

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

Самарқанд давлат университети

МУХАМАДИЕВ Н.Қ., САЙИТҚУЛОВ Ш.М.

КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

(мустақил ишларни ташкил этиш)

Самарқанд - 2016



Мухамадиев Н.Қ., Сайитқулов Ш.М. Кимёвий мувозанат (мустақил ишларни ташкил этиш). - Самарқанд: СамДУ, 2016. - 28 бет

“Физик кимё” фанидан тузилган ушбу услубий тавсиялар 540044 - кимё бакалавриати йўналиши бўйича таълим олаётган олаётган 2-4 курс талабалар учун учун мўлжалланган бўлиб, унда мустақил ишларни бажариш йўллари ва топшириқлар ўрин олган.

Тақризчилар: доц. Халилов Қ.Ф. (СамДУ)
доц. Аминов З.А. (СамҚХИ)

©Мухамадиев Н.Қ., Сайитқулов Ш.М., 2016.

Мундарижа

Кириш	3
Кимёвий реакцияни термодинамик ҳисоблаш ва унинг алгоритми	5
1 Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаш	6
1.1 Иссиқлик эффектини стандарт шароитда ҳисоблаш	6
1.2 Иссиқлик эффектини Кирхгоф тенгламаси бўйича ҳисоблаш	7
1.2.1 Иссиқлик эффектини Кирхгофнинг тақрибий тенгламаси бўйича ҳисоблаш	7
1.2.2 Иссиқлик эффектини Кирхгофнинг аниқ тенгламаси бўйича ҳисоблаш	8
2 Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини ҳисоблаш	10
2.1 Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини тақрибий тенглама бўйича ҳисоблаш	10
2.2 Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини яқинлашган тенглама бўйича ҳисоблаш	11
2.3 Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини аниқ тенглама бўйича ҳисоблаш	12
3 Мувозанат константасини ҳисоблаш	14
3.1 Мувозанат константасини босим $P < 0,5$ Мпа бўлганда ҳисоблаш	14
3.2 Мувозанат константасини босим $P > 0,5$ Мпа бўлганда ҳисоблаш	15
4 Мувозанатдаги унумни ҳисоблаш	20
Хулосалар	22
Фойдаланилган адабиётлар	23
Илова	24

Кириш

Кимёвий термодинамиканинг кимёвий реакциялар иссиқлик эффектлари, фазовий ўтишлар, моддаларнинг эриши, эритмаларни суюлтириш ва ҳ.з.лар иссиқликларини ўрганадиган бўлимига *термокимё* дейилади. Бўлим учта қонунга асосланади:

1. Термодинамиканинг биринчи қонуни турли жараёнларнинг иссиқлик балансини ҳисоблаш имконини беради.

2. Термодинамиканинг иккинчи қонуни қайси ташқи шароитларда жараённинг бориш имкониятлари ва қайси йўналиш бўйича боришини олдиндан айтади.

3. Термодинамиканинг учинчи қонуни кимёвий реакция мувозанат константасини ва ўз навбатида реакция маҳсулотларининг имконий максимал унумини ҳисоблаш имконини беради.

Термокимёнинг назарий ва амалий аҳамияти жуда беқиёс. Иссиқлик эффектлари нафақат турли жараёнларнинг иссиқлик балансларини ҳисоблашда, балки кимёвий мувозанатни ўрганишда ҳам кенг ишлатилади.

Реакциянинг иссиқлик эффекти реакциянинг бориш йўлига боғлиқ эмас, системанинг дастлабки ва охириги ҳолати билан аниқланади. Бу хулоса термодинамика биринчи қонунини кимёвий жараёнларга тадбиқидан келиб чиққан бўлиб унга Гесс қонуни дейилади.

Иссиқлик эффекти эндотермик реакциялар учун мусбат ($\Delta H < 0$) ва эндотермик реакциялар учун манфий ($\Delta H > 0$) ҳисобланади.

