashma deyiladi. Doimiy tarkibga ega bo'lib, bitta erkinlik darajasi (harorat) bo'lgan kristallar aralashmasiga qattiq evtektik aralashma deyiladi.

t_E haroratdan pastda sistema suyuq holatda mavjud bo'la olmaydi. CD chizig'i solidus (lotinchadan solid-qattiq) deyiladi.

Likvidus va solidus chiziqlari diagrammani bir necha maydonga bo'lib tashlaydi: 1-A va B komponentlarning to'yinmagan suyuqlanmasi ($C=2-1+1=2$); 2-A va B komponentlar suyuqlanmasi va A komponent kristallari ($C=2-2+1=1$); 3-A va B komponentlar suyuqlanmasi va B komponent kristallari ($C=2-2+1=1$); 4 va 5-A va B komponentlar kristallari ($C=2-2+1=1$). Erkinlik darajasi soni bir bo'lganda har bir haroratga sistemaning muayyan tarkibi muvofiq keladi; 2- va 3-maydonlardagi suyuqlanma konsentrasiyasini topish uchun harorat chizig'i bilan likvidus chizig'i kesishgan nuqta topiladi. 4- maydonda sistemani sekin sovutganda tushgan A moddaning yirik kristallari bilan birga sistemani tez sovutishdan tushgan A va B moddaning mayda kristallari mavjud. 5 maydonda esa B moddaning yirik kristallari bilan birga A va B komponentning mayda kristallari bo'ladi.

Sistema holatini belgilaydigan parametrlar o'zgarganda sistemada qanday o'zgarishlar kuzatilishini qarab chiqaylik. K nuqtaning siljishiga e'tibor beramiz. Bu nuqta 1- maydonda bo'lganligi uchun sistema X tarkibdagi (70% B) to'yinmagan suyuqlanma bo'ladi. Uni t''' haroratgacha keskin sovutganda sistema holati a nuqta bilan belgilanadi va bu nuqta sistemaning umumiy tarkibini ko'rsatadi. Sistema muvozanatga kelishi uchun undan muayyan miqdorda B komponent kristallga tushishi kerak. Sistema tarkibini aniqlash uchun a nuqtadan Ayni maydon chegaralaydigan chizilargacha. Sistema tarkibi 60% B komponentdan iborat bo'ladi. Sistemani izotermik o'zgartirilganda (a va v nuqtalar) fazalar tarkibi o'zgarmaydi. Faqat suyuq va qattiq fazalar massasi o'zgaradi. Ularning massasini elka qoidasidan foydalanib topish mumkin:

Muvozanatdagi fazalar nisbatlari sistema umumiy tarkibi ordinatasini kesuvchi bo'laklar nisbatiga teskari bo'ladi.

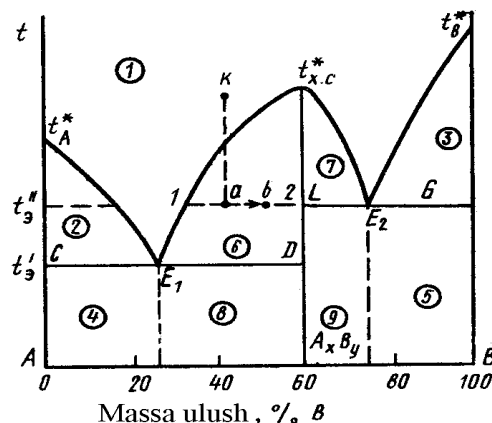
$$a \text{ nuqtadagi sistema } a : \frac{\text{suyuqlanma}}{\text{kristallar}} \frac{\text{massasi}}{\text{massasi}} = \frac{a-2}{a-1}.$$

$$\text{Bizning namunada } \frac{B-2}{B-1};$$

Shunday qilib, umumiy tarkibni izotermik o'zgartirganda B komponent kristallarining massasi oshib, suyuqlanmaning massasi kamayadi.

Suyuq holatda cheksiz eriydigan, qattiq holatda esa kimyoviy birikma hosil qilib kongruent suyuqlanadigan sistemalar.

Agar suyuqlik tarkibi qattiq kimyoviy birikma tarkibiga muvofiq kelsa, bunday suyuqlanishga kongruent (lot. congruentes-muvofiq keluvchi) suyuqlanish deyiladi. Bunday tipdagi sistemalarning diagrammasi bir evtektikasi bo'lgan ikkita suyuqlanish diagrammalarning o'zaro yig'indisi deb qarash mumkin (18- rasm).



18-rasm. Kongruent suyuqlanadigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

Shuning uchun maydonlar, chiziqlar va nuqtalarning belgilanishi saqlanib qolinadi. Bunda ikkita (6,7) yangi maydon-kimyoviy birikma kristallari va A hamda B modda suyuqlanmasi mavjud bo'ladigan maydonlar paydo bo'ladi. Kimyoviy birikma hosil bo'lishi toza kimyoviy birikmaning suyuqlanish haroratini ($t_{k.b.}^*$) xarakterlaydigan maksimumga muvofiq keladi. E_1 $t_{k.b.}^*$ E_2 egri chizig'i kimyoviy birikma kristallana boshlash haroratining suyuqlanma tarkibiga bog'liqligini ifodalaydi. Bu egri chiziqdagi nuqtalar esa kimyoviy birikma kristallari hamda A va B suyuqlanmadan iborat sistemalarni xarakterlaydi.

Likvidus chizig'i ($t_A^*E_1t_{k.b.}^*t_B^*E_2$) murakkab shaklga ega. Diagrammada ikkita evtektik harorat t_E' va t_E'' ga muvofiq keladi. Ularning har biri sistemaning uch fazali invariant holatini ifodalaydi. E_1 nuqta-A va B komponentlardan iborat suyuqlanma, kimyoviy birikma kristallari hamda A komponent kristallari. E_2 nuqta-A va B komponentlardan iborat suyuqlanma, kimyoviy birikma va B komponent kristallari. Solidus chiziqlari (CD LG) dan pastki haroratlarda sistema qattiq holatda bo'ladi. 4,5,8,9 maydonlar sistemaning ikki fazali monovariantli holatlariga muvofiq keladi ($C=2-2+1=1$). Bunday holatlarda harorat erkinlik darajasi bo'ladi. Chunki qattiq holatda barcha ishtirokchilar o'zaro erimaydi va konsentrasiya tushunchasi o'z ma'nosini yo'qotadi.

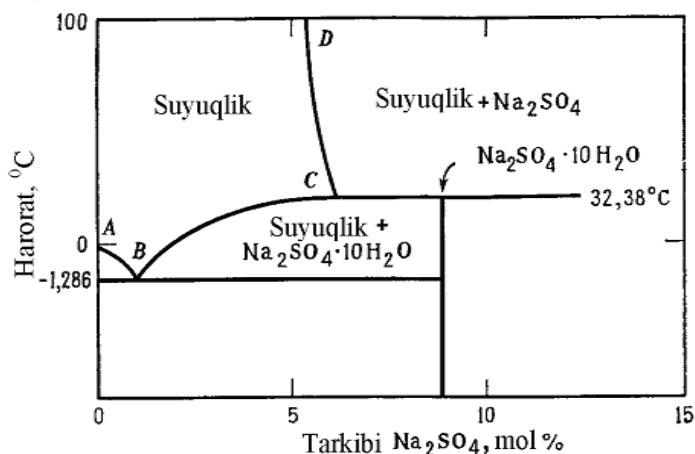
8 va 9 maydonlarda sistemani sekin sovutish natijasida hosil bo'lgan kimyoviy birikmaning yirik kristallari bilan kimyoviy birikma va A komponent (8 maydon) hamda B komponent (9 maydon) ning mayda kristallari birgalikda uchraydi.

K nuqta bilan belgilangan sistemaning sovutish jarayonini tahlil etamiz. Sistema dastlab A va B komponentlarning to'yinmagan suyuqlanmasidan iborat bo'ladi. Sistema keskin sovutilganda u beqaror holatga o'tib (a nuqta) kimyoviy birikmaning kristallari cho'kadi hamda tarkib 1 nuqta bilan ifodalanadi. Sistemaning umumiy tarkibi o'zgarganda (a nuqtadan v nuqttagacha elka qoidasidan kelib chiqqan holda kimyoviy birikma kristallarining massasi oshib, suyuqlanma massasi kamayadi.

Inkongruent holda kimyoviy birikma hosil qilib suyuqlanadigan sistemalar.

Birikmani muayyan haroratgacha qizdirganda suyuqlanish o'rniga boshqa birikma va eritma hosil bo'lishi mumkin. Bunday suyuqlanishga inkongruent suyuqlanish deyiladi. Bunday sistemalarga natriy sulfat-suv sistemasi fazoviy diagrammasining bir qismini misol keltirish mumkin (19-rasm).

Agar toza $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qizdirilsa $32,38^\circ\text{C}$ da u suvsiz Na_2SO_4 va C tarkibli eritmaga aylanadi. Diagrammadagi BC chizig'i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ning (SD chiziq esa Na_2SO_4 ning) suvda eruvchanligini ko'rsatadi. 19- rasm natriy sulfatning suvda eruvchanligi chizig'i (BCD) da nima uchun uzluksizlik buzilganligini ko'rsatadi. Agar uchta faza- Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ va to'yingan eritma muvozanatda bo'lsa, sistema invariantli bo'ladi.



19- rasm. $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sistemasi fazaviy diagrammasining bir qismi.

Termik tahlil.

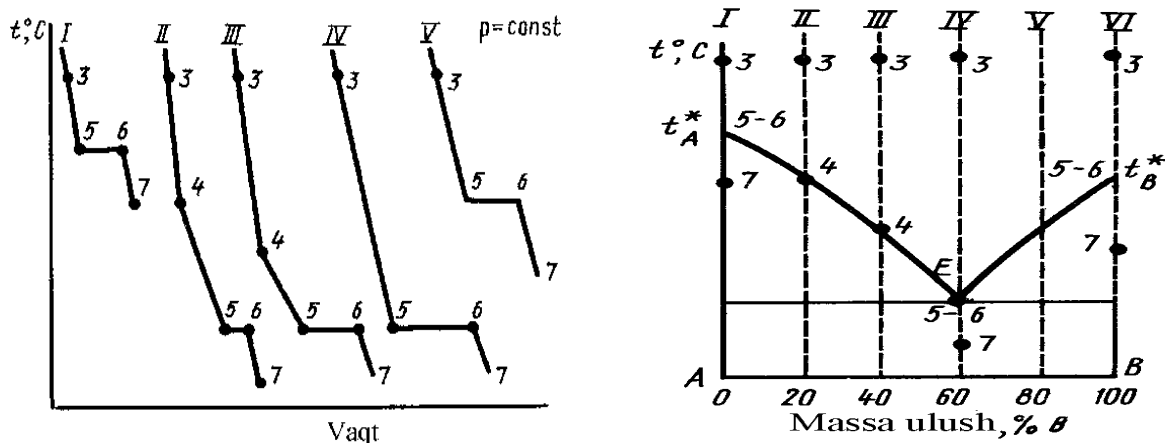
Turli sistemalarning holat diagrammalari termik tahlil usulida tuziladi. Temik tahlil usuli birinchi marta N.S.Kurnakov tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, u fizik-kimyoviy tahlil usullaridan biri bo'lib hisoblanadi.

Termik tahlil deb shunday tahlilga aytiladiki, uning yordamida haroratning vaqtga bog'liq ravishda o'zgarishi bilan sistemaning sovish jarayonida unda bo'ladigan o'zgarishlar to'g'risida xulosa chiqariladi. Toza moddalar suyuqlanmalari va turli tarkibdagi ularning aralashmalari sovish tezligini kuzatish hamda harorat-vaqt koordinatalarida sovish egri chiziqlarini chizish termik tahlilning asosini tashkil etadi.

Uzluksizlik va muvofiqlik prinsiplariga asosan sistemada yangi fazalarning paydo bo'lishi sovish egri chiziqlarida sekinlashgan tezlikda aks etadi. Holat diagrammalarini tuzish uchun sovish egri chiziqlaridan sinish nuqtalari va sekinlashgan nuqtalar harorat-tarkib diagrammasiga ko'chiriladi hamda bu nuqtalar o'zaro tutashtiriladi.

Sistema tarkibi va tabiatiga qarab sovish egri chiziqlari turli ko'rinishga ega bo'ladi.

Qattiq holatda o'zaro erimaydigan A va V komponentlardan iborat sistemaning sovish egri chiziqlarini ko'rib chiqaylik (20- rasm).



20- rasm. Holat diagrammalarini tuzish prinsipi.

Turli tarkibga ega bo'lgan sistemalar namunalarining sovish egri chiziqlari rim raqamlari I, II, III, IV, V bilan belgilangan. Barcha namunalarining massasi bir xil, tarkibi esa har xil bo'lib 3-nuqta bilan xarakterlanadi.

I va V sovish egri chiziqlaridagi 5-6 harorat to'xtashlari shundan dalolat beradiki, toza komponentlar doimiy haroratda t_A^* va t_B^* kristallanadi. Bunda $C=K-F+1=1-2+1=0$ bo'ladi.

3-5 va 6-7 qismlar tegishli ravishda toza komponentlarning suyuq va qattiq holatda ($C=1-1+1=1$) sovishiga muvofiq keladi. II va III sovish egri chiziqlari turli tarkib (20% va 40% B komponent) dagi suyuqlanmaga muvofiq keladi. 3-4 qismlar suyuqlanmaning sovishiga to'g'ri keladi ($C=2-1+1=2$). Komponentlardan biri (bizning misolda A komponent) ning kristallana boshlash harorati 4-nuqtaga to'g'ri kelib, har qaysi tarkib uchun qat'iy belgilangan. Kristallanish issiqligi ajralishi hisobiga 4-nuqtada sinish kuzatiladi. Ammo suyuqlanmaning kristallanish harorati doimiy saqlanib qolinmaydi. Chunki uning tarkibi to'xtovsiz o'zgarib turib erkinlik darajasi birga teng bo'ladi ($C=2-2+1=1$). 4-5 qismda A komponentning kristallanishi davom etadi va har qaysi haroratda muayyan tarkibdagi to'yingan eritmaga muvofiq keladi. Tarkibning bunday o'zgarishi evtektikagacha davom etadi. 5-nuqtaga muvofiq keladigan suyuqlanma har ikkala komponent bo'yicha to'yingadi (diagrammadagi E nuqta). SHu nuqtadan boshlab A va V komponentlar kristallaridan iborat evtektikaning kristallanishi boshlanadi. Sistema erkinlik darajasi nolga tushadi ($C=2-3+1=0$) va harorat aralashma to'liq qotgancha o'zgarmay turadi (5-6 qism).

Dastlabki aralashma tarkibi evtektika tarkibiga qancha yaqin bo'lsa, harorat to'xtashining vaqti shuncha cho'ziladi.

6-7 qism qattiq holatdagi ikki fazali sistemaning sovishiga muvofiq keladi ($C=2-2+1=1$).

IV egri chiziq evtektik tarkibning sovishiga muvofiq keladi. Uning uchun sinish nuqtasi (4-nuqta) ning bo'lmisligi va haroratning to'xtash vaqtining eng uzunligi xarakterli (5-6 qism). Rasmda sovish egri chiziqlariga asoslanib holat diagrammasini tuzish prinsipi keltirilgan. Harorat to'xtamlarining sinish nuqtalari holat diagrammasidagi nuqtalarga muvofiq keladi.

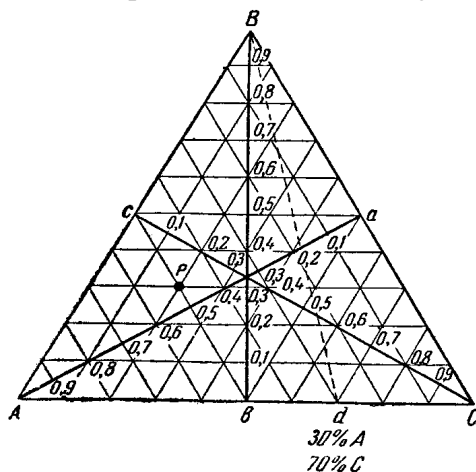
6.6. Uch komponentli sistemalar

Gibbs uchburchagi.

Uch komponentli konsentrlangan eritmaları har qaysi komponentning ulushi ifodalangan diagrammalarni qo'llash orqali qarab chiqish ancha qulay hisoblanadi. Buning uchun turli ko'rinishdagi grafiklardan foydalanish mumkin.

Ko'pincha teng tomonli uchburchakdan foydalanishadi (21-rasm).

Uchburchakning har bir uchidan to'g'ri chiziq tushiriladi (Aa, Vv, Cc to'g'ri chiziqlar). Har qaysi chiziqni o'n bo'lakka teng bo'lib, ulardan uchburchak tomonlariga parallel chiziqlar o'tkaziladi. Shu tariqa uchburchakli to'r hosil qilinadi. Bu to'r yordamida uch komponentli sistemaning istalgan tarkibini aniqlash mumkin. Buning uchun uchburchakning har bir uchi uchta toza komponent- A, V va S ga muvofiq keladi deb hisoblaymiz.

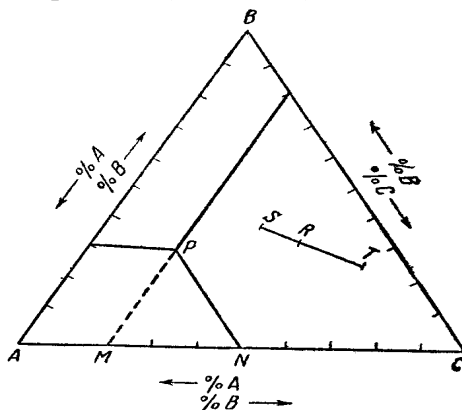


21- rasm. Gibbs uchburchagi.