Гесс қонуни ΔH нинг қийматини тўғридан-тўғри аниқлаш қийин ва жуда қийин тажрибаларни ўтказиш билан боғлиқ бўлган ҳолларда ҳам реакция иссиқлик эффектини ҳисоблаш имконини беради.

Биринчи хулоса. Реакция иссиқлик эффекти дастлабки моддалар ёниш иссиқликлари йиғиндисидан реакция маҳсулотлари ёниш иссиқликлари йиғиндисининг айирмасига тенг.

Иккинчи хулоса. Реакция иссиқлик эффекти реакция маҳсулотлари ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддалар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисининг айирмасига тенг.

Термодинамик ҳисоблашларнинг асосий мақсади асосий маҳсулот унумина масимал бўлишини таъминлайдиган реакция боришининг мақбул шароитини танлашдир. Реакциянинг берилган тезликда боришини таъминловчи шароитни топиш тажрибавий йўлда амалга оширилади.

Кимёвий реакциянинг термодинамик ҳисоби ва унинг алгоритми

Топшириқ. Берилган кимёвий реакциянинг $C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$ 298 дан 1000 К гача бўлган температура оралиғи ва 0,1; 2; 10 МПа босимларда термодинамик ҳисобини амалга оширинг.

1-жадвал. Дастлабки термодинамик катталиклар

Модда	$\Delta H_{обр}^0$, кж/моль	ΔS_{298}^0 , ж/моль	C_p , кж/моль·К	$C_p = f(T)$ тенглама коэффициентлари				$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, МПа
				a	b, 10^{-3}	c, 10^{-6}	c', 10^5		
$C_6H_{14}(г)$	-167,19	386,8	146,7	3,080	565,8	-300,4	-	507,9	3,03
$C_3H_6(г)$	20,41	226,9	63,89	3,305	235,86	-117,6	-	365	4,62
$C_3H_8(г)$	-103,9	269,9	73,51	-4,80	307,3	-160,16	-	370	4,26

1. Кимёвий реакция иссиқлик эффектини ҳисоблаш

Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти деб жараённинг бошланиши ва охирида температура бир хил бўлганда термодинамик қайтмас реакцияда ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқликка айтилади.

1.1. Стандарт шароитда реакция иссиқлик эффектини ҳисоблаш

Стандарт шароит деб температура 298 К ва босим 0,1 МПа (101,3 КПа) бўлган ҳолат қабул қилинган. Кимёвий реакция иссиқлик эффектини ҳисоблаш Гесс қонунига асосланади: “Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти даслабки моддаларнинг фақат аҳволи ва ҳолатига боғлиқ бўлиб, жараённинг бориш йўлига боғлиқ эмас”. Гесс қонуни ўзгармас босим ёки ҳажмда боровчи жараёнларда қўлланилади.

Берилган модданинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги деб берилган шароитда 1 мол модданинг оддий маддалардан ҳосил бўлиш иссиқлик эффектига айтилади.

Гесс қонунига кўра реакциянинг иссиқлик эффекти стехиометрик коэффициентлар ҳисобга олинган ҳолда реакция маҳсулотлари ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддалар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисининг айирмасига тенг, яъни:

$$\Delta H_p^T = \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta H_{h.b.}^0)_i]_{mahsulot} - \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta H_{h.b.}^0)_i]_{daslabki}, \quad (1)$$

бунда ΔH_p^T – стандарт шароитда кимёвий реакция иссиқлик эффекти;

v_i – стехиометрик коэффициентлар.

1-жадвалдаги сонли қийматлар (1) формуладаги ўринларига қўйилса, қуйидаги натижа олинади:

$$\Delta H_p^T = (20,41 - 103,9) + 167,19 = 83,7 \text{ кЖ/моль}.$$

1.2. Кирхгоф тенгламаси бўйича реакция иссиқлик эффектини ҳисоблаш

Кирхгоф тенгламаси ёрдамида турли температураларда берилган реакциянинг иссиқлик эффекти аниқлаш мумкин.