Har bir tomon esa ikki komponentli sistemani bildiradi. Ikki komponentli sistemada tarkib uchburchak uchlaridagi komponentlarga muvofiq keladi. Har qaysi tomondan qarama-qarshi uchga yaqinlashish tegishli komponent miqdorining oshib borishiga proporsional bo'ladi. Demak, rasmdagi muayyan tomonga parallel o'tkazilgan to'g'ri chiziqlar uchinchi komponentning miqdorini belgilaydi. Har bir to'g'ri chiziqdan ikkinchisiga o'tganda uchinchi komponentning miqdori 10% ga oshganligini bildiradi. Tegishli baliandliklarda har bir komponentning ulushi ko'rsatilgan. Masalan, P nuqtaga komponentlarning quyidagi tarkibi muvofiq keladi: A-50%, B-30%, C-20%.

Uchburchakdagi har bir nuqta uch komponentli sistemaning muayyan tarkibini ifodalaydi. Aksincha, har bir muayyan tarkib bitta nuqtani ifodalaydi.

Komponentlarning tarkibini mol ulushlarda yoki massa va hajmiy ulushlarda ifodalash mumkin. Bundan tashqari uch komponentli sistemalarning tarkibini boshqacha usulda aniqlash mumkin. Bu usulda ham tarkib uchburchakning nuqtasi sifatida tasavvur etilib, uchburchakning bir tomonidagi uchta bo'lakka qarab komponentlarning ulushi aniqlanadi (22- rasm).



22- rasm. Komponentlarni ulushlarini aniqlash uchburchagi.

Bu uchburchakda P nuqta avvalgi uchburchakdagidek holatda turibdi. Rasmdan ko'rinib turibdiki, AM bo'lak C komponentning ulushi (20%) ni, NC bo'lak A komponentning ulushi (50%) ni va MN bo'lak B komponentning ulushi (30%) ni bildiradi. SHunday qilib, biz ayni nuqtadan uchburchakning ikki tomoniga parallel o'tkazsak, ular uchinchi tomonni kesib o'tadi. Barcha bo'laklar yig'indisi 100% ni tashkil etadi.

Yuqorida biz uch komponentli sistemalarda muayyan nuqtaga muvofiq keladigan tarkibni aniqlashning ikki usulini qarab chiqdik. Birinchi usulga Gibbs uchburchagi, ikkinchi usulga Rozebum uchburchagi deyiladi.

Uchburchakli diagrammaga xos bo'lgan ikkita umumiy qonuniyatni qayd etamiz.

1. Uchburchakning qaysidir uchidan o'tkazilgan istalgan to'g'ri chiziqlarning barcha nuqtalari ikkita boshqa komponent nisbatlari doimiyligiga muvofiq keladi. Masalan, Vv to'g'ri chiziq A va S komponentlarining bir xil miqdorini ifodalasa, Bd to'g'ri chiziq A komponentning C komponentga bo'lgan nisbati 3:7 ekanligini ko'rsatadi.

Elka qoidasi.

Uchburchakli diagrammalarda elka qoidasining qo'llanilishi xuddi ikki komponentli sistemalardagiga o'xshash. Masalan ikki faza S va T nuqtalarga muvofiq keluvchi tarkibga ega bo'lsin. U holda bu fazalardan tashkil topgan sistemaning tarkibi har qaysi komponentning nisbiy miqdoriga qarab S va T ni tutushtiruvchi to'g'ri chiziqlarning turli nuqtalariga muvofiq keladi. Agar fazalar bir xil miqdorda olinsa, unda nuqta to'g'ri chiziqlarning o'rtasida bo'ladi. Mabodo S bilan ifodalangan faza nisbatan ko'proq olinsa, nuqta tegishli ravishda unga tomon siljiydi.

Aksincha, S va T fazalar qanday miqdoriy nisbatda R nuqtada bo'lishini aniqlash kerak bo'lsa, bu fazalarning miqdori R nuqtadan S va T nuqtalargacha bo'lgan masofaga teskari proporsional bo'ladi.

Uch komponentli suyuq sistemadagi izotermik muvozanat.

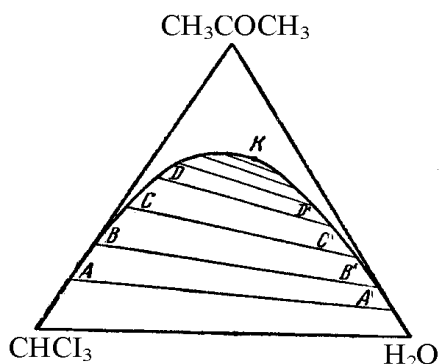
Konsentrlangan eritmalar taqsimlanish koeffisienti doimiy bo'lib qolmaydi. Sistemaga muayyan miqdorda uchinchi komponentning kiritilishi dastlabki ikki komponentning o'zaro eruvchanligini o'zgartiradi. Bu muvozanatdagi suyuq qatlamlarning tarkiblari orasidagi nisbatni murakkablashtiradi va gomogen yoki aksincha, uch qatlamli geterogen sistemani hosil qilishi mumkin.

Agar muayyan haroratda qandaydir tarkibdagi uchlamchi suyuq sistema ikki (yoki uch) qatlama ajralsa, unda ular orasidagi muvozanat xuddi ikki komponentli sistemalardagidek bo'ladi va har qaysi komponentning to'yingan parsial bug' bosimi har ikkala faza ustida bir xil bo'lishi bilan xarakterlanadi.

23- rasmda ifodalangan sistemalar eng ko'p tarqalgan. Bunday sistemalarda komponentlardan biri (bizning misolda aseton) qolgan ikki komponent bilan (misolimizda suv va xloroform) cheksiz aralashadi. Aseton ikki qatlamli suv-xloroform sistemasiga qo'shilganda ularning o'zaro eruvchanligi oshib to bir jinsli sistema hosil bo'lguncha davom etishi mumkin. Bunda muvozanatdagi qatlamlarning tarkibi bir-biriga ancha yaqinlashadi va K nuqta gomogen sistema hosil bo'lganligini bildiradi. Odatda K nuqtani kritik nuqta deb ataladi.

AA', BB', CC' to'g'ri chiziqlar muvozanatda turgan ikki qatlamni tutashtiradi.

Ikki komponentli sistemalardagi singari bu chiziqlarni bog'lovchi chiziqlar (yoki konnodlar) deyiladi.



23- rasm. Uch komponentli sistemalardagi muvozanat.

Agar aseton xloroform va suvda teng miqdorda taqsimlanganida edi, bu chiziqlar uchburchak asosiga parallel joylashgan bo'lar edi. Ammo muvozanat paytida asetonning xloroform qatlamidagi konsentrasiyasi suv qatlamidagiga nisbatan yuqori bo'lganligi uchun bog'lovchi chiziqlar sistemada qiyshiq joylashadi.

VII. BOB. ERITMALAR

7.1. Eritmalar haqida umumiy tushunchalar

Ikki yoki undan ortiq komponentlardan tashkil topgan hamda tarkibi eruvchanlik chegarasigacha o'zgarishi mumkin bo'lgan barqaror termodinamik sistemalarga **eritmalar** deyiladi.

Eritmalar gaz, suyuq va qattiq holatda bo'ladi. Gaz eritmalar - bu gazlarning aralashmasi.

Suyuq eritmalar - suyuqliklar aralashmasi yoki gaz va qattiq moddalarning suyuqliklardagi eritmasi.

Qattiq eritmalar - suyuqliklarni sovutish orqali olinadigan qattiq fazalardir.

Amalyotda aksariyat hollarda suyuq eritmalar keng foydalaniladi. Shuning uchun quyida faqat suyuq eritmalar xossalari haqida fikr yuritamiz.

Termodinamik nuqtai nazardan eritmani tashkil etuvchilar bir xil bo'lsada, odatda eritmada erituvchi va erigan modda farqlanadi. Eritmadagi miqdori ko'p bo'lgan modda - erituvchi deb ataladi. Bundan keyin erituvchining parametri A indeksi, erigan moddalarniki esa B, C va hokazo bilan belgilaymiz. Suyuq eritmalar hosil qilish uchun erituvchi sifatida suv yoki turli organik erituvchilar: spirtlar, ketonlar uglevodorodlar, efirlar, kislotalardan foydalaniladi. Ideal va real eritmalar tarkibi va konsentratsiyasi ularning muhim xususiyatlaridan biri hisoblanadi.

Eritmalar konsentratsiyasi quyidagi usullarda ifodalanadi:

1. Molyar ulush(χ_i) - ayni sistemada erigan modda mol miqdori (n_i) ning sistemadagi jami mollar (Σn_i) soniga bo'lgan nisbati hisoblanadi.

$$\chi_i = n_i / \Sigma n_i; \quad \chi_i (\%) = n_i \cdot 100 / \Sigma n_i$$

2. Hajmiy ulush(φ_i) - sistemadagi komponent hajmining (V_i) sistema umumiy hajmiga (V) bo'lgan nisbatiga teng:

$$\varphi_i = V_i / V; \quad \varphi_i (\%) = V_i \cdot 100 / V$$

3. Massa ulush (ω_i) - komponent massasi (m_i) ning sistema umumiy massasi (Σm_i) ga bo'lgan nisbatiga teng:

$$\omega_i = m_i / \Sigma m_i; \quad \omega_i (\%) = m_i \cdot 100 / \Sigma m_i$$

4. B komponentning molyar konsentratsiyasi (C_B) - sistemadagi B modda miqdori (n) ning shu sistema hajmiga bo'lgan nisbatiga teng:

$$C_M = n / V = m / M \cdot V$$

5. B komponentning molyal konsentratsiyasi (m_B) - sistemadagi B modda miqdorining erituvchi massasiga bo'lgan nisbatiga teng:

$$m_B = n / m_E$$

6. B komponentning normal konsentratsiyasi (S_n) - sistemadagi B modda ekvivalentining (E_B) sistema hajmiga bo'lgan nisbatiga teng:

$$C_n = E / V$$

2. Eritmalar tabiati va erish mexanizmi to'g'risida hozirgi zamon tasavvurlar.

Suyuq eritmalar tabiati va xossalari jihatdan turli tuman bo'ladi. Shuning uchun turli eritmalarning holatini ifodalaydigan yagona miqdoriy nazariya yaratish qiyin. Fanning rivojlanishi davomida eritmalar tabiati to'g'risida ikki xil nuqtai nazardan fikr bildirilgan:

1. Fizikaviy nazariya
2. Kimyoviy nazariya

Fizikaviy nazariyalarni S. Arrenius, V. Ostvald, Ya. Vant-Goff tomonlaridan ilgari surilgan. Unga ko'ra erish jarayoni erigan modda zarrachalarining erituvchining butun hajmiga teng tarqalishidan iborat. Erituvchi indifferent sifatida qaraladi.

Kimyoviy nazariyani D. I. Mendeleyev, I. A. Kablukov, N. S. Kurnakov tomonidan bayon etilgan. Kimyoviy nazariyaga ko'ra eritmalar erituvchi, erigan modda va ularning o'zaro ta'siri tufayli vujudga kelgan beqaror kimyoviy birikma zarrachalaridan tashkil topgan. Ergan modda va erituvchi zarrachalari orasida vodorod bog'lanish yoki elektrostatik ta'sir kuchlari bo'lishi mumkin.

Eritmalar to'g'risidagi hozirgi zamon nazariyasi fizikaviy va kimyoviy nazariyalarni birlashtirgan holda erish jarayonini turli qutbga ega bo'lgan zarrachalarning o'zaro ta'siri deb qaraydi.

Erituvchi va erigan modda qutbli hamda qutbsiz bo'lishi mumkin. Kislotalar, efirlar, ketonlar, spirtlar va boshqalar qutbli erituvchilar bo'lib hisoblanadi. Molekulalarning qutbliligi miqdoriy jihatdan dipol momenti bilan xarakterlanadi. Suvning dipol momenti eng katta ($\mu=0,610 \cdot 10^{-29}\text{m}$) bo'lganligidan u turli qutbli birikmalarning yaxshi erituvchisi hisoblanadi. Qutbsiz moddalarning qutbli erituvchilarda qiyin erishi, aksincha, qutbsiz erituvchilar (C_6H_6 , CS_2 , CCl_4) da yaxshi erishi aniqlangan.

Qattiq moddalarning suyuqliklarda erish mexanizmi quyidagi uch bosqichda tasavvur etish mumkin:

1. Erituvchi qutbli molekulalarning erigan modda zarrachalari atrofiga ion-dipol bog'lar hosil qilishi bilan boradigan orientatsiyasi;
2. Eriyotgan moddadagi bog'larning uzulishi ya'ni, kristall panjaraning buzulishi;
3. Ionlarning eritmada solvatlanishi;

Erishning birinchi va ikkinchi bosqichlarida energiya sarf bo'lsa, uchinchi bosqichda energiya ajralib chiqadi. Bu bosqichlardagi energiyalar qiymatlarining nisbati jarayonning umumiy issiqligini belgilaydi. Erish jarayoni ekzotermik ham, endotermik ham bo'lishi mumkin.

3. Eritmalar hosil bo'lishining termodinamik va molekulyar - kinetik shartlari.

Komponentlardan eritma hosil bo'lishi tashqi ikki omil (P,T) ta'sirida ochiq sistemada o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayondir. Bu jarayon Gibbs energiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Eritma hosil bo'lishida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

Bu yerda χ_A va χ_B A va B moddalarning molyar ulushi hisoblanadi. Ular birdan kichik bo'lganligi uchun $\ln \chi_A$ va $\ln \chi_B$ va ΔG_{mix} kattaliklari ham manfiy bo'ladi. ΔG_{mix} ning manfiy ishorasi eritma hosil bo'lish jarayoninig o'z-o'zidan sodir bo'lishini ko'rsatadi.

Misol. 25°C da 1 mol benzol va 2 mol toluol aralashtirilganda izobarik potensial (ΔG_{mix})ning o'zgarishini hisoblang.

Yechish. Har qaysi komponentning molyar ulushini hisoblaymiz:

$$\chi_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1\text{mol}/1\text{mol}+2\text{mol}=1/3$$

$$\chi_{\text{C}_7\text{H}_8} = 2\text{mol}/1\text{mol}+2\text{mol}=2/3$$

Tenglamaga muvofiq:

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT(\chi_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot \ln \chi_{\text{C}_6\text{H}_6} + \chi_{\text{C}_7\text{H}_8} \cdot \ln$$

$$\chi_{\text{C}_7\text{H}_8} = 3\text{mol} \cdot 8,314 \text{ joul/k} \cdot \text{mol} \cdot 298\text{k}(1/3 \ln 1/3 + 2/3 \ln 2/3) = -4,72 \text{ kJoul}$$

Ideal eritma hosil bo'lishida entropiyaning o'zgarishi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\Delta S = -RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_A)$$

$\ln X$ ning ishorasi manfiy bo'lganligi uchun ΔS aralashmaning ishorasi musbat bo'ladi. Ya'ni, eritma hosil bo'lishida tartibsizlik oshishi kuzatiladi.

Shunday qilib, Gibbs energiyasining kamayishi va entropiyaning oshishi eritmalar hosil bo'lishining termodinamik shartlari bo'lib hisoblanadi.

Eritma hosil bo'lishining molekulyar-kinetik shartini erigan modda zarrachalarining eritmadagi diffuziyasi, erituvchinig strukturasi o'zgarishi va molekulalararo o'zaro ta'sirlar belgilaydi. Diffuziya jarayoni eritma hajmining turli qismlarida moddalar konsentratsiyasining turlicha bo'lishi oqibatida sodir bo'ladi. Modda konsentratsiyasi eritmaning butun hajmiga teng taqsimlangunga qadar diffuziya jarayoni davom etadi. O'z-o'zidan boradigan erish jarayoni to'yingan eritma hosil bo'lguncha davom etadi. To'yingan eritmada muvozanat qaror topadi. Unda eriydigan individual moddaning kimyoviy potentsiali uning eritmadagi kimyoviy potentsialiga teng bo'ladi. Molekulyar-kinetik nuqtai nazardan qattiq modda sirtidan zarrachalarning uzilib eritmaga o'tish tezligi eritmada qattiq modda sirtiga zarrachalarning cho'kish tezligiga tenglashgan paytda to'yingan eritma hosil bo'ladi. Har qanday suyuq eritma hosil bo'lishida erituvchining strukturasi o'zgaradi va zarrachalarning joylashish o'rni o'zgargan yangi struktura hosil bo'ladi. Shu tufayli molekulalararo o'zaro ta'sir ham o'zgaradi

Eritmalar to'g'risidagi nazariyaning asosiy vazifasi eritma xossasining tarkib va komponentlar xossasiga miqdoriy bog'liqlikni aniqlashdan iborat. Bunday

bog'liqlikni ko'rsatadigan muhim tenglamalardan biri Gibbs-Dyugem tenglamasi hisoblanadi.

4. *Parsial molyar kattaliklar. Gibbs-Dyugem va Gibbs-Margulis tenglamalari.*

Boshqa sistemalar singari eritmalarning ham xossalari intensiv va ekstensiv xossalarga bo'linadi. Agar eritmaning barcha komponentlari massasi o'zgarmas harorat va bosimda n marta oshirilsa, u holda eritmaning intensiv xossalari (konsentratsiya, zichlik, qovushqoqlik) o'zgarmaydi. Ekstensiv xossalari (hajm, issiqlik sig'mi, ichki energiya, entalpiya) esa n marta oshadi. Agar sistema bir component, ya'ni individual moddadan iborat bo'lsa, uning holati ekstensiv xossalarning molyar kattaliklari bilan xarakterlanadi. Agar sistema ikki yoki undan ortiq komponentlardan iborat bo'lsa u holda har bir komponentning molyar ekstensiv xossalari barcha komponentlar massasiga, ya'ni eritma tarkibiga bo'liq bo'ladi. Shuning uchun ko'p komponentli sistemalarning holatini xarakterlashda parsial molyar kattaliklardan foydalaniladi. Uning mohiyatini quyidagicha ifodalash mumkin: aytaylik, eritma n_1, n_2, n_3 mol alohida komponentlardan tashkil topgan bo'lsin. Agar bunday eritmaga o'zgarmas bosim va o'zgarmas haroratda birinchi komponentdan 1 mol qo'shilsa ekstensiv xossa quyidagicha o'zgaradi:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i-1}} = \bar{Z}_i$$

$\bar{Z}_i$ - parsial molyar kattalik.

$\bar{Z}_i = G, H, A, U, V$ va hokazolar n_{i-1} bir komponentdan tashqari barcha komponentlar mollar soni doimiy ekanligini anglatadi.

Juda katta miqdordagi eritmaga komponentlarning biridan 1 mol qo'shilgan holatni o'zgarmas tarkib deb hisoblash mumkin.

Ko'rinib turibdiki, i komponentning parsial molyar kattaligi - bu sistemaga i komponentdan 1 mol qo'shilganda sistemaning ekstensiv xossalari o'zgarishidir.

i komponentning parsial molyar kattaliklari quyidagilar misol bo'ladi:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i-1}} = \bar{G}_i, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i-1}} = \bar{H}_i, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i-1}} = \bar{V}_i$$

Aytaylik juda katta massadagi sistemaga cheksiz kichik miqdorda har bir komponentdan dn_1, dn_2, dn_3 miqdorda qo'shsak, bunda ekstensiv xossalarning parsial molyar kattaliklari (masalan, $\bar{G}_i$) o'zgarmasin, ammo sistemaning umumiy xossasi o'zgarishga uchrasin. U holda:

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots \text{ bo'ladi.}$$

Tenglamani $n = 0$ dan $n = n_i$ gacha integrallasak Gibbs-Dyugem tenglamasiga ega bo'lamiz:

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \bar{G}_3 n_3 + \dots \quad \text{yoki}$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \dots$$

Gibbs yoki Gelmgols (G yoki A) erkin energiyaning parsial molyar qiymatlari bir vaqtning o'zida kimyoviy potentsia ham bo'ladi. Shuni alohida qayd etib o'tish lozimki, parsial molyar kattalik sistemaning xossasini emas, balki o'zgarmas harorat, bosim va tarkibda unga 1 mol modda qo'shilishi natijasida uning xossasi o'zgarishidir.

Gibbs-Dyugem tenglamasi eritmaning butun ekstensiv xossasi har qaysi komponent parsial molyar kattaliklarinig mollar soniga ko'paytmalari yig'indisidan iborat ekanligini ko'rsatadi.

Laboratoriyalarda, dorixonalarda xodimlar eritma tayyorlash jarayonida parsial molyar hajmdan foydalanishlariga to'g'ri keladi. Buning uchun Gibbs-Dyugem tenglamasidan kelib chiqadigan xulosani inobatga olish kerak. Aytaylik juda katta hajmdagi suvga yana 1 mol suv qo'shilsa umumiy hajm 18 sm^3 ga oshadi. Endi 1 mol suvni katta hajmdagi toza etanolga qo'shsak umumiy hajm 14 sm^3 ga oshadi. Bu suvning etanoldagi parsial molyar hajmi bo'lib hisoblanadi. Suvning molyar va parsial hajmlari orasida vujudga kelgan (4 sm^3) farq turli strukturaga ega bo'lgan eritmalar hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi.

Misol. 100 sm^3 dori tayyorlash uchun provizor 30 sm^3 etanolli ekstratga 70 sm^3 suv qo'shdi. U dorini to'g'ri tayyorladimi? Qanday tayyorlash kerak edi?

Javob. Noto'g'ri tayyorlagan. Aralashmaning umumiy hajmini topish uchun molyar tarkib va aralashmadagi parsial molyar hajmlarni bilish kerak. Gibbs-Dyugem tenglamasiga ko'ra:

$$100 \text{ ml} = n_{\text{etanoli ekstrakt}} \cdot \bar{V}_{\text{etanoli ekstrakt}} + n_{\text{suv}} \cdot \bar{V}_{\text{suv}}$$

Ma'lumotnomalar jadvalidan $\bar{V}_{\text{et.eks}}$ va $\bar{V}_{\text{suv}}$ ning qiymatlarini hisoblaymiz:

$$\bar{V}_{\text{etanoli ekstrakti}} = 52,6 \text{ sm}^3 / \text{mol} \quad \bar{V}_{\text{suv}} = 18 \text{ sm}^3 / \text{mol}$$

Hisoblaymiz:

$$n_{\text{suv}} = 70 \text{ sm}^3 \cdot 1 \text{ g/sm}^3 / 18 \text{ g/mol} = 3,89 \text{ mol}$$

$$n_{\text{etanol ekstrakti}} = 30 \text{ sm}^3 \cdot 0,785 \text{ g/sm}^3 / 46,1 \text{ g/mol} = 0,51 \text{ mol}$$

$$V = 3,89 \text{ mol} \cdot 18 \text{ sm}^3 / \text{mol} + 0,51 \text{ mol} \cdot 52,6 \text{ sm}^3 / \text{mol} = 96,8 \text{ sm}^3$$

Shunday qilib provizor 100 sm^3 o'rniga $96,8 \text{ sm}^3$ dori tayyorlaydi. Dori tarkibida komponentlarning ulushi o'zgarmaydi. Ammo $n_{\text{etanol ekstrakti}}$ va n_{suv} larning qiymatlari boshqacha bo'lishi kerak. Hisoblab chiqilsa 100 sm^3 dori tayyorlash uchun $71,4 \text{ sm}^3$ suv va $31,8 \text{ sm}^3$ ekstrakt olish kerak.

7.2. Ma'ruza. Ideal va real eritmalar. Ideal eritmalar qonunlari *Osmos va osmotik bosim. Vand-Goff qonuni.*

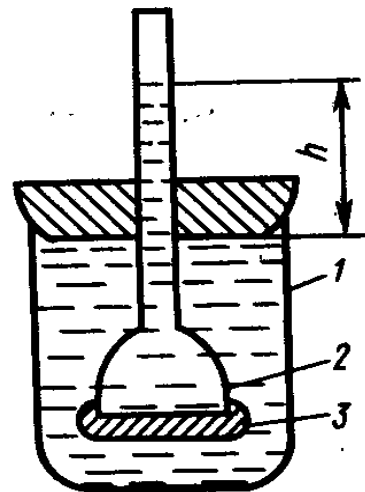
Bir xil va har xil molekular orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari teng bo'lgan komponentlardan tashkil topgan eritmalar ideal eritmalar deyiladi. Masalan: A va B komponentlardan iborat eritmada A-A, B-B, va A-B molekular orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari teng bo'ladi. Ideal eritmalar alohida komponentlarning xossalari ularning toza moddada individual xossalaridan farq qilmaydi. Shuning uchun ideal eritmalar tabiati ancha oddiy. Ularning xossalarini Vant - Goff va Raul qonunlari orqali ifodalash mumkin.

Oldingi mavzuda ta'kidlanganidek, erigan modda zarrachalarining eritmada diffuziyasi eritma hosil bo'lishining molekulyar-kinetik shartlaridan biri bo'lib hisoblanadi. Osmos hodisasi diffuziya jarayoni bilan bog'liq.

Agar idish erituvchi molekularini o'tkazib, erigan modda molekularini o'tkazmaydigan yarim o'tkazgich membrana bilan ikkiga ajratilib, uning bir qismiga eritma, ikkinchi qismiga toza erituvchi yoki konsentratsiyasi pastroq eritma quyilsa unda erituvchi konsentratsiyasi past bo'lgan bo'lmadan konsentratsiyasi yuqori bo'lgan bo'lmaga o'ta boshlaydi.

Erituvchi molekularinig konsentratsiyasi past bo'lgan eritmada konsentratsiyasi yuqori bo'lgan eritmaga yarim o'tkazgich membrana orqali bir tomonlama diffuziyasiga **osmos** deyiladi.

Osmos jarayonini o'rganish uchun rasmda tasvirlangan asbobdan foydalaniladi. Tashqi idish (1) toza suv bilan to'ldiriladi. Ichki idishga (2) esa biror bir modda eritmasi quyiladi. Ichki idishning tubiga yarim o'tkazgich membrana mahkamlanadi. Yarim o'tkazgich membrana sifatida sellofan, viskoza, hayvon pufagi hamda yuqori molekulyar moddalardan tayyorlangan turli plyonkalardan foydalanish mumkin.



Erituvchi molekulari membrana orqali har ikkala tomonga o'tishi mumkin. Ammo tashqi idishdan ichki idishga o'tishi ko'proq kuzatiladi. Shuning uchun ichki idishdagi suyuqlik sathi asta-sekin ko'tariladi. Natijada ichki idishdagi eritmada gidrostatik bosimning oshishi hamda suv molekularining ichki idishdan tashqi idishga o'tish tezligining oshishiga sababchi bo'ladi. Nihoyat eritma ustunining muayyan balandligi (h) da suv molekularining har ikkala tomonga o'tish tezliklari tenglashadi hamda suyuqlik sathining ko'tarilishi to'xtaydi.

Osmos jarayoniga ta'sir etib eritma sathini toza erituvchi sathigacha pasaytirish uchun sarflanadigan kuchga **osmotik bosim** deyiladi

Osmotik bosim membrana va moddalar tabiatiga bog'liq bo'lmasdan faqat eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Masalan: $T=293$ K dagi 6% li shakar eritmasining osmotik bosimi $4.36 \cdot 10^2$ kPa bo'lsa, dengiz suviniki $2.83 \cdot 10^3$ kPa ga teng. Hayvon hujayralarida osmotik bosim 300 kPa gacha bo'ladi. Osmos hodisasi odam, o'simlik va hayvonlarning hayot faoliyatida juda katta ahamiyatga ega. Hujayralarga oziq moddalar va dori vositalarning yetkazilishi, shuningdek, hujayralarda moddalar almashinuvi, mahsulotlarning chiqarilishi osmos bilan bog'liq. Ko'pgina dori vositalarining ta'siri ichakda tuzlar konsentratsiyasining oshishi va organizmdan ichakka suvning oqib kelishiga asoslangan. Yaralarni yuvish uchun esa NaCl ning 0,9% li izotonik eritmasidan foydalaniladi. Chunki bu eritmaning osmotik bosimi hujayra suyuqliklarining osmotik bosimiga teng bo'lganligi uchun yaralarni yuvishda hujayralar jarohatlanmaydi.

Osmos hodisasini 1748 yilda Nolle bayon qilgan. 1877 yilda esa botanik olim Pfeffer birinchi bo'lib osmotik bosimni o'lchagan. Pfefferning shakar eritmaları osmotik bosimini o'lchash natijalarini tahlil qilgan Vant-Goff (1887) shu xulosaga keldiki, juda suyultirilgan eritmalarda erigan modda xuddi shunday sharoitda o'zini gaz holatdagidiki tutadi. Bundan suyultirilgan eritmalar uchun ideal gazlar holat tenglamasini qo'llash mumkin. Eritmalar uchun ushbu tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\pi V = nRT$$

Bu yerda π - osmotik bosim, Pa; V - eritma hajmi; n - erigan moddaning mollar soni

$n/V = c$ ekanligini inobatga olib tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\pi = cRT$$

bunda C - erigan modda konsentratsiyasi, mol/l.

Tenglamadan ko'rinadiki, osmotik bosim konsentratsiyaga to'g'ri chiziqli bog'liqlikni namoyon etadi.

2.Raul qonuni.

Uchuvchan bo'lmagan moddalar eritmalarining to'yingan bug' bosimlarini tahlil etish jarayonida F.M.Raul (1848 yil) muhim qonuniyatni aniqladi:

i komponentning eritma ustidagi to'yingan parsial bug' bosimi (P_i) shu komponentning toza holdagi to'yingan bug' bosimi (P_i^*) bilan uning eritmadagi molyar ulushi ko'paytmasiga teng:

$$P_i = P_i^* \cdot \chi_i$$

Tenglama Raul qonuni deb yuritiladi.

Raul qonunini quyidagicha izohlash mumkin. Aytaylik, muayyan haroratda suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi P_i^* bo'lsin. Unga B modda eritilganda xuddi shu haroratda bug' bosimi pasayadi va P_i ga teng bo'ladi. Bug' bosimning pasayishi A suyuqlikning molyar ulushi 1 dan χ_i ga kamayishi bilan bog'liq. A ning molyar ulushi kamayishi bilan bug'ga aylanadigan molekulalar soni ham

kamayadi. Molekulalarning o'zaro ta'sir kuchlari (F_{A-A} , F_{B-B} , F_{A-B}) teng bo'lganligi tufayli bug'ga aylanadigan molekulalar soni A moddaning molyar ulushiga proporsional ravishda kamayadi.

Agar ideal eritma ikkita uchuvchan komponentdan iborat bo'lsa, u holda Raul qonuni erituvchi uchun ham, erigan modda uchun ham ta'luqli bo'ladi. Agar bug' ideal gaz xossalarini namoyon qilsa, u holda:

$$P_A = P_A^* \cdot \chi_A; \quad P_B = P_B^* \cdot \chi_B$$

Tenglamalardan ko'rinadiki, ideal eritma ustidagi har qaysi komponentning to'yingan bug' bosimi unig eritmadagi molyar ulushining chiziqli funksiyasi bo'ladi. Ideal eritma ustidagi umumiy bug' bosimi alohida komponentlar parsial bosimlari yig'indisiga teng bo'ladi. Dalton qonuniga binoan binar eritma uchun

$$P = P_A + P_B$$

bo'ladi. Unga yuqoridagi tenglamani tadbiq etsak quyidagiga ega bo'lamiz;

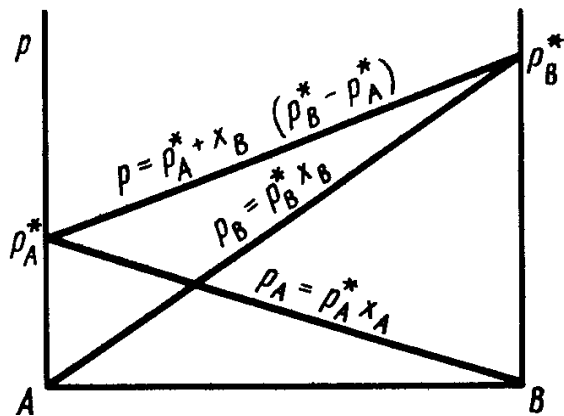
$$P = P_A^* \cdot \chi_A + P_B^* \cdot \chi_B.$$

$\chi_A + \chi_B = 1$ ekanligini inobatga olsak,

$$P = P_A^* (1 - \chi_B) + P_B^* \cdot \chi_B \quad \text{yoki} \quad P = P_A^* + \chi_B (P_B^* - P_A^*)$$

Doimiy haroratdagi ideal eritma ustidagi bug' bosimi eritma konsentratsiyasining chiziqli funksiyasi bo'lib hisoblanadi.

Umumiy bug' bosimi hamda alohida komponentlarning parsial bosimlarining ideal eritma tarkibiga bog'liqligi quyidagi rasmda keltirilgan;



Rasm. Umumiy bug' bosimi hamda alohida komponentlarning parsial bosimlarining ideal eritma tarkibiga bog'liqligi.

Genri qonuni.

Juda suyultirilgan eritmalar uchun Raul qonuni o'rnida Genri qonuni qo'llaniladi. Erigan moddaning molyar ulushi $\chi_B < 0,005$ bo'lgan eritmalar juda suyultirilgan eritmalar deyiladi. Demak, erituvchining molyar ulushi χ_A birga yaqin bo'ladi. Shu tufayli eritmada erituvchi molekulalarini ushlab turuvchi kuchlar toza erituvchidagi shunday kuchlardan uncha farq qilmaydi. Bunday holatda Raul qonuni faqat erituvchi uchun qo'llaniladi.;

$$P_A = P_A^* \cdot \chi_A$$

Erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi toza erituvchi ustidagi to'yingan bug' bosimi bilan erituvchining eritmadagi molyar ulushi ko'paytmasiga teng. Ammo juda suyultirilgan eritmalarda erigan modda Raul qonuniga va ideal eritmalarning boshqa qonunlariga bo'ysunmaydi. Erigan moddaning Raul qonuniga bo'ysunmasligi shu bilan izohlanadiki, to'yingan bug' bosimining konsentratsiyaga bog'liqlik to'g'ri chizig'i Raul qonuniga mos kelmaydi. Erigan modda to'yingan bug' bosimi Genri qonuniga itoat qiladi:

$$P_B = K_B \cdot \chi_B$$

bunda χ_B - erigan moddaning molyar ulushi ; K_B - Genri konstantasi, uning o'lchovi bosim bilan ifodalanadi.

Erigan moddaning parsial bug' bosimi uning molyar ulushiga proporsional bo'ladi.

Ideal eritmalarda $K_B = P_B^*$ bo'lib, Genri qonuni Raul qonuniga o'tadi. Suyultirilgan eritmalarda esa u tajriba yo'li bilan aniqlanadi.

Genri konstantasini P_B/χ_B ning χ_B ga bog'liqlik grafigini tuzib va uni $\chi_B=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi. Bunday grafik quyidagi rasmda keltirilgan.

Rasm 122 bet Olbeti

Genri konstantasidan foydalanib gazlarning suyuqliklarda eruvchanligini ifodalash mumkin.

Ba'zi bir gazlarning 25°C dagi eruvchanlik qiymatlari quyidagi jadvalda keltirilgan. Qiyin eriydigan juda ko'p gazlar uchun Genri qonuni 97 – 99 % aniqlikda mos keladi.

jadval

25°C da gazlar uchun Genri* konstantasi

t/r	Gaz	Erituvchi	
		Suv	Benzol
1	H ₂	5,34*10 ⁷	2,75*10 ⁶
2	N ₂	6,51*10 ⁷	1,79*10 ⁶
3	O ₂	3,30*10 ⁷	-
4	CO	4,34*10 ⁷	1,22*10 ⁶
5	CO ₂	1,25*10 ⁶	8,57*10 ⁴
6	CH ₄	31,4*10 ⁶	4,27*10 ⁵
7	C ₂ H ₂	1,01*10 ⁶	-
8	C ₂ H ₄	8,67*10 ⁶	-
9	C ₂ H ₆	23,0*10 ⁶	-

* $K_B = P_B/\chi_B$ gazning parsial bosimi mm. s.u. da, konsentratsiya esa molyar ulushda berilgan.