1.2.1. Кирхгоф тенгламаси бўйича реакция иссиқлик эффектини тақрибан ҳисоблаш:

$$\Delta H_p^T = \Delta H^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2)$$

бунда ΔH_p^T – Т температурада реакциянинг иссиқлик эффекти;

ΔC_p – стехиометрик коэффициентлар ҳисобга олинган ҳолда реакция маҳсулотлари билан даслабки моддалар иссиқлик сиғимлари орасидаги фарқ.

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^n [v_i (C_p)_i]_{\text{mahsulot}} - \sum_{i=1}^n [v_i (C_p)_i]_{\text{dastlabki}}, \quad (3)$$

бунда C_p – моддаларнинг мос ҳолдаги иссиқлик сиғимлари.

1-жадвалдан C_p нинг қийматлари (3) формулага қўйилса, у ҳолда қуйидаги натижа олинади:

$$\Delta C_p = (63,89 + 73,51) - 146,7 = -9,3 \text{ ж/моль} \cdot \text{К}.$$

$T=300 \text{ К}$ да ΔH_p^T ҳисобланса, қуйидаги натижа олинади:

$$\Delta H_p^{400} = \Delta H^0 + \int_{298}^{300} -9,3 \cdot dT = 83700 - 9,3 \cdot (300 - 298) = 83681,4 \text{ ж/моль} = 83,68 \text{ кж/моль}$$

Бошқа температураларда ҳам ҳисоблашлар шунга ўхшаш олиб борилади. Ҳисоблаш натижалари 2-жадвалда келтирилган.

2 – жадвал. Кирхгоф тенгламаси бўйича реакция иссиқлик эффектени тақрибан ҳисоблаш натижалари

T, К	ΔH , кж/моль
300	83,68
400	82,75
500	81,82
600	80,89
700	79,96
800	79,03
900	78,10
1000	77,17

1.2.2. Кирхгоф тенгламаси бўйича реакция иссиқлик

эффектини аниқ ҳисоблаш

Кирхгоф тенгламаси бўйича реакция иссиқлик эффекттини аниқ ҳисоблаш учун қуйидаги формула билан ифодаланган дастлабки моддалар ва реакция маҳсулотлари иссиқлик сиғимларининг температурага боғлиқлини билиш керак.:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (4)$$

ёки

$$C_p = a + b \cdot T + c'/T, \quad (5)$$

бунда a , b , c , c' – тажриба йўли билан топиладиган коэффициентлар.

(3), (4), (5) тенгламалардан қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c'/T^2, \quad (6)$$

бунда Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – стехиометрик коэффициентлар ҳисобга олинган ҳолда реакция маҳсулотлари билан дастлабки моддаларга тааллуқли бўлган a , b , c , c' коэффициентлар орасидаги фарқлар:

$$\Delta a = \sum_{i=1}^n [v_i a_i]_{\text{mahsulot}} - \sum_{i=1}^n [v_i a_i]_{\text{dastlabki}}, \quad (7)$$

$$\Delta b = \sum_{i=1}^n [v_i b_i]_{\text{mahsulot}} - \sum_{i=1}^n [v_i b_i]_{\text{dastlabki}}, \quad (8)$$

$$\Delta c = \sum_{i=1}^n [v_i c_i]_{\text{mahsulot}} - \sum_{i=1}^n [v_i c_i]_{\text{dastlabki}}, \quad (9)$$

$$\Delta c' = \sum_{i=1}^n [v_i c'_i]_{\text{mahsulot}} - \sum_{i=1}^n [v_i c'_i]_{\text{dastlabki}}. \quad (10)$$

(2) тенгламага ΔC_p нинг қиймати қўйилиб, интегралланишидан қуйидаги натижа олинади:

$$\Delta H_p^T = \Delta H^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (11)$$