Qoidaga ko'ra gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi harorat oshishi bilan kamayadi. Chunki erish jarayonida issiqlik ajralib chiqadi. Ammo ko'p sonli

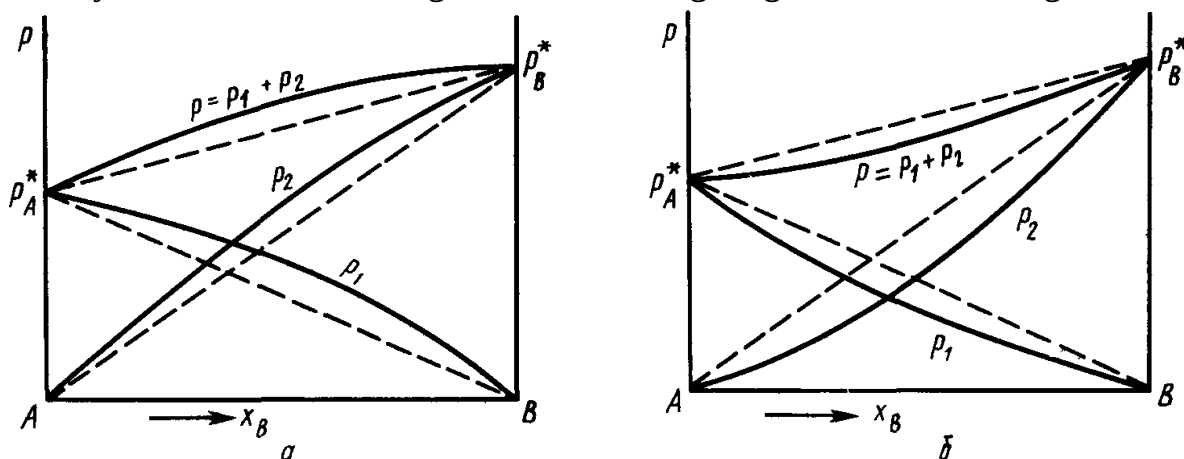
istisnolar ham mavjud. Masalan: suyuq ammiak, kumush suyuqlanmasi, ko'pgina organik erituvchilar bu qoidadan mustasno.

Suvga boshqa eriydigan moddalar, jumladan ektrolitlar qo'shilganda gazlarning eruvchanligi pasayadi.

Real eritmalar. Ideal va real eritmalaridagi komponentning kimyoviy potentsiali.

A va B komponentlardan tashkil topgan hamda bir xil va har xil molekulalar orasidagi ta'sir kuchlari ($A-A \neq B-B \neq A-B$) teng bo'lmagan eritmalar real eritmalar deyiladi.

Real eritmalar ideal eritmalarining qonunlariga bo'ysunmaydi. Ideal eritmalar qonunlaridan ijobiy yoki salbiy (musbat yoki manfiy) chekinish sodir bo'ladi. Agar real eritma ustidagi bug' bosimi xuddi shunday tarkibli ideal eritma ustidagi bug' bosimidan katta bo'lsa Raul qonunidan ijobiy (musbat) chekinish, past bo'lsa salbiy (manfiy) chekinish bo'ladi. Quyidagi rasmda Raul qonunidan manfiy va musbat chekinadigan sistemalarning diagrammalari keltirilgan.



Rasm. Raul qonunidan manfiy va musbat chekinadigan sistemalarning diagrammalari.

Chekinish ishorasi va kattaligi erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'ladi. Har xil molekulalarning (A-B) orasidagi o'zaro ta'sir energiyasi bir xil molekulalar (A-A, B-B) orasidagi energiyadan kichik bo'lsa ijobiy (musbat) chekinish sodir bo'ladi. Bunda eritmadagi molekulalar orasidagi ta'sir kuchlari kichik bo'lganligi uchun ular osonlik bilan bug'ga aylanadi. Har xil molekulalar orasidagi energiya bir xil molekulalar orasidagi energiyadan katta bo'lgan paytda esa manfiy (salbiy) chekinish sodir bo'ladi.

Ideal eritmalaridagidek real eritmalarining hosil bo'lishida ham ΔG_{mix} kamayadi, ΔS_{mix} esa oshadi. Ammo ΔG va ΔS ning P va T ga bog'liqligi ideal eritmalaridagiga nisbatan murakkabroq bo'ladi. Real eritmalarining hosil bo'lishi issiqlik yutilishi yoki ajralishi, hajm va issiqlik sig'imining o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Shuning uchun real eritmalarida $\Delta G \neq 0$, $\Delta S \neq 0$ bo'ladi. Ideal va real

eritmalarida aralashish funksiyalari orasidagi **farqqa ortiqcha funksiyalar** deyiladi. Ideal eritmalarida erituvchi ham, erigan modda ham Raul qonuniga bo'ysunadi va shunday eritmalar uchun barcha konsentratsiyalarda kimyoviy potensial tenglamasini qo'llash mumkin.

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \chi_A; \quad \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \chi_B$$

Bunda χ_A va χ_B - erituvchi va erigan moddaning molyar ulushlari; μ_A° va μ_B° – erituvchi va erigan moddaning individual holatdagi standart kimyoviy potentsiali. Real eritmalarida esa u quyidagi shaklda ifodalanadi:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A/P_A^\circ = \mu_A^\circ + RT \ln a_A = \mu_A^\circ + RT \ln \chi_A + RT \ln v_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln P_B/P_B^\circ = \mu_B^\circ + RT \ln a_B = \mu_B^\circ + RT \ln \chi_B + RT \ln v_B$$

bunda P_A° va P_B° A va B moddalar ustidagi to'yingan bug' bosimi; P_A va P_B A va B moddalarning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi; a_A va a_B A va B moddalar aktivliklari; v_A va v_B – aktivlik koeffitsientlari. ($\chi_A \rightarrow 0$, $v_A \rightarrow 1$; $\chi_A \rightarrow a_A$, $\chi_B \rightarrow 0$; $v_B \rightarrow 0$, $\chi_B \rightarrow a_B$).

Erituvchi uchun standart holat sifatida odatda toza erituvchining holati, ya'ni $\chi_A = a_A = 1$ holat nazarda tutiladi. Eritan moddaning standart holati esa uning cheksiz suyultirilgan eritmada holati inobatga olinadi. Bunday holatda ham $\chi_B = a_B = 1$ bo'ladi. Shunday qilib, erituvchi va erigan moddaning standart holatlari ularning aktivliklari mos keladigan cheksiz suyultirilgan eritmada holati bo'ladi. $a_A = 1$, $a_B = 1$ bo'lganda $\mu_A = \mu_A^\circ$, $\mu_B = \mu_B^\circ$ bo'ladi. Agar konsentratsiya molyallik orqali ifodalansa, unda:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln m_A + RT \ln v_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln m_B + RT \ln v_B$$

Bu tenglamalar shuni bildiradiki, ideallikdan chekinishlarning barchasi $RT \ln v_A$ va $RT \ln v_B$ bilan belgilanar ekan.

7.3. Suyultirilgan eritmalarining kolligativ xossalari. Qattiq moddalarning eruvchanligi

Osmos hodisasi va suyuqlik bug' muvozanatini ko'rib chiqishda osmotik bosim va erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi pasayishi erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmasdan faqat konsentratsiya bilan belgilanishi ta'kidlab o'tilgan edi.

Eritmalarining erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmagan va faqat eritmada zarrachalar soniga bog'liq bo'lgan xossalarga kolligativ xossalar deyiladi. Kolligativ xossalarga osmotik bosimning oshishi, erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining pasayishi, eritma qaynash haroratining oshishi va muzlash haroratining pasayishi ta'luqli bo'ladi.

1. Erituvchi to'yingan bug' bosimining pasayishi.

A va B komponentlardan iborat binar sistema (eritma) uchun $\chi_A + \chi_B = 1$ bo'ladi. U holda $\chi_A = 1 - \chi_B$. Bu ifodani $P_A = P_A^* \cdot \chi_A$ tenglamaga qo'ysak;

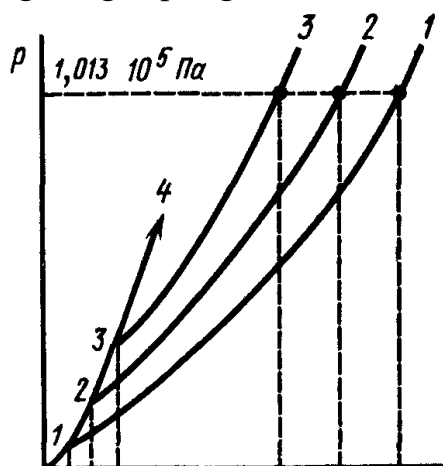
$$P_A^* - P_A / P_A^* = \chi_B \text{ yoki } \Delta P / P_A^* = \chi_B \text{ bo'ladi.}$$

Uchuvchan bo'lmagan moddaning suyultirilgan eritmasi ustida erituvchi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi ($\Delta P / P_A^*$) erigan modda molyar ulushiga teng.

$\Delta P / P_A^* = X_B$ tenglama Raul qonunining ikkinchi shakli deb yuritiladi. Raul qonunining har ikki shakli ham erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi pasayishi erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmay, konsentratsiya bilan belgilanishini ko'rsatadi.

2. Eritmalar qaynash haroratining oshishi.

Raul qonunini istalgan haroratda tadbiq etish mumkin. Quyidagi rasmda erituvchining turli konsentratsiyadagi eritmalar ustidagi to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik grafiklari keltirilgan.



Rasm. Erituvchining turli konsentratsiyadagi eritmalar ustidagi to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqligi.

Bunda $\chi_A > \chi_A' > \chi_A''$, $\chi_B' < \chi_B''$ bo'ladi. Barcha holatlarda suyuq faza bug' faza bilan muvozanatda bo'ladi. Suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashgan paytda qaynash sodir bo'ladi. Toza erituvchi va eritmalar qaynash haroratlarini topish uchun $P^* = 101,3 \text{ kPa}$ bosimdagi izobaraning 1, 2, 3 - egri chiziqlar bilan kesish nuqtalarini topib, ulardan absissalar o'qiga perpendikulyar tushirish kerak. Topilgan qaynash haroratlari T_q , T_q' , T_q'' shundan dalolat beradiki, eritmalrning qaynash haroratlari erituvchinikiga nisbatan yuqori ekan ($T_q < T_q' < T_q''$).

Erituvchi va eritmaning qaynash haroratlaridagi farqqa eritma qaynash haroratining oshishi (ΔT_q) deyiladi. Eritma konsentratsiyasi qanchlik yuqori bo'lsa, ΔT_q ham shuncha yuqori bo'ladi.

ΔT_q bilan eritma molyalligi orasidagi miqdoriy nisbatni Klapeyron-Klauzius tenglamasidan olish mumkin. Tenglamadagi o'zgaruvchilarni taqsimlab T ni T_q ga, dT va dP ni ΔT va ΔP ga almashtiramiz;

$$\frac{\Delta P}{P_A^*} = \frac{\Delta H_{bug'}}{R(T_q^*)^2} \Delta T \qquad \frac{\Delta P}{P_A^*} = \chi_B$$

$$\chi_B = \frac{\Delta H_{bug'}}{R(T_q^*)^2} \Delta T \text{ bundan}$$

$$\Delta T_q = \frac{R(T_q^*)^2 * \chi_B}{\Delta H_{bug /}} \qquad \chi_B = \frac{m_B M_A}{m_B M_A + 1000} \text{ bo'ladi.}$$

Bunda M_A – erituvchi molyar massasi. Juda suyultirilgan eritmalar uchun $m_B \ll 1$ va $m_B * M_B \ll 1000$ bo'ladi. Shuning uchun $m_B * M_B + 1000 \approx 1000$ bo'ladi. Bundan $\chi_B = m_B * M_A / 1000$

$$\Delta T_q = \frac{R(T_q^*)^2 * M_A}{\Delta H_{bug /} * 1000} * m_B = \frac{R(T_q^*)^2}{l_{bug /} * 1000} * m_B \qquad \frac{R(T_q^*)^2}{l_{bug /} * 1000} = K_{eb}$$

$\Delta T_q = K_{eb} * m_B$ agar $m_B = 1$ bo'lsa, $K_{eb} = \Delta T_q$ bo'ladi.

K_{eb} – son jihatidan 1000 gr erituvchiga 1 mol modda eritilganda qaynash haroratining oshishiga teng.

3. Eritmalar muzlash haroratining pasayishi.

Kristallar ustidagi to'yingan bug' bosimi suyuqlik ustidagi bug' bosimiga tenglashgan paytdagi haroratga muzlash harorati deyiladi. Bosimning bunday tenglashuvi sistemada muz, bug' va suyuqlik o'rtasida muvozanat qaror topganligini ifodalaydi. Toza erituvchi (T'_M) va eritmalar (T''_M , T'''_M) muzlash haroratini aniqlash uchun rasmdagi 4-egri chiziq bilan 1,2,3- egri chiziqlarning kesishish nuqtalarini topib, ulardan absissalar o'qiga perpendikulyar tushiriladi. 4-egri chiziq erituvchi bug'larining qattiq faza ustidagi bosimining haroratga bog'liqligini ifodalaydi. Qattiq fazaning bug'ga aylanishi molyar sublimatlanish issiqligi (ΔH_{suv}) bilan xarakterlanadi. U molyar bug'lanish issiqligidan katta bo'ladi. Agar $\Delta H_{suv} > \Delta H_{bug'}$ bo'lsa, u holda Klapreyron-Klauezius tenglamasidagi $(dP/dT)_{q-b} > (dP/dT)_{s-b}$ bo'ladi. Shuning uchun 4-egri chiziq boshqalariga nisbatan qiyshiqroq bo'ladi. Aniqlangan muzlash haroratlari eritmalarining toza erituvchiga nisbatan pastroq haroratda muzlashini ko'rsatadi. Konsentratsiya qancha katta bo'lsa, muzlash harorati shuncha past ($T_M > T'_M > T''_M$) bo'ladi. Erituvchi va eritma muzlash haroratlarining farqiga eritma muzlash haroratining pasayishi deyiladi.

Muzlash harorati pasayishi (ΔT_{muz}) ning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligini miqdoriy xarakterlash uchun ham Klapreyron-Klauezius tenglamasidan foydalaniladi. Ebulioskopik konstanta keltirilib chiqarilganiga analogik ravishda krioskopik konstantani ham keltirib chiqarish mumkin.

$$\Delta T_{muz} = K_{kr} * m_B$$

Eritma muzlash haroratining pasayishi erigan modda molyalligiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Proporsionallik koeffitsienti (krioskopik doimiylik)

$$K_{kr} = \frac{R(T_M)^2 * M_A}{\Delta H_{suyuq} * 1000} = \frac{R(T_M)^2}{l_{suyuq} * 1000}$$

erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib, erigan modda tabiatiga bog'liq emas. U erituvchining muzlash harorati (T_M), molyar suyuqlanish issiqligi (ΔH_{suyuq}) yoki solishtirma suyuqlanish issiqligi (l_{suyuq}), erituvchi molekulyar massasi (M_A) bilan belgilanadi. $m_B = 1$ bo'lganda $K_{kr} = \Delta T_{muz}$ bo'ladi.

Krioskopik doimiylik son jihatdan 1 molyalli eritma muzlash haroratining pasayishiga teng. Bunda erigan modda dissotsilanmagan yoki assotsilanmagan bo'lishi shart. Ba'zi bir erituvchilar uchun krioskopik doimiylik qiymatlari quyidagi jadvalda keltirilgan

jadval

Ba'zi erituvchilarning krioskopik doimiyliklari

Erituvch	T_M , K	K_{kp}	Erituvchi	T_M , K	K_{kp}
Suv	273,2	1,86	Nitrobenzol	278,8	6,90
Dioksan	146,8	4,71	Fenol	313,2	7,80
Benzol	278,9	5,10	Kamfora	451,2	40-49

Erigan modda molyar massasini krioskopik, ebullioskopik va osmotik usulda aniqlash.

$\pi = cRT$, $\Delta T_q = K_{eb} * m_B$, $\Delta T_M = K_{kp} * m_B$ tenglamalaridan foydalanib erigan modda molyal massasi (M_B) ni aniqlash mumkin. Buning uchun krioskopik yoki ebullioskopik doimiylik aniq bo'lgan erituvchi tanlanadi. Erituvchining muayyan massasi (ω_A) va erigan moddaning muayyan massasi (ω_B) dan suyultirilgan eritma tayyorlanadi hamda eritma muzlash haroratining pasayishi (ΔT_M), qaynash haroratining oshishi (ΔT_q) yoki osmotik bosim (π) aniq o'lchanadi. Aksariyat hollarda krioskopik usuldan foydalaniladi. Chunki muzlash haroratining pasayishina o'lchash ancha oson.

Krioskopik usulda molyar massani hisoblashda quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$M_B = K_{kp} \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \Delta T_M}$$

Buning uchun $\Delta T_M = K_{kp} * m_B$ tenglamasidagi m_B quyidagi nisbat bilan almashtiriladi.

$$m_B = \frac{\omega_B * 1000}{M_B * \omega_A}$$

Eritmaning muzlash harorati (T_M) ni hamda erituvchining muzlash harorati (T'_M) ni o'lchab ΔT_M ($\Delta T = T'_M - T_M$) topiladi va M_B hisoblanadi.

Ebullioskopik usulda molyar massani hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$M_B = K_{eb} \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \Delta T_q}$$

Molyar massani osmotik usulda aniqlash formulasini keltirib chiqarish uchun $\pi = CRT$ tenglamasidagi konsentratsiya (C) m_B ga almashtiriladi:

$$M_B = \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \pi} * RT$$

Osmotik usul asosan yuqori molekulyar birikmalar (oqsillar, polisaxaridlar va h.k) ning molyar massalarini aniqlash uchun qo'llaniladi. Buning uchun ma'lum konsentratsiyadagi eritmaning osmotik bosimini o'lchash talab etiladi. Ekektrolitlarning molyar massalarini aniqlash to'g'risida tegishli mavzularda to'xtalib o'tiladi

7.4. Suyuqlik - bug' muvozanati. Gibbs- Konovalov qonunlari

Bir-biri bilan istalgan nisbatda aralashib yagona suyuq fazani hosil qiladigan suyuqliklarga o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar deyiladi. Hosil bo'ladigan eritmaning qaynash harorati, bug' fazaning eritma ustidagi tarkibi va bosimi uning tarkibiga bog'liq bo'ladi.

O'zgarmas haroratda to'yingan bug' bosimining tarkibga bog'liqligiga qarab o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar quyidagi uch guruhga bo'linadi:

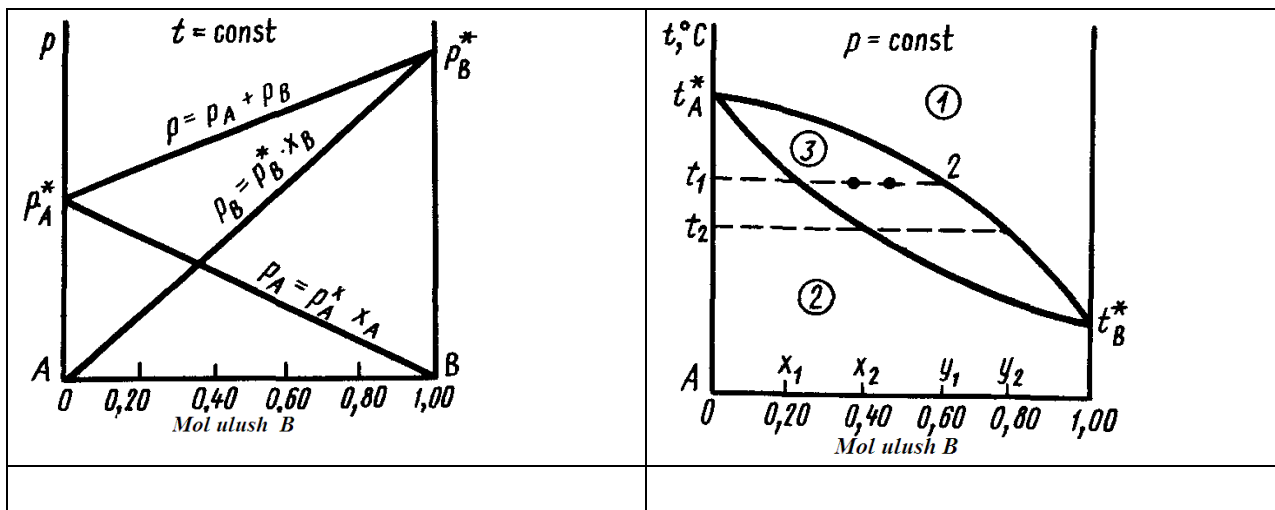
1. Raul qonuniga bo'ysunadigan ideal eritmalar;
2. Raul qonunidan manfiy va musbat chekinadigan, ammo to'yingan bug' bosimi - tarkib diagrammasida minimum va maksimumi bo'lmagan eritmalar;
3. To'yingan bug' bosimi - tarkib diagrammasida minimumi va maksimumi bo'lgan eritmalar;

1. Raul qonuniga bo'ysunadigan o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar. Konovalovning birinchi qonuni.

Molekulalarning tarkibi, qutbliligi, tuzilishi o'xshash bo'lgan (benzol - toluol, metanol - etanol, dibrometilen - dibrompropilen va h.k) moddalardan ideal eritmalar hosil bo'ladi.

Raul qonuniga muvofiq ideal eritmadagi istalgan komponentning eritma ustidagi to'yingan parsial bug' bosimi va umumiy bosim eritma tarkibiga chiziqli bog'liq bo'ladi. Komponentlarning parsial bosimlari chiziqlari kordinatalar boshidan boshlanib P_A^* va P_B^* nuqtalarda tugaydi. Masalan, Raul qonuniga muvofiq $P_A = P_A^* \cdot \chi_A$ ga teng. $\chi_A = 1$ bo'lganda $P_A = P_A^*$, $\chi_A = 0$ bo'lganda $P_A = 0$ bo'ladi. Dalton qonuniga muvofiq eritma ustidagi umumiy bosimining tarkibga bog'liqligi quyidagicha bo'ladi:

$P = P_A + P_B = P_A^* \cdot \chi_A + P_B^* \cdot \chi_B$; $\chi_A = 1$ bo'lsa ; $\chi_B = 0$ va $P = P_A^*$ bo'ladi. $\chi_B = 1$ bo'lganda esa $P = P_B^*$ bo'ladi.



Amaliy masalalarni yechish uchun aksariyat hollarda quyidagi rasmda ifodalangan qaynash diagrammalaridan foydalaniladi.

Ideal eritmalar uchun agar toza komponentlarning qaynash haroratlari va eritma qaynash haroratining tarkibga bog'liqligi ma'lum bo'lsa bunday diagrammalarni tajriba o'tkazmay turib qurish mumkin. Komponentlarning bug'dagi molyar ulushini aniqlash uchun Raul va Dalton qonunlaridan foydalaniladi:

$$P_i = Y_i P$$

Bunda P_i -i komponentning eritma ustidagi parsial bosimi; Y_i -i komponentning bug'dagi molyar ulushi; P -eritma ustidagi umumiy bug' bosimi

A komponent uchun qo'llanilsa quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$P_A = P_A^* \chi_A; P_A = Y_A \cdot P$$

Tenglamalarning chap qismlari bir xil bo'lganligi uchun:

$$P_A^* \chi_A = Y_A \cdot P \quad \text{bunda} \quad Y_A = \frac{P_A^*}{P} \chi_A$$

Analogik ravishta B komponent uchun:

$$Y_B = \frac{P_B^*}{P} \chi_B$$

X_A va X_B ning qiymatlari hamda suyuqliklarning qaynash haroratlaridan foydalanib diagrammaning quyi t_A^* t_B^* chizig'i quriladi. Y_A va Y_B ning hisoblangan qiymatlaridan foydalanib esa yuqorigi chiziqning nuqtalari topiladi. Diagrammani tuzish prinsipi shuni ko'rsatadiki, muayyan haroratda komponentlarning suyuq va bug' fazalardagi konsentratsiyalari bir xil bo'lmaydi.

Suyuqlik va bug'ning muvozanatdagi tarkiblari nisbatini o'rganish natijasida rus olimi M.I.Konovalov (1881) ikkita qonunga ta'rif berdi.

Konovalovning birinchi qonuni:

Dastlabki eritmaga komponentlarning qaysi biridan qo'shilganda uning qaynash harorati pasaysa yoki eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi oshsa, bug' tarkibida shu komponentning ulushi ko'proq bo'ladi.

Bu qonun o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklarning barcha tiplariga ta'luqli bo'ladi. Muvozanatdagi fazalar tarkiblarining tengsizligini matematik jihatdan Gibbs – Dyugem - Margulis tenglamasi orqali izohlash mumkin.

$$d \ln P_A = \frac{\chi_B}{\chi_A} d \ln P_B \quad \text{yoki} \quad dP_A = \frac{\chi_B}{1 - \chi_B * P_B} dP_B$$

$P = P_A + P_B$ bo'lganligi uchun $dP_A = dP - dP_B$ bo'ladi.

U holda

$$dP_A = \left[-\frac{\chi_B}{\chi_A} * \frac{P_A}{P_B} + 1 \right] dP_B = \left[-\frac{\chi_B}{1 - \chi_B} * \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] dP_B$$

Bundan kelib chiqadiki,

$$\frac{dP}{d\chi_B} = \left[-\frac{\chi_B}{1 - \chi_B} * \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] \frac{dP_B}{d\chi_B}$$

$dP_B/d\chi_B > 0$ bo'lganligi uchun $dP/d\chi_B > 0$ bo'ladi (komponent qo'shilishi bilan umumiy bosim oshadi) u holda:

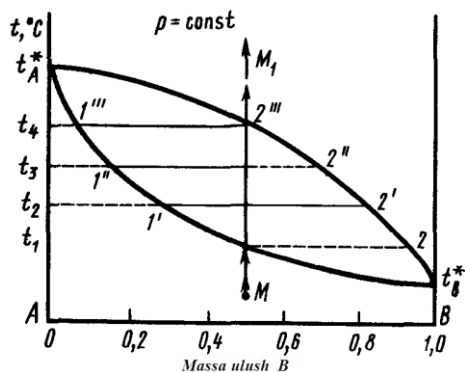
$$\left[-\frac{\chi_B}{1 - \chi_B} * \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] > 0 \quad \text{bo'ladi.}$$

Tengsizlikdan shu xulosa chiqadi, $\chi_B < Y_B$ (bug' tarkibida I komponentning ulushi suyuqlikdagidan katta bo'ladi). Aksincha bo'lgan taqdirda $dP_B/d\chi_B < 0$, $\chi_B > Y_B$ va nihoyat $dP_B/d\chi_B = 0$ bo'lganda esa $\chi_B = Y_B$ bo'ladi.

Eritmalarning bunday xossalarini 1881 yilda D.G.Konovalov eksperimental o'rganganligi hamda bu xossalar Gibbs-Dyugem-Margulis tenglamasi yordamida izohlanganligi uchun bu qonun Gibbs-Konovalov qonuni deb yuritiladi.

Muvozanatdagi suyuq va bug' tarkiblarining har xil bo'lishidan foydalanib cheksiz eriydigan suyuqliklarni haydash yo'li bilan ajratishga asos bo'ladi. Qaynash diagrammasidagi yuqori chiziq ($t_A^* t_B^*$) bug' kondensatlanishi haroratining tarkibga bog'liqligini ifodalaydi.

$t_A^* t_B^*$ quyi chizig'I eritma qaynash haroratining tarkibga bog'liqligini ifodalaydi. Diagrammadagi bu ikki chiziq uni 3 ta maydonga bo'lib tashlaydi. 1-maydonda bug'ning mavjud bo'lish sohasi ($C=2-1+1=2$), 2-maydon suyuqlikning mavjud bo'lish sohasi ($C=2-1+1=2$) bo'lib, sistemalar bir fazali va bivariantli bo'ladi. 3-maydon sistemaning 2 fazali (bug' va suyuqlik) va monovariantli holatini ifodalaydi.



Rasm.

($C=2-2+1=1$) 3-maydondagi har qanday figurativ nuqta (masalan, a nuqta) sistemaning umumiy tarkibini ifodalaydi. Fazalar tarkibini topish uchun a nuqta orqali izoterma o'tkaziladi. Suyuq faza tarkibi 1-nuqta ($X_B=0,2$) bug' faza tarkibi 2-nuqta ($X_B=0,6$) orqali belgilanadi. Bug' B komponent bilan boyigan bo'ladi. Konovalov qonuniga muvofiq dastlabki eritmaga oson uchuvchan komponent qo'shilganda uning qaynash harorati t_1 dan t_2 gacha pasayadi. Sistemaning umumiy tarkibi izotermik o'zgartirilganda ($X_B=0,4$ dan $0,5$ gacha, diagrammadagi a nuqtaning nuqtagacha siljishi) fazalar soni va ularning tarkibi o'zgarmaydi, ammo ularning massalari nisbati yelka qoidasidan foydalanib aniqlash mumkin. Sistemaning aytib o'tilgan holatlari uchun yelka qoidasi quyidagicha yoziladi.

a nuqtadagi sistema uchun

$$\frac{m_{c.f.}}{m_{b.f.}} = \frac{a-2}{a-1}$$

b nuqtada sistema uchun

$$\frac{m_{c.f.}}{m_{b.f.}} = \frac{b-2}{b-1}$$

$m_{s.f.}$ - suyuq fazaning massasi,

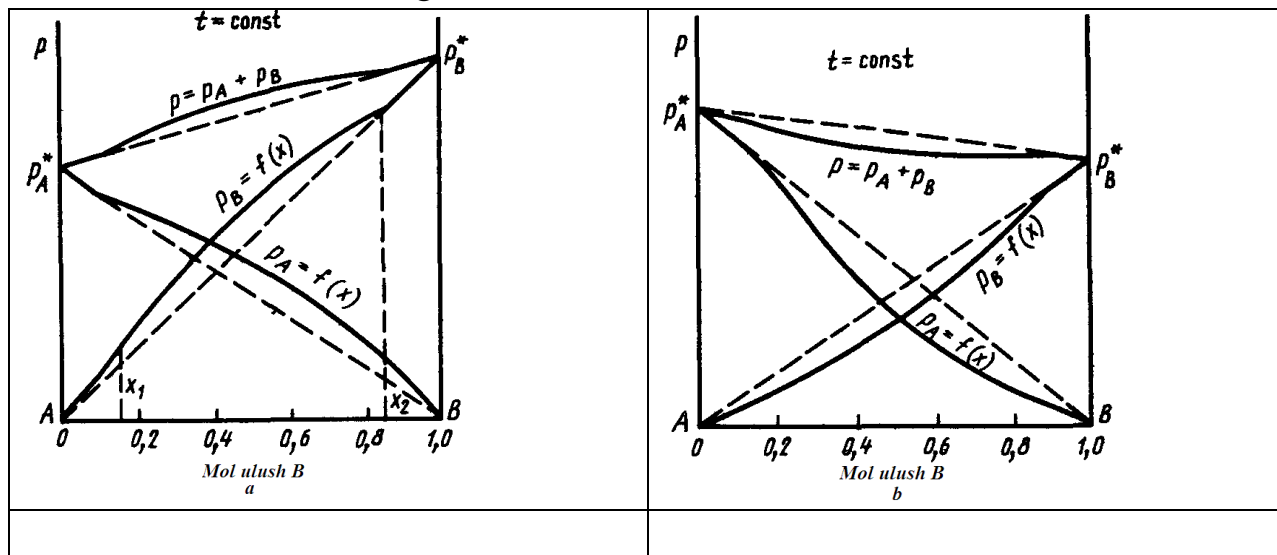
$m_{b.f.}$ - bug' fazaning massasi.

M nuqta bilan berilgan muayyan tarkibdagi eritmaning qizdirilish jarayonini qarab chiqaylik. Suyuqlik t_1 haroratda qaynab 2-nuqtaga muvofiq keladigan bug' hosil qildi. Bug' komponent bilan boyigan ($X_B=0,5$; $Y_B=0,92$) bo'ladi. Qaynash jarayonida qolgan suyuqlik A komponentning bilan boyiydi va uning qaynash harorati oshib boradi (t_2 , t_3 , t_4). Har bir qaynash haroratida navbatdagi bug'da oldingisiga nisbatan komponentning ulushi kamayib boradi ya'ni, $Y_B^3 < Y_B^2 < Y_B^1 < Y_B$. Bir vaqtning o'zida fazalar massalarining nisbati ham o'zgarib boradi. Yelka qoidasiga ko'ra punktir chiziqlar bug' fazaning massasini, yaxlit chiziqlar bug' fazaning tarkibi dastlabki eritma tarkibiga tenglashadi va barcha suyuqlik bug'ga aylanadi.

2. Raul qonuniga bo'ysunadigan, to'yingan bug' bosimi tarkib diagrammasida manfiy va musbat chekinishlari bo'lgan, ammo minimum va maksimumi bo'lmagan o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar.

Ko'pincha eritmalar Raul qonunidan chekinish kuzatiladi. Chekinish musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin. Musbat chekinish sodir bo'ladigan eritmalar hosil bo'lishida issiqlik yutiladi va bug'lanish yengillashadi. Shuning uchun sistema ustidagi bosim Raul qonuni bo'yicha hisoblanganiga nisbatan yuqari bo'ladi. Musbat chekinish ko'pchilik gomogen eritmalar (atseton-benzol, atseton-suv, benzol-tetraxlormetan va.h.k) uchun xarakterli. Nisbatan kam sonli eritmalar masalan, efir-xloroformda Raul qonunidan manfiy chekinish sodir bo'ladi.

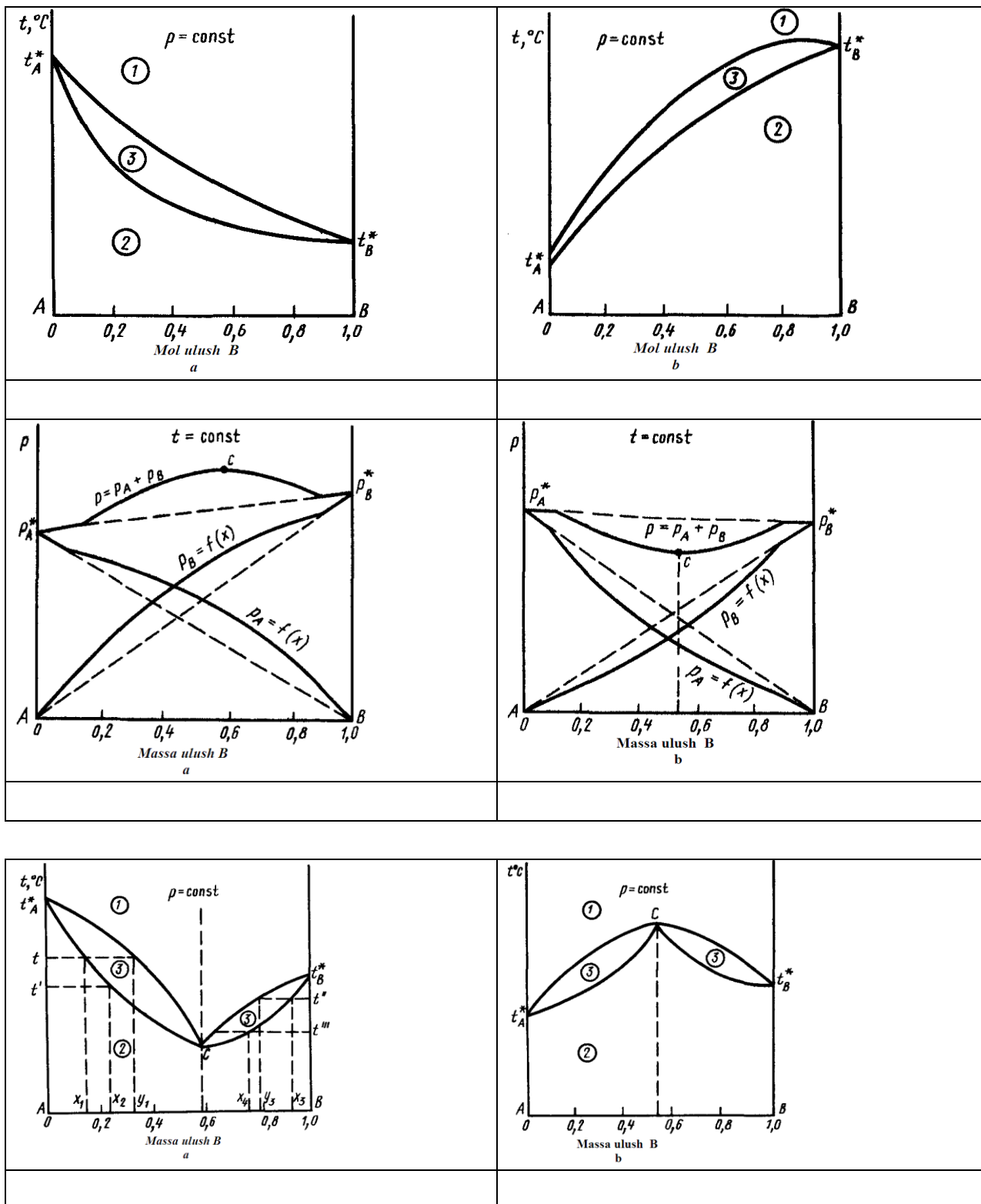
Manfiy chekinish kuzatiladigan eritmalar hosil bo'lishi issiqlik ajralishi bilan sodir bo'ladi, shuning uchun



bug'lanish jarayoni qiyin sodir bo'ladi va to'yingan bug' bosimi Raul qonuni bo'yicha hisoblanganidan past bo'ladi.