Сонли қийматлар қўйилишидан қуйидагилар олинади:

$$\begin{aligned} \Delta a &= 3,305 - 4,8 - 3,08 = -4,575 \\ \Delta b &= (235,86 + 307,3 - 565,8) \cdot 10^{-3} = -0,02264 \cdot 10^{-3} \\ \Delta c &= (-117,6 - 160,16 + 300,4) \cdot 10^{-6} = 0,00002264 \cdot 10^{-6} \\ \Delta c' &= 0 \end{aligned}$$

$T=300$ К да ΔH_p^T нинг қиймати ҳисобланса, у ҳолда:

$$\begin{aligned} \Delta H_p^{300} &= 83700 - 4,575(300 - 298) - \frac{0,02264 \cdot 10^{-3}}{2}(300^2 - 298^2) + \frac{0,00002264 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot \\ &\cdot (300^3 - 298^3) + 0 = 83681,35937 \text{ ж/моль} = 83,681 \text{ кж/моль} \end{aligned}$$

Бошқа температураларда ҳам ҳисоблашлар шунга ўхшаш олиб борилади. Ҳисоблаш натижалари 3-жадвалда келтирилган.

3 – жадвал. Кирхгоф тенграмаси бўйича реакция иссиқлик эффектини аниқ ҳисоблаш натижалари

Т, К	$\Delta H_{обр}^0$, кж/моль
300	83,681
400	82,711
500	81,695
600	80,679
700	79,708
800	78,828
900	78,084
1000	77,521

$\Delta H = f(T)$ нинг боғлиқлик графиги иловадаги 1-расмда келтирилган.

2. Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини ҳисоблаш

Ўзгармас босим ва температурада жараёни амалга оширишини баҳолашнинг муҳим меъзони изобаро-изотермик потенциал (Гиббс энергияси) бўлиб, у қуйидаги формула ёрдамида ифодаланади:

$$G=U+PV - TS \quad (12)$$

ёки

$$G=H - TS, \quad (13)$$

бунда U – ички энергия, S – энтропия, H – энтальпия.

Жараёни амалга ошишнинг муҳим шарти, яъни реакциянинг энергия сарфламасдан тўғри йўналиш бўйича амалга ошишининг шарти $\Delta G_{T,P} < 0$ тенгсилигининг бажарилишидир. $\Delta G_{T,P} > 0$ тенгсилигикнинг бажарилиши эса жараённинг бормаслигига гувоҳлик берувчи меъзондир. Жараённинг тугаганлиги ва термодинамик мувозанатнинг ўрнатилганлигини кўрсатувчи белги $\Delta G_{T,P} = 0$ шартнинг бажарилишидир.

2.1. Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини тақрибий формула бўйича ҳисоблаш

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0, \quad (14)$$

бунда ΔS_{298}^0 - стехиометрик коэффицентлар ҳисобга олинган ҳолда реакция маҳсулотлари билан даслабки моддалар стандарт абсолют энтропиялари қийматлари орасидаги фарқ.

$$\Delta S_p^0 = \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta S_{298}^0)_i]_{\text{mahsulot}} - \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta S_{298}^0)_i]_{\text{dastlabki}}. \quad (15)$$

1-жадвалдаги қийматлар ўрнига қўйилса, у ҳолда қуйидаги натижалар олинади:

$$\Delta S_p^0 = 226,9 + 269,9 - 386,8 = 110 \text{ ж/моль} .$$

T=300 K да ΔG_T^0 ҳисобланса, у ҳолда:

$$\Delta G_{300}^0 = 83700 - 300 \cdot 110 = 50700 \text{ ж/моль} = 50,7 \text{ кж/моль} .$$

Бошқа температураларда ҳам ҳисоблашлар шунга ўхшаш олиб борилади. Ҳисоблаш натижалари 4-жадвалда келтирилган.

4 – жадвал. Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини тақрибий формула бўйича ҳисоблаш натижалари

T, K	ΔG_T , кж/моль
300	50,7
400	39,7
500	28,7
600	17,7
700	6,7
800	-4,3
900	-15,3
1000	-26,3

2.2. Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини яқинлашган формула бўйича ҳисоблаш:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - \Delta C_p \cdot T \cdot M_0, \quad (16)$$

бунда M_0 – температурага боғлиқ бўлган коэффициент. Турли температураларда унинг қиймати 5-жадвалда келтирилган.