3. Raul qonuniga bo'ysunmaydigan, to'yingan bug' bosimi tarkib diagrammasida manfiy va musbat chekinishlari hamda minimum va maksimumi bo'lgan o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar. Konovalovning ikkinchi qoidasi.

Ba'zi sistemalarda Raul qonunidan chekinish shunchalik katta bo'ladiki, umumiy bug' bosimining tarkibga bog'liqlik egri chizig'ida ekstremal nuqtalar paydo bo'ladi. Bu nuqtalarda bug' bosimi toza holdagi oson uchuvchan suyuqlik bug'lari bosimidan yuqori (musbat chekinishlarda) yoki eng qiyin uchuvchan suyuqlik bug'larining bosimidan past (manfiy chekinishlarda) bo'ladi. Natijada umumiy bosim egri chizig'ida minimum va maksimum hosil bo'ladi.



Bunday tipdagi sistemalarning diagrammalarida azeotron nuqtalar bo'ladi. Azeotron nuqtalari bo'lgan sistemalar uchun Konovalovning ikkinchi qonuni tadbiq etiladi.

Umumiy bosim egri chizig'idagi maksimum qaynash harorati egri chizig'idagi minimumga muvofiq keladi hamda bu muvofiqlik har ikkala faza tarkibi bir xil bo'lgan eritma va uning to'yingan bug' bosimi muvozanatini ifodalaydi.

Diagrammalarida ekstremal nuqtalari bilan xarakterlanadigan eritmalar azeotron eritmalar yoki birgalikda qaynaydigan eritmalar deb yuritiladi.

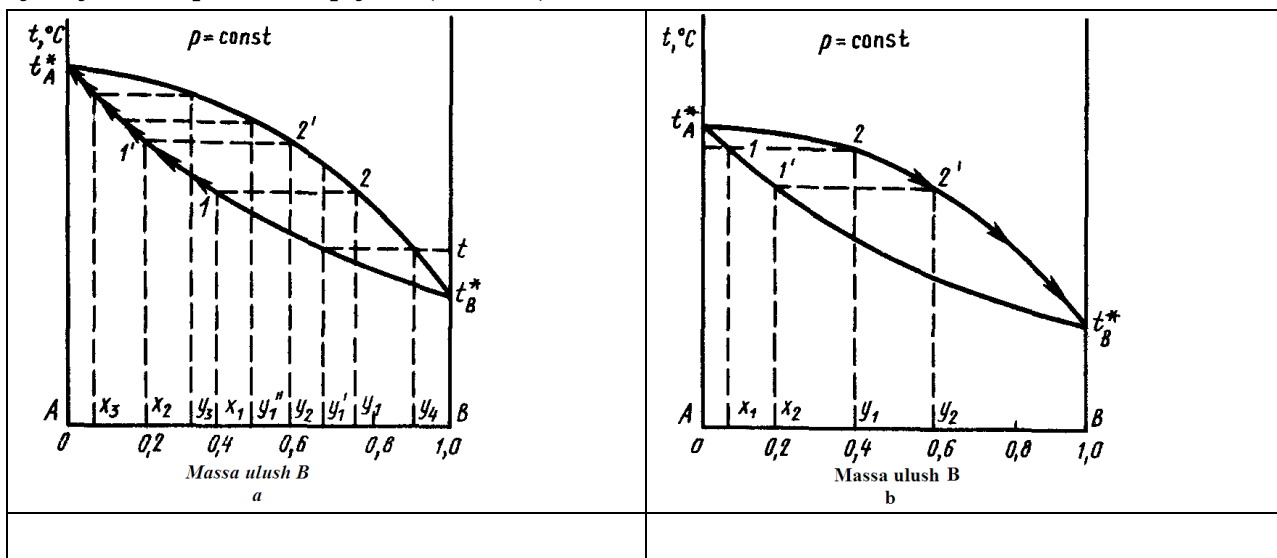
Azeotron eritmalar ekstremal qaynash haroratiga ega: Raul qonunidan musbat chekinishda - eng past, manfiy chekinishda eng yuqori bo'ladi. Azeotron eritma o'zgarmas bosimda o'z tarkibini o'zgartirmasdan doimiy haroratda qaynaydi. Tashqi bosim o'zgartirilganda bunday eritmaning nafaqat qaynash harorati balki tarkibi ham o'zgaradi. Bu holat azeotron eritmaning kimyoviy birikma emasligini ko'rsatadi. Aksariyat hollarda minimal qaynash haroratiga ega bo'lgan azeotron eritmalar uchraydi. Suv-etanol, metanol-atseton, benzol-sirka kislota va boshqalar shunday sistemalarga kiradi.

Qaynash harorati maksimum bo'lgan azeotron eritmalar kam uchraydi. Bunday eritmalar kislotalar eritmaları (HCl, H₂SO₄, HCOOH), xloroform-atseton misol bo'ladi.

4. O'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklarni ajratish. Rektifikatsiya.

Oddiy haydash. Bu jarayon suyuqlikni to'xtovsiz qizdirish va hosil bo'lgan bug'ni chiqarib turishdan iborat. Haydash asbobida suyuqlik bilan bug'ning bir qismi muvozanatda bo'ladi.

Azeotron eritma hosil qilmaydigan suyuqliklar aralashmasini oddiy haydash jarayonini qarab chiqaylik (- rasm).



X_1 tarkibga ega bo'lgan dastlabki aralashma qaynash haroratigacha (1-nuqta) qizdiriladi. Hosil bo'lgan Y_1 tarkibli bug' (2-nuqta)ni kondensatlab sistemadan chiqariladi. Dastlabki suyuqlikka nisbatan bug' tarkibi oson uchuvchan B komponent bilan A komponent bilan boyiydi (X_2 nuqta) va uning qaynash harorati oshadi (1' nuqta). X_2 tarkibli suyuqlik qaynatilganda Y_2 tarkibdagi bug' (2' nuqta)bug' hosil bo'ladi ba uni ham kondensatlab birinchi kondensat yig'ilgan yig'gichga quyiladi. Jarayon davom ettirilsa qiyin uchuvchan A komponentni deyarli toza holda olish mumkin. Diagrammada bu jarayonni 1 nuqtaning t_1^*

nuqtagacha siljishi ifodalaydi. Kondensatda har ikkala komponent bo'ladi. Shunday qilib, oddiy haydash usuli oson uchuvchan B komponentni toza holda olib bo'lmaydi. Endi bug'ning kondensatlanish jarayonini ko'rib chiqaylik. Y_1 tarkibli bug' t haroratda (2-nuqta) kondensatlana boshlaydi. Hosil bo'lgan X_1 tarkibli suyuqlik (1-nuqta) A komponent bilan boyigan bo'ladi. Qolgan bug' faza oson uchuvchan B komponent bilan boyiydi. Aytaylik, Y_2 tarkibga (2'-nuqta)ga bo'ldi. Uning kondensatlanishidan hosil bo'ladigan X_2 tarkib (1'-nuqta)li suyuqlik ham A komponentga boyigan bo'ladi. Shunday qilib, uzkuksiz oson uchuvchan B komponent bilan boyib borasi va natijada oz miqdorda toza B komponent olish mumkin.

Aralashmani toza komponentlarga to'la talab etilmaydigan holatlarda oddiy haydash usulidan foydalaniladi. Komponentlarning qaynash haroratlari farq qiladigan holatlarda bu usulni qo'llash mumkin.

Fraksion haydash.

Fraksion haydash-bir necha bosqichlardan iborat bo'lgan jarayondir. Ular quyidagilar:

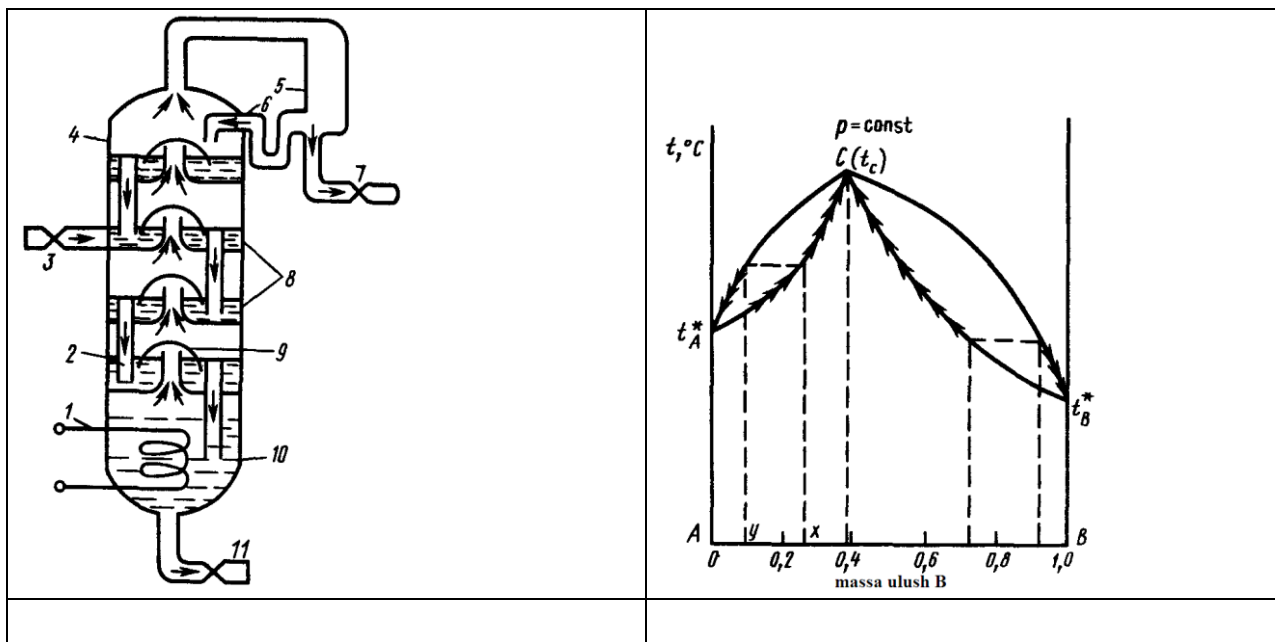
1. Dastlabki suyuqlikni qaynash haroratigacha qizdirish va muayyan tarkibga ega bo'lgan ma'lum miqdordagi bug' olish;
2. Olingan bug'ni kondensatlash;
3. Nisbatan oson uchuvchan komponentga boy bo'lgan yangi tarkibdagi bug' hosil qilish maqsadida kondensatni bug'latish.

Kondensatning har bir fraksiyasi boshqadan haydalib B komponentga boyroq bo'lgan yangi fraksiyalar olinadi. Tarkibi o'xshash bo'lgan fraksiyalar birlashtirilib toki toza holda B komponent olinguncha qayta haydaladi.

Rektifikatsiya.

Amaliyotda aralashmalarni ajratishda uzluksiz fraksion haydashdan foydalaniladi. Unga rektifikatsiya deyiladi. Rektifikatsiya uzluksiz yoki davriy ishlaydigan rektifikatsion kolonnalarda amalga oshiriladi. Tarekalli (likopchali) kolonnalar keng qo'llaniladi. Ularda likopchadagi suyuqlik (flegma) bilan yuqoriga ko'tarilayotgan bug' doimiy kontaktda bo'ladi. Rektifikatsion kolonna (-rasm) u yoki bu konstruksiyadagi qator gorizantal qatlamlardan iborat bo'lib, ularga likopchalar deyiladi.

Likopchalar soni ajratilishi kuzatilayotgan komponentlar xossalriga bog'liq. Ko'p komponentli va murakkab tarkibli aralashmalarni ajratish uchun likopchalar soni 40 tadan ortiq bo'lgan kolonkalardan foydalaniladi. Ishlab turgan kolonnadagi har qaysi likopchada muayyan tarkibga ega bo'lgan suyuqlik qaynab turadi. Suyuqlik sathi quyiluvchi naylar (2) balandligi bilan belgilanadi.



Haydaladigan suyuqlik dastlab qaynaguncha qizdiriladi hamda jo'mrak (3) orqali yuqoridagi likopchalardan biriga quyiladi. Bu likopchadagi suyuqlik sathi quyiluvchi naylar balandligidan yuqori bo'lib qoladi va pastki likopchaga nay (2) orqali to'kila boshlaydi. Pastki likopchadagi harorat nisbatan yuqori bo'lganligi (chunki qizdirgich pastda, kolonnaning kub qismida joylashgan) suyuqlikning bir qismi bug'lanadi. Bug' tarkibida oson uchuvchan component, qolgan suyuqlik tarkibida esaqiyin uchuvchan componentning ulushi ko'p bo'ladi. Shu tarzda suyuqlik birin-ketin likopchalardan oqib kolonnaning kub qismigacha tusha boshlaydi. Bir vaqtning o'zida har qaysi likopchada bug'ning kondensatlanishi sodir bo'ladi. Bug' yuqoridagi likopchaga ko'tarilishi uchun atrofi suyuqlikka botib turuvchi qalpoqlar orqali o'tishi kerak. Yuqorigi likopchada harorat nisbatan pastroq bo'lganligi uchun bug' qisman kondensatlanadi va oson uchuvchan component bilan yanada boyib boradi. Yuqoriga ko'tarilgan bug' kondensatorda (5) kondensatlanadi va uning bir qismi nay (6) orqali yuqori kolonnaning bir me'yorda ishlashi uchun yuqorigi likopchaga quyiladi va unga flegma deyiladi. Kondensatning qolgan qismi nay (7) orqali yig'gichga yig'iladi.

Azeotron bo'lmagan aralashmalarni rektifikatsiyalash jarayoni nihoyasida oson uchuvchan component kondensat ko'rinishida kolonnaning yuqori qismidan olinadi, kub qismida esa qiyin uchuvchan suyuqlik to'planadi.

O'zgarmas bosimda azeotron aralashmani bu usulda toza komponentlarga ajratib bo'lmaydi. Ularda bug' va suyuq faza tarkibi bir xil bo'ladigan muvozanat qaror topadi. Natijada bir komponentni toza holda olish mumkin bo'ladi.

5. Azeotron aralashmalarni ajratish usullari.

Azeotron aralashmalar quyidagi usullar yordamida ajratiladi.

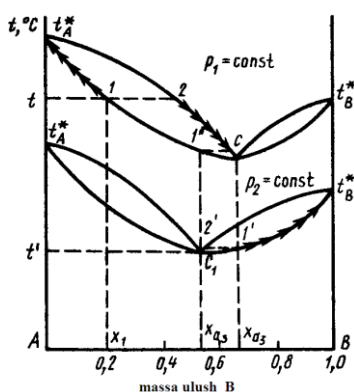
1. Azeotrop aralashmadagi komponentlardan birini kimyoviy bog'lab olish.

Bu jarayonni absolyut spirt olish misolida qarab chiqamiz. Spirtni eritmalarini rektifikatsiyalash jarayonida kolonnaning kub qismida 96% spirt va 4% suvdan iborat azeotrop aralashma yig'iladi. Absolyut spirt olish uchun aralashmaga suvni tortib oluvchi reagentlar (Na metali, CaCl_2) bilan ishlov beriladi.

2. Uchinchi komponent qo'shish yo'li bilan azeotrop aralashmani ajratish.

Azeotrop aralashmaga benzol qo'shib haydaganda absolyut spirt olish mumkin. Hosil bo'ladigan ikki fazali sistema boshqa harorat ($64,9^\circ\text{C}$, $P=101,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) da qaynaydi. Benzol qavati haydalgandan so'ng qoladigan qoldiq absolyut spirt bo'ladi.

3. Bosimlari har xil bo'lgan ikki kolonnada navbatma - navbat rektifikatsiyalash. Azeotrop aralashmani ajratish uchun har xil bosimlar (P_1 va P_2) da ishlaydigan ikkita rektifikatsion kolonna kerak bo'ladi. Quyidagi rasmda azeotron aralashma tarkibining bosimga bog'liqlik grafigi keltirilgan.



Aytaylik, X_1 tarkibga ega bo'lgan aralashma P_1 bosimli kolonnaga quyiladi. Aralashma t_1 haroratda (1-nuqta) qaynaydi va hosil bo'lgan bug' (2-nuqta) B komponentga, suyuqlik esa A komponentga boyiydi. Oqibatda aralashma toza A komponentga va tarkibi C nuqta bilan belgilanadigan ($X_{azB}=0,7$) azeotrop aralashmaga P_2 bosimli kolonnada t' haroratda qaynaydi va azeotrop bo'lmay qoladi. Undan hosil bo'ladigan bug' A komponentga (2'-nuqta) boyiydi va qolgan suyuqlik o'zining tarkibini toza B komponentga o'zgartirib boradi. Shunday qilib $X_{azB}=0,7$ tarkibdagi azeotrop aralashma P_2 bosimli 2-kolonnada toza B komponent hamda yangi tarkibdagi ($X_{az}=0,5$) aralashmaga ajraladi. Olingan so'nngi aralashma birinchi kolonnaga yuboriladi. Shu tarzda bir necha bor kolonnalar o'zgartirilib ko'zlagan maqsadga erishiladi.