5-жадвал. ΔG_T^0 ни ҳисоблаш учун M_n нинг турли температурадаги қийматлари

T, K	M_0	$M_1, 10^3$	$M_2, 10^6$	$M_{-2}, 10^{-5}$
300	2	0,149	0,0000016	-1,12
400	2,039	0,162	0,0043025	-1,08
500	2,113	0,189	0,0188299	-1,03
600	2,196	0,225	0,0302699	-0,98
700	2,279	0,264	0,0498321	-0,93
800	2,360	0,306	0,0732538	-0,90
900	2,436	0,350	0,1003595	-0,87
1000	2,508	0,395	0,1310440	-0,84

Ҳисоблашлар

$T = 300$ K да ΔG_T^0 ҳисобланса, қуйидаги натижа олинади:

$$\Delta G_{400}^0 = 83700 - 300 \cdot 110 + 9,3 \cdot 300 \cdot 2 = 56280 \text{ ж/моль} = 56,280 \text{ кж/моль}$$

Бошқа температураларда ҳам ҳисоблашлар шунга ўхшаш олиб борилади. Ҳисоблаш натижалари 5-жадвалда келтирилган.

5 – жадвал. Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини яқинлашган формула бўйича ҳисоблаш натижалари

T, K	ΔG_T , кж/моль
300	56,280
400	47,285
500	38,525
600	29,954
700	21,536
800	13,258

900	5,089
1000	-2,976

2.3. Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини аниқ формула бўйича ҳисоблаш:

Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини аниқ формула бўйича ҳисоблаш учун М.И.Темкин ва Л.А.Шварцманлар томонидан таклиф этилган тенгламадан фойдаланилади:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T \cdot (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_{-2}), \quad (17)$$

бунда M_0, M_1, M_2, M_{-2} – температурага боғлиқ бўлган коэффицентлар. Турли температуралар учун уларнинг қийматлари 5-жадвалда келтирилган.

M_0 ни ҳисоблаш учун қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

$$M_0 = 1 + \ln\left(\frac{T}{298,2}\right) + \frac{298,2}{T}. \quad (18)$$

Функции температуры M_1, M_2, M_{-2} ларнинг температура функциялари қуйидаги тенглама ёрдамида ифодаланган:

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{2}. \quad (19)$$

Ҳисоблашлар

$T = 300 \text{ K}$ да ΔG_P^T ҳисобланса, у ҳолда:

$$\Delta G_{400}^0 = 83700 - 300 \cdot 110 - 300 \cdot (-4,575 \cdot 2 - 0,02264 \cdot 10^{-3} \cdot 14900 \cdot 10^3 + 0,00002264 \cdot 10^{-6} \cdot 1,614 \cdot 10^6 + 0) = 54,456 \text{ кЖ/моль}$$

Бошқа температураларда ҳам ҳисоблашлар шунга ўхшаш олиб борилади. Ҳисоблаш натижалари 7-жадвалда келтирилган.

7 – жадвал. Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришини аниқ формула бўйича ҳисоблаш натижалари

T, K	ΔG_T , кж/моль
300	54,457
400	44,859
500	35,460
600	26,373
700	17,393
800	8,553
900	-0,183
1000	-8,850

$\Delta G = f(T)$ боғлиқлик графиги иловада (2-расм) берилган.

3. Мувозанат константасини ҳисоблаш

Қайтар реакция қаралади:



Кимёвий мувозанат деб қайтар реакцияда тўғри реакция тезлигининг тескари реакция тезлигига тенг бўлган ҳолатга айтилади. Газ фазада боровчи реакциялар учун кимёвий мувозанат қарор топганда ҳосил бўлган моддалар мувозанатдаги парциал босиларининг стехиометрик коэффицентлар даражасидаги кўпайтмасининг дастлабки моддалар мувозанатдаги парциал босиларининг стехиометрик коэффицентлар даражасидаги кўпайтмасига нисбати доимий температурада ўзгармасдир ва бунга мувозанат константаси дейилади:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (21)$$

бунда P_A, P_B, P_C, P_D реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг мувозанатдаги парциал босимлари.