7.5. Muayyan chegarada eriydigan suyuqliklar. O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida uchinchi komponent. Ekstraksiya

1. Muayyan chegarada eriydigan suyuqlilar.

Konsentratsiya va haroratning muayyan chegarasida bitta gomogen sistemani, undan o'tgandan so'ng esa geterogen sistemani hosil qiladigan suyuqliklarga muayyan chegarada eriydigan suyuqliklar deyiladi.

O'zaro eruvchanlikning haroratga bog'liqlik harakteriga ko'ra suyuqliklar quyidagi 4 tipga bo'linadi:

1. Erishning yuqori kritik nuqtasiga ega bo'lgan ;
2. Erishning pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan;
3. Erishning yuqori va pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan;
4. Erishning kritik nuqtasiga ega bo'lmagan.

O'zaro eruvchanlik o'zgarmas bosimda ($P=\text{const}$) temperatura tarkib diagrammalaridan foydalanib o'rganiladi.

Erishning yuqori kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar (fenol-suv, anilin-suv, n-geksan-nitrobenzol)

Anilin (B komponent)ni t haroratda suvga (A komponent) oz-ozdan qo'shib yaxshilab chayqatilsa muayyantarkibgacha (X_1) sistemaning tiniq holati saqlanganligini ko'rish mumkin. Bunda anilinning suvdagi bir jinsli to'yinmagan eritmasi hosil bo'ladi. Suv aniline bilan to'yinganidan so'ng (X_1 tarkib) aniline qo'shish davom ettirilganda sistemaning loyqalanishi kuzatiladi. Va sistema tindirilganda yangi qatlam suvning anilindagi to'yingan eritmasi (X_2 tarkib) paydo bo'ladi. Sistema geterogen bo'lib qoladi va suyuqlik bir-biriga boshqa erimaydi.

Dastlab yangi hosil bo'gan qatlamning miqdori ko'p bo'lmaydi, ammo anilinning qo'shilishi davom ettirilsa uning miqdori oshib boradi. Bir vaqtning o'zida suv qatlamining miqdori kamayib boradi. Bu paytda qatlamlarning konsentratsiyasi o'zgarmasdan qoladi.

Shunday qilib anilinning qo'shilishi davom ettirilaversa suv qatlami butunlay yo'qoladi. Suvning anilindagi eritmasi qoladi. Shu ondan boshlab suyuqliklarning o'zaro cheksiz erishi kuzatiladi. (X_2 dan 1.0 gacha bo'lgan tarkiblar chegarasi)

Shunday qilib t haroratda X_1 dan X_2 gacha bo'lgan tarkiblar intervalida sistemada doimiy tarkibga ega bo'lgan 2 ta to'yingan eritma mavjud bo'ladi. Harorat oshishi bilan suyuqliklarning o'zaro eruvchanligi ham oshadi va geterogen holat chegarasi kamayadi.(t' haroratda bu chegara X_3 dan X_4 gacha belgilanadi.)t' haroratdan sal yuqori haroratda komponentlarning o'zaro cheksiz eruvchanligi boshlanadi. Bunga erishning yuqori kritik harorati t_{kr}^* deyiladi.(K nuqta). Yangi fazalarning hosil bo'lishi yoki yo'qolishiga muvofiq keladigan haroratga geterogenlanish yoki gomogenlanish harorati deyiladi.

Demak, LKC egri chizig'i eritma tarkibining gomogenlanish (yoki geterogenlanish) haroratiga bog'liqligini ifodalaydi. LK shoxcha anilinning suvda eruvchanligini xarakterlaydi. KC qism esa suvning anilinda eruvchanligini bildiradi. LKC egri chizig'idagi istalgan nuqta to'yingan eritmalar tarkibini

ifodalaydi. Chiziqdan yuqoridagi 1-maydon sistemaning gomogen holatini ifodalaydi. Chapda anilinning suvdagi to'yinmagan eritmasi, o'ngda suvning anilindagi to'yinmagan eritmasi. Bunday holatda sistemaning erkinlik darajasi ikkiga teng bo'ladi. ($C=2-1+1=2$). LKC chizig'idan pastki maydon sistemaning ikki fazali monovariantli holati ($C=2-2+1=1$) ni ifodalaydi. Maydondagi M nuqta sistemaning yalpi (umumiy) tarkibini bildiradi. Bunday holatda sistema muvozanatda turgan ikki fazadan iborat bo'ladi. Fazalar tarkibini M nuqtadan o'tkazilgan chiziqning izoterma bilan kesishgan nuqtalaridan toppish mumkin. 1-nuqta anilinning suvdagi to'yingan eritmasi tarkibini ifodalaydi. ($X_B=0.1$).

2-nuqta suvning anilindagi to'yingan eritmasi tarkibi ($X_B=0.95$)ni ifodalaydi. Sistemaning yalpi tarkibi izotermik o'zgartirilsa (masalan, M nuqtaning N nuqtagacha siljishi) anilin qavatining massasi kamayadi.

Erishning pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar.(trietilamin-suv, dietilamin-suv).

Bunday tipdagi suyuqliklarda A va B komponentlarning o'zaro eruvchanligi harorat pasayishi bilan oshadi va erishning kritik nuqtasidan pastda o'zaro cheksiz erish boshlanadi.

Maydonlar, chiziqlar, nuqtalar mohiyati va diagrammalarni o'qish tartibi yuqoridagidek bo'ladi.

Erishning yuqori va pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar. (suv-nikotin, glitserin-gvayakol).

Bunday tipdagi suyuqliklarda t harorat (rasm)da o'zaro eruvchanlik eng past bo'ladi. So'ngra harorat oshirilganda ham pasaytirilganda ham eruvchanlik oshadi. Ular uchun erishning ikkita kritik nuqtasi bo'lishi xarakterli. T_{kr}^{yu} dan yuqorida va t_{kr}^p pastda komponentlarning o'zaro cheksiz eruvchanligi kuzatiladi.

Erishning kritik nuqtasiga ega bo'lmagan suyuqliklar.(efir-suv)

Bunday tipdagi suyuqliklarga dietilefir bilan suv aralashmasi misol bo'ladi. - 3.8°C haroratda efirning suvdagi to'yingan eritmasi muzlaydi, 20°C haroratdan yuqorida efir bug'lanib ketadi. Shuning uchun kritik nuqtalarni aniqlashning aikoniya bo'lmaydi.

2. O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida uchinchi komponent. Taqsimlanish qonuni.

Agar o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlikdan iborat sistemaga uchinchi komponent kiritilsa, u suyuqliklarda muayyan nisbatda eriydi. Masalan, suv va xloroform qatlamlari bo'lgan idishga yod quyilsa, u suv va xloroformda dinamik muvozanat qaror topguncha eriydi. O'zgarmas bosim va haroratda uchinchi (i) komponentning har ikkala fazadagi kimyoviy potensialini tenglashuvi muvozanat qaror topishining sharti bo'lib hisoblanadi: $\mu_i' = \mu_i''$

Buni kimyoviy potensial tenglamasiga qo'ysak;

Bu yerda va uchinchi komponentning birinchi va ikkinchi fazalardagi aktivliklari.

Standart kimyoviy potensiallar doimiy bo'lganligi uchun uchinchi komponentning fazalardagi aktivliklari nisbati ham doimiy bo'ladi.

Oxirgi tenglama taqsimlanish qonunining umumiy ifodasi bo'ladi.

O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlikda uchinchi komponentning muvozanatdagi aktivliklari nisbati o'zgarmas haroratda doimiy kattalik bo'lib, unga **taqsimlanishning termodinamik konstantasi deyiladi.**

Taqsimlanish konstantasi K haroratga muvozanatdagi sistemani hosil qiladigan barcha moddalar tabiatiga bog'liq bo'ladi. Ammo taqsimlanadigan modda konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi.

Taqsimlanish qonunini boshqa formulalar orqali ham ifodalash mumkin, masalan Bunda - uchinchi komponentning tegishli fazalardagi aktivlik koeffitsientlari.

O'zgarmas haroratda uchinchi komponentning o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlikdagi konsentratsiyalari nisbatiga taqsimlanish koeffitsienti deyiladi.

Taqsimlanishning termodinamik konstantasidan farqli o'laroq taqsimlanish koeffitsienti (K_d) nafaqat harorat va moddalar tabiatiga, balki eritmaning ion kuchioga ham bog'liq. Suyultirilgan eritmalarda bo'ladi.

Taqsimlanish koeffitsientini shartli ravishda taqsimlanadigan moddaning organik fazadagi konsentratsiyasining suv fazadagi konsentratsiyasiga nisbati orqali ifodalash qabul qilingan:

VIII. BOB. ELEKTROKIMYO

8.1. Elektrolit eritmaları to'g'risida tushuncha

Erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashib ionlarga dissotsiylanadigan va eritmaning elektr o'tkazuvchanligini ta'minlaydigan moddalarga elektrolitlar deyiladi.

Har qaysi ishoradagi ionlar soni elektrolit formulasidagi stexiometrik koeffitsiyenlar bilan belgilanadi. Molekula elektroneytral bo'lganligi uchun musbat zaryadlar yig'indisi doimo manfiy zaryadlar yig'indisiga teng bo'ladi. Masalan, CaCl_2 molekulasida Ca^{2+} ioniga va ikkita xlor ioniga parchalanadi: $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Eritma esa elektroneytralligicha qoladi. Agar elektrolin dissotsilanganda bir zaryadli ionlar hosil bo'lsa, bunday elektrolit 1,1-valentli (NaCl , KCl va h.k.), agar ikki zaryadli ionlar hosil bo'lsa 2,2-valentli (ZnSO_4 , CuSO_4 va h.k.) deyiladi.

Elektrolitlar dissotsiylanish darajasiga qarab shartli ravishda kuchli va kuchsizga bo'linadi. Ionlarga to'liq ajraladigan moddalar kuchli elektrolitlar hisoblanadi (NaCl , KCl , BaCl_2). Ionlarga qisman ajraladigan moddalar esa kuchsiz hisoblanadi (NH_4OH , CH_3COOH , HCOOH). Bular asosan kovalent bog'lanishli birikmalardir. Elektrolitning dissotsiylanish darajasi erituvchi tabiatiga, haroratga

va konsentratsiyaga bog'liq. Masalan, suvda kuchli hisoblangan elektrolitlar organik erituvchilarda qisman dissotsiyanadi.

8.2. Kuchsiz elektrolitlar

S.Arrenius nazariyasi.Kuchsiz elektrolitlar eritmalaridagi muvozonat

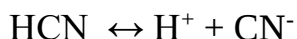
S.Arreniusning (1883) elektritik dissotsilanish nazariyasi eritmalarining birinchi ilmiy asoslangan nazariyasi bo'lib hisoblanadi. Ushbu nazariyaga ko'ra, moddalarning eritmada ionlarga parchalanishi elektrolitik dissotsiyanish deb ataladi.

Arrenius bo'yicha, tarkibida vodorod saqlagan hamda vodorod ioni va anionga dissotsiyanadigan moddalar kislotalar, tarkibida gidroksil guruhi saqlagan hamda gidroksil anioni va kationga dissotsiyanadigan moddalar asoslar deyiladi.

H^+ va OH^- ionlarining birikib suv molekulalarini hosil qilish reaksiyasiga neytrallanish jarayoni deyiladi.

Kation va anion hosil qilib dissotsiyanadigan moddalarga tuzlar deyiladi.

Tuzlarning umumiy xususiyati shundan iboratki, ular suvda to'liq dissotsiyanadilar. Ulardan farqli o'laroq, kislota va asoslar to'liq dissotsiyanmaydilar. Ularning dissotsiyanishi natijasida doimiy sharoitda ionlar va molekulalar konsentratsiyalarining vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan muvozonati o'rnatiladi. Masalan, suv – sianid kislota sistemasida quyidagicha muvozonat qaror topadi:

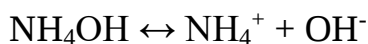


Vaqt birligi ichida parchalangan molekulalar soni H^+ va SN^- ionlarining birikishidan hosil bo'lgan molekulalar soniga teng bo'ladi. Dissotsilanish reaksiyalari uchun massalar ta'siri qonunini qo'llash mumkin. Dissotsilanish reaksiyasining muvozonat konstantasiga dissotsilanish konstantasi deyiladi. Masalan,

$$K_{HCN} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \quad (7.1)$$

bunda $[H^+]$ va $[CN^-]$ tegishli ionlarning muvozonatdagi konsentratsiyalari, mol/l; $[HCN]$ – kislota molekulalarining dissotsilanmagan konsentratsiyalari, mol/l.

Sunga o'xshash ravishda $H_2O - NH_4OH$ sistemasida ham muvozonat qaror topadi



$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad (7.2)$$

(7.1) va (7.2) tenglamalari bilan ifodalanadigan dissotsilanish konstantalarga *klassik* (yoki konsentratsion) konstantalar deyiladi va konsentratsion konstantadan farqli ravishda (u K_a bilan belgilanadi) K_c bilan belgilanadi. Umumiy koʻrinishda HA kislota va BOH asos uchun (1,1 valentli elektrolitlar) formulalar quyidagicha koʻrinishda boʻladi

$$K_{cHA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}; \quad (7.3)$$

$$K_{cBOH} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}. \quad (7.4)$$

(7.3) va (7.4) tenglamalarida $[H^+] = [A^-]$ va $[B^+] = [OH^-]$ boʻladi, chunki bir mol kislota yoki asosdan teng sondagi musbat va manfiy ionlar hosil boʻladi. Dissotsilanmagan molekullarning muvozonatdagi konsentratsiyalari tegishli qayidagiga teng boʻladi: $[HA] = C_{HA} - [H^+]$, $[BOH] = C_{BOH} - [OH^-]$, bunda $[H^+]$ va $[OH^-]$ dissotsilangan molekullar konsentratsiyasi, mol/l; C_{HA} va C_{BOH} – kislota va asosning dastlabki konsentratsiyalari, mol/l. $[H^+] < C_{HA}$ va $[OH^-] < C_{BOH}$ boʻlgani uchun $K_{cHA} = [H^+]^2 / C_{HA}$, $K_{cBOH} = [OH^-]^2 / C_{BOH}$ boʻladi, bundan

$$[H^+] = \sqrt{K_{cHA} C_{HA}} \quad \left(pH = \frac{1}{2} pK_{cHA} - \frac{1}{2} \lg C_{HA} \right) \quad (7.5)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{cBOH} C_{BOH}} \quad \left(pOH = \frac{1}{2} pK_{cBOH} - \frac{1}{2} \lg C_{BOH} \right) \quad (7.6.)$$

Kuchsiz elektrolit dissotsiatsiyasi muvozonat holatining miqdoriy xarakteristikasini dissotsilanish darajasidan (α) foydalanib aniqlash mumkin. Dissotsilanish darajasi eritmada elektrolit molekullarining qancha qismi ionlarga ajralganligini koʻrsatadi:

$$\alpha = \frac{\text{ionlarga ajralgan molekullar soni}}{\text{erigan molekullarning umumiy soni}} \quad (7.7.)$$

Elektrolitik dissotsilanish darajasi (α) deb ionlarga ajralgan molekullar sonining dastlabki molekullar soniga boʻlgan nisbatiga aytiladi.

Umumiy koʻrinishda

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} \quad \text{yoki} \quad \alpha = \frac{[OH^-]}{C_{BOH}} \quad \text{boʻladi.} \quad (7.8.)$$

Agar (7.3.) tenglamasiga $[H^+] = [A^-] = C\alpha$ ni va dissotsiylanmagan molekullarni $C - C\alpha = c(1-\alpha)$ ni qoʻyadigan boʻlsak, u holda Ostvaldning suyultirish qonuni deb nomlangan quyidagi tenglama olinadi:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} \quad \text{va} \quad \alpha = \frac{[OH^-]}{C_{BOH}}. \quad (7.9)$$

α ning uncha katta bo'lmagan qiymatlarida $1 - \alpha = 1$ deb olinishi mumkin va dissotsilanish darajasi quyidagicha bo'ladi:

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (7.10)$$

Ko'rinib turibiki, dissotsilanish darajasi elektrolit konsentratsiyasining kvadrat ildiziga tekkari proporsional ravishda oshib boradi. Masalan, konsentratsiya 100 marta kamaytirilganda dissotsilanish darajasi 10 marta oshadi.

Elektrolitning dissotsilanish darajasi nafaqat konsentratsiyaga, balki elektrolit va erituvchi tabiatiga hamda haroratga ham bog'liq bo'ladi.

Arreniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi kuchsiz elektrolitlar nazariyasining rivojlanishi uchun juda muhim ahamiyat kasb etdi. XX asr boshlarida unga asoslanib eritmalarning kolligativ xossalari bo'yicha ko'p conli ma'lumotlar tushuntirildi. Octvaldning suyultirish qonunidan foydalanib suvli eritmalarida elektrolitlarning dissotsilanish darajasi keng o'rganildi. Ammo, keyinchalik S.Arrenius nazariyasining muayyan kamchiliklari ko'rinib qoldi.

8.3 S.Arreniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi kamchiliklari

Arrenius nazariyasining eng jiddiy kamchiligi shundan iboratki, u elektrolitlarning ionlarga dissotsilanish sababini tushuntirmaydi. Dissotsiatsiyada erituvchining roli Arrenius tomonidan inobatga olinmaydi.

Kislota va asoslarga berilgan ta'rif ham juda aniq emasligi ko'rinib qoldi. Amaliyotdan ma'lumki, ko'pchilik organik birikmalar dissotsilanganda vodorod ionlarini ajratmasada, kislota xossalarini namoyon qiladi. Shuningdek, ko'pgina moddalar (amidopirin, antipirin, geksametilentetramin, trimetilamin) tarkibida gidroksil guruhlari bo'lmasada, ular tipik asos ekanligi ham ma'lum.

Arrenius nazariyasi ionlarning erituvchi bilan o'zaro ta'sirini nazarda tutmaganligi uchun u vodorod ioninig solvatlangan holatda mavjud bo'lishini bashorat qila olmadi. Keyinchalik aniqlandiki, vodorod atomida zaryad zichligining katta ekanligi tufayli H^+ ionida kuchli aktivlik namoyon bo'ladi. Shuning uchun u erituvchi tomonidan solvatlanadi. Suvda u gidroksoniy H_3O^+ ionini ko'rinishida, etil spirtida esa etoksioniy $C_2H_5OH_2^+$ ionini ko'rinishida bo'ladi.

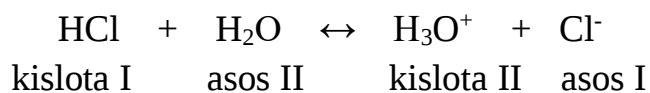
Ko'pchilik moddalarning suvda neytral bo'lishi bilan birga ularning muz sirka kislotasida kuchli asos, suyuq ammiakda esa kislota xossalarni namoyon qilishini ham Arrenius nazariyasiga asoslanib tushuntirib bo'lmaydi. Keltirilgan dalillar shundan dalolat beradiki, ionlar erituvchida shunchaki mexanik tarqalgan emas, balki erituvchi va erigan modda orasida o'zaro ta'sir mavjud va bunda erituvchining tabiati befarq emas.

Arrenius nazariyasining kamchiliklaridan yana biri shundan iboratki, uning yordamida kuchli elektrolitlarning xossalarini tushuntirib bo'lmaydi.

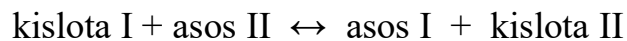
8.4. Brensted - Lourining kislota va asoslar proton nazariyasi

Arrenius nazariyasi erituvchining rolini, uning erigan modda bilan oʻzaro taʼsirini inobatga olmaganligi uchun u elektr oʻtkazuvchanlikka doir, elektrolitlar dissotsilanish darajasining konsentratsiyaga bogʻliqligiga doir eksperimental maʼlumotlarni ham tushuntirib bera olmadi. Shu sababli XX asrning birinchi yarmida koʻplab nazariyalar taklif etildi. Ular orasidan Brensted – Lourining p r o t o n n a z a r i y a s i (1923) koʻproq tan olindi.

Mazkur nazariyaga koʻra proton bera oladigan moddalar kislotalar, proton biriktira oladigan moddalar asoslar deyiladi. Proton yoʻqotgan kislota protonning potensial akseptori boʻlgan asosga aylanadi. Bunday asosni dastlabki kislota bilan oʻzaro bogʻlanishdagi asos deyiladi. Masalan,



reaksiyada Cl^- ioni HCl kislotasi bilan tutashgan asos boʻlsa, H_3O^+ ioni H_2O asos bilan tutashgan kislota hisoblanadi. Shuni qayd etish muhimki, qandaydir moddaning kislota xossasi proton akseptori mavjud boʻlganda, asos xossasi esa proton donori mavjud boʻlgan taqdirdagina namoyon boʻladi. Neytrallanish reaksiyasini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin:

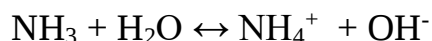
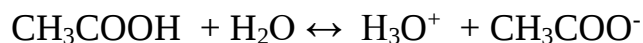


Bu jarayon kuchsizroq kislota va kuchsizroq asos hosil boʻladigan yoʻnalishda oʻz – oʻzidan boradi. Agar erituvchi (HS) proton donori vazifasini bajarsa, u holda kislota (HA) va asos (B)ning dissotsilanish reaksiyasini umumiy koʻrinishda quyidagicha ifodalash mumkin:



Koʻrinib turibiki, anionlar, kationlar va elektroneytral molekulalar kislota va asos boʻlishi mumkin.

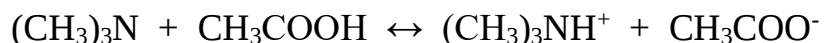
Suvda kislota ham, asos ham bir xilda dissotsilanishi mumkin:



Birinchi reaksiyada suv asos rolini, ikkinchi reaksiyada esa kislota rolini bajaradi. Ham kislota ham asos xossalriga ega boʻlgan erituvchilarga *amfiprot* erituvchilar deyiladi.

Erigan kislota yoki asosning erituvchi bilan oʻzaro taʼsir darajasi erituvchining proton berish yoki olish qobiliyatiga bogʻliq. Masalan, HClO_4 , HCl, HBr singari kislotalar suvli eritmalarida juda kuchli hisoblansa, protonlarning kuchsiz akseptori boʻlgan muz sirka kislota erituvchi sifatida olinsa, faqat perxlorat kislota kuchli boʻladi xolos. HCl, HBr kislotalari muz sirka kislotasida juda kuchsiz boʻladi. Proton qabul qilib olishdan koʻra proton chiqarish xususiyati kuchliroq erituvchilarga *protogen* erituvchilar deyiladi. Bunday erituvchilarda

kislotalarning dissotsilanishi qiyinlashadi, asoslarning dissotsilanishi esa osonlashadi:



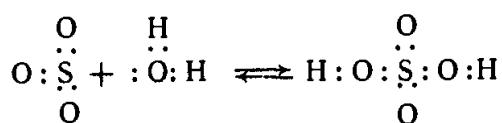
Kislotalarning dissotsiatsiyasi uning protoniga erituvchining moyilligidan vujudga keladi. Bu moyillik qanchalik katta bo'lsa, kislota ning dissotsilanishi shuncha oson bo'ladi. Protonga moyillik ustunlik qiladigan erituvchilarga *protofil* erituvchilar deyiladi. Protofil erituvchida (masalan suyuq ammiakda) kuchsiz hisoblangan NCN kislota ham kuchli bo'ladi.



Kislotalarning dissotsilanishidan lioniy ionlari (H_3O^+ , NH_4^+ , umumiy ko'rinishda SH_2^+) hosil bo'ladi. Asoslarning dissotsilanishidan liat ionlari (OH^- , CH_3COO^- , umumiy ko'rinishda S^-) hosil bo'ladi. Lioniy va liat ionlari ayni erituvchida eng kuchli kislotalar hisoblanadi.

8.5. Kuchsiz elektrolitlar dissotsiatsiyasining hozirgi zamon nazariyalari (G. Lyuis va N.A.Izmaylov)

Kislota va asoslarning tabiati va ularning dissotsilanishi to'g'risida umumiy fikrni G.Lyuis ilgari surdi. U elektronlar juftining akseptorlarini kislotalar, elektronlar juftining donorlarini asoslar deb nomladi. Uning konsepsiyasi Brensted – Louri nazariyasidan ancha ilgarilab ketdi va moddalarning kislota – asos xossalari proton bor – yo'qligi bilan bog'lamaydi. Lyuis bo'yicha kislota (SO_3) va asos (H_2O) ning o'zaro ta'sirlashuvidan H_2SO_4 ning hosil bo'lishi quyidagicha boradi:



Kislota asos reaksiya mahsuloti

Lyuis nazariyasi Brensted nazariyasini inkor etmaydi. U kislota – asosli ta'sirlashuv doirasiga ko'proq sondagi birikmalarni qo'shadi hamda organik reaksiyalarning mexanizmini tushuntirishda juda qulay hisoblanadi.

Brensted – Louri nazariyasi N.A.Izmaylov (1950) va uning shogirdlari (V.V.Aleksandrov, V.D.Bezugliy) tomonidan rivojlantirildi.

8.6. Dissotsiatsiyaning termodinamik konstantasi. Aktivlik va aktivlik koeffitsienti. Eritmaning ion kuchi.

Elektrolitning (7.3) yoki (7.4) singari tenglamalar bilan ifodalanuvchi dissotsiatsiylanish konstantasining kattaligi konsentratsiya o'zgarishi bilan o'zgarmaydi. Masalan, kislota konsentratsiyasining kamayishi ionlar konsentratsiyasining kamayishiga olib keladi. Natijada konstanta o'zgarmay qoladi. Ammo, elektrolit konsentratsiyasining sezilarli darajada oshishi ($C > 0,2$

mol/l) eritmada ionlar konsentratsiyasining oshishiga, ularning oʻzaro va erituvchi bilan taʼsirlashuvi oshadi, qaysikim bu holat dissotsiatsiya konstantasining muayyan darajada oʻzgarishiga olib keladi.

Konsentratsiya (ion kuchi) oʻzgarishi bilan dissotsilanish konstantasining biroz darajada oʻzgarishini miqdoriy inobatga olish uchun aktivlik deb nomlanuvchi konsentratsion parameterdan foydalaniladi. Aktivlik – bu termodinamik tenglamalarida konsentratsiya oʻrniga qoʻyiladigan kattalik boʻlib hisoblanadi:

$$a_B = C_B U_B \quad (7.11)$$

bunda a_B – B modda aktivligi, mol/l; C_B – B modda konsentratsiyasi, mol/l; U_B – aktivlikning molyar koeffitsienti (oʻlchovsiz kattalik).

Agar konsentratsiya molyallikda ifodalansa, aktivlik koeffitsienti U_B bilan belgilanadi va molyal aktivlik koeffitsienti deyiladi.

Aktivlik koeffitsiyenti (va demak aktivlik ham) konsentratsiya oʻzgarishi bilan quyidagicha oʻzgaradi. Dissotsiatsiya konstantasini ifodalashda c oʻrniga a qoʻyilishi konstanta son qiymatining konsentratsiyaga daxlsizligiga olib keladi.

Masalan, (7.3) tenglama quyidagi koʻrinishga ega boʻladi:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+]y^+[A^-]y^-}{[HA]y_{HA}}, \quad (7.12)$$

Bunda K_a – dissotsilanishning termodinamik konstantasi. U ion kuchining barcha qiymatlarida doimiy boʻladi.

Suyultirilgan eritmalarda aktivlik koeffitsiyentlari birga teng boʻladi, aktivlik va molyar konsentratsiya bir xil boʻlib qoladi. Koʻrinib turibiki, aktivlik koeffitsiyenti real eritma xossalariining ideal eritma (cheksiz suyultirilgan) xossalariidan ogʻish oʻlchovi boʻlib hisoblanadi. Aktivlik koeffitsiyenti amalda elektrolit tabiatiga deyarli bogʻliq boʻlmaydi, u faqat eritmaning ion kuchi bilan belgilanadi (- jadval).

- Jadval.

Turlicha zaryadlangan ionlarning suvli muhitdagi aktivlik koeffitsiyentlarining taqribiy qiymatlari

Eritmaning ion kuchi, I	Aktivlik koeffitsiyenti		
	bir zaryadli ionlar	ikki zaryadli ionlar	uch zaryadli ionlar
0	1,00	1,00	1,00
0,001	0,97	0,87	0,73
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,1	0,76	0,33	0,08

Lyuis – Rendal nazariyasiga ko'ra istalgan ionning aktivlik koeffitsiyenti bir xil ion kuchiga ega bo'lgan barcha suyultirilgan eritmalarda bir xil bo'ladi.

Eritmaning ion kuchi – bu elektrolit eritmasidagi ionlarning elektrostatik o'zaro ta'sir kuchini xarakterlaydigan kattalik bo'lib hisoblanadi. U elektrolit tabiatiga bog'liq bo'lmay, faqat ionlar konsentratsiyasi va zaryadi bilan belgilanadi va barcha ionlar konsentratsiyasi bilan ular zaryadi kvadrati ko'paytmasining yarim summasiga teng bo'ladi:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots), \quad (7.13)$$

bunda c_1, c_2, c_3 – eritmadagi turli ionlarning molyar konsentratsiyalari;

z_1, z_2, z_3 – tegishli ionlarning zaryadlari.

Ion kuchini hisoblashda ularning haqiqiy konsentratsiyasidan foydalanish lozim. Kuchsiz elektrolitlar bo'lgan taqdirda bu qiymat uning konsentratsiyasini dissotsilanish darajasiga ko'paytirish yo'li bilan olinadi. Dissotsilanmagan molekulalarning ion kuchi nolga teng deb olinadi.

Misol. Konsentratsiyasi 0,01 mol/l bo'lgan sirka kislotasining ion kuchi va aktivligini hisoblang. Uning dissitsilanish konstantasi $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l gat teng.

Yechish. Kislotaning dissotsilanish darajasini hisoblaymiz:

$$\alpha = \sqrt{K_{CHA}} / C_{HA} = 10^{-6} / 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2}$$

(7.13) ga asosan,

$$I = \frac{1}{2} (c_{HA} \alpha z_{H^+}^2 + c_{HA} \alpha z_{A^-}^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 0,01 \cdot 1^2) = 1 \cdot 10^{-4}$$

--jadvaldan aktivlik koeffitsiyenti 0,97 ekanligini aniqlagan holda eritmadagi sirka kislotasining aktivligini aniqlaymiz:

$$a = c \alpha = 0,01 \cdot 0,97 = 0,0097 \text{ mol/l}$$

Kuchli elektrolitlar eritmaları uchun aktivlik va aktivlik koeffitsiyentlarini hisoblash keying boblarda keltiriladi.

8.7. Kuchli elektrolitlar. Kuchli elektrolitlar xossalariining o'ziga xosligi

Oldingi boblarda aytib o'tilganidek, kuchli elektrolitlarning xossalariini tushuntirishda Arrenius nazariyasini tadbiq etib bo'lmaydi. Bunga sabab, (7.3), (7.4) tipidagi tenglamalar bo'yicha hisoblangan dissotsilanish konstantasi konsentratsiyaga bog'liq bo'lmasligi kerak. Amalda esa u konsentratsiya 0,001 dan 0,1 mol/l gacha oshirilganda 1,1-valentli elektrolitlar uchun 10 marta, 1,2 – valentli elektrolitlar uchun 100 marta, 3,1 – valentli elektrolitlar uchun 50 000 marta oshadi.

1906 yilda E. Sazerlend, so'ngra A.Ganch kuchli elektrolitlar xossalariidagi bunday o'zgarish ularning to'liq dissotsilanishi bilan bog'liq degan fikrni bayon qildilar. Hozirgi kunda ushbu nuqtai – nazar barcha tomonidan e'tirof etilgan.

Kuchli elektrolitlarning to'liq dissotsilanishini isbotlovchi dalillarga quyidagilarni keltirish mumkin.

1. Ko'pchilik elektrolitlarning kristallari ionlardan tashkil topgan. Shuning uchun bunday moddalarning erish jarayonida ionlarning birlashib molekula hosil qilish ehtimolligi juda kam.

2. Rangli eritma orqali yorug'lik nurlari o'tkazilganda yorug'likning yutilish intensivligi konsentratsiyaga proporsional bo'ladi. Arrenius nazariyasiga ko'ra dissotsilanish darajasining oshishi bilan ionlar konsentratsiyasi ham oshadi. U holda eritma suyultirilishi bilan yutilish intensivligi ham oshib borishi kerak. Ammo, yutilish intensivligi kuchli elektrolit konsentratsiyasining katta intervalida o'zgarmasligi aniqlangan. Ya'ni, eritma suyultirilishi bilan ionlar miqdori oshmaydi.

3. HCl, HClO₄ va boshqa kuchli kislotalarni NaOH, KOH va boshqa kuchli asoslar bilan neytrallaganda kislota va asoslarning tabiatiga bog'liq bo'lmagan holda bir xil miqdorda issiqlik ajralib chiqadi. Bu holat elektrolitlarning to'liq dissotsilanishini hamda ayni bir xil reaksiya



Kuchli elektrolitlarning to'liq dissotsilanishi to'g'risida inkor etib bo'lmaydigan dalillar bo'lsada, ko'p hollarda ularning effektiv (aktiv) konsentratsiyasi umumiy (analitik) konsentratsiyadan past ekanligi kuzatiladi. Bu holatni tushuntirib berish uchun kuchli elektrolitlar xossalari o'rganishda yangi nazariy yondashuvga ehtiyoj paydo bo'ldi. Bunday yondashuv Debay va Xyukkellar tomonidan taklif etildi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Rustamov X.R. Fizik kimyo.-Toshkent.-O'zbekiston.-2000.
2. Usmonov X.U., Rustamov X.R., Raximov X.R. Fizik ximiya.-Toshkent.-O'kituvchi.-1974.
3. Daniels F., Olberti R. Fizicheskaya ximiya.-M.: Mir.-1978.
4. Stromberg A.G., Semchenko D.P. Fizicheskaya ximiya.-M.-1988.
5. Rustamov X.R. Fizik kimyo.-Toshkent.-O'kituvchi.-1980.
6. Xachkuruzov G.A. Основы общей i ximicheskoy termodinamiki.-M.: Высшая shkola.-1979.
7. Fizicheskaya ximiya. Pod. red. P.V. Nikolskogo.-M.: Ximiya.-1988.
8. Statistika termodinamika: o'quv-qo'llanma.-Tuzuvchi B.U. Sagdullaev.-toshkent.-1990.
9. Smirnova E.A. Kurs staticheskoy termodinamiki i fizicheskoy ximii: ucheb.posobie 2-izd.-M.: Vys. shkola.-1982.-456 s.

10. Eremin E.N. Основы химической термодинамики: учеб.пособие.-М.: Высшая школа.-1978.-393 с.
11. Nikolskiy B.P. Fizicheskaya ximiya.-L.-1987.
12. Kudryashev I.B., Karetnikov G.S. Sbornik primerov i zadach po fizicheskoy ximii.-1991.
13. Kempbel J. Sovremennaya obshchaya ximiya.-T.2.-M.:Mir.-1970.
14. Sudarikov S.A., Kapustkiy F.N. Fizicheskaya ximiya.-Minsk.-Vyssheyyaya shkola.-1981.
15. N.A. Balezin. Praktikum po fizicheskoy i kolloidnoy ximii.-M.: Prosveshchenie.-1972.
16. Klimov I.I., Filko A.I. Sbornik zadach i voprosov po fizicheskoy i kolloidnoy ximii.-M.: Prosveshchenie.-1983.
17. Xoldorova T.X. Fizik va kolloid ximiyadan masada va mashqlar.-Toshkent.-O'qituvchi.-1993.-240 b.