3.1. Мувоzanат константасини $P < 0,5$ МПа да ҳисоблаш.

Босим $P < 0,5$ МПа бўлганда мувозанат константаси учувчанлик константасига тенг, яъни:

$$K_p = K_f = e^{-\Delta G/(RT)}, \quad (22)$$

бунда R – универсал газ доимийси.

Ҳисоблашлар

300 К ва 0,1 МПа босимда мувозанат константасини ҳисоблаш.

$$K_p = K_f = e^{-54456,9973/(8,314300)} = 0,00329 \cdot 10^{-7}$$

Бошқа температураларда ҳам ҳисоблашлар шунга ўхшаш олиб борилади. Ҳисоблаш натижалари 8-жадвалда келтирилган.

8 – жадвал. $P < 0,5$ МПа босимда мувозанат константасининг ҳисобланган қийматлари

T, K	K_p
300	0,000000000329
400	0,000001385931
500	0,000197426328
600	0,005057351395
700	0,050361556526
800	0,276388366825

900	1,024771292827
1000	2,899278435786

3.2. Мувозанат константасини $P > 0,5$ МПа да ҳисоблаш.

Идеалмас газлар учун ($P > 0,5$ МПа) босим учувчанликка (фугутивликка)- f алмаштирилади, у ҳолда (21) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

$$K_f = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}, \quad (23)$$

бунда f_A, f_B, f_C, f_D - реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг мувозанатдаги учувчанликлари.

Учувчанлик босимнинг функциясидир. Газ босимининг камайиши билан унинг учувчанлиги босимига яқинлашиб боради ($f = P$). Учувчанликнинг босимга нисбатига фаоллик коэффициенти (γ) дейилади:

$$\frac{f}{P} = \gamma. \quad (24)$$

Газнинг фаоллик коэффициенти келтирилган параметрларнинг (температур τ ва босим π) функциясидир.

$$\gamma = f(\tau; \pi), \quad (25)$$

бунда $\tau = T/T_{кр}$ и $\pi = P/P_{кр}$.

(21), (23), (24) тенгламалардан қуйидаги нисбат келиб чиқади:

$$K_P = \frac{K_f}{K_\gamma}, \quad (26)$$

бунда K_γ - ҳосил бўлган моддалар фаоллик коэффициентларининг стехиометрик коэффициентлар даражасидаги кўпайтмасининг дастлабки моддалар фаоллик коэффициентларининг стехиометрик коэффициентлар даражасидаги кўпайтмасига нисбатининг (K_f) фаоллик коэффициентларининг стехиометрик коэффициентлар даражасидаги кўпайтмасининг дастлабки моддалар фаоллик коэффициентларининг стехиометрик коэффициентлар даражасидаги кўпайтмасига (K_f) нисбати, яъни:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \quad (27)$$

Стандарт шароитда учувчанлик константаси изобаро-изотермик потенциалнинг ўзгаришидан аниқланади, яъни:

$$\ln K_f = -\frac{\Delta G}{RT}; \quad (28)$$

$$K_f = e^{-\Delta G/(RT)}. \quad (30)$$

Ҳисоблашлар

300 К ва $P=2$ МПа босимда мувозанат константасини ҳисоблаш. Бунинг учун ҳар қайси реагент учун келтирилган температура ва босим ҳисобланади.

C_6H_{14} учун

$$\pi = \frac{2}{3,03} = 0,660066$$

$$\tau = \frac{300}{507,9} = 0,5906674$$

C_3H_6 учун

$$\pi = \frac{2}{4,62} = 0,4329004$$

$$\tau = \frac{300}{365} = 0,8219178$$

C_3H_8 учун

$$\pi = \frac{2}{4,26} = 0,4694835$$

$$\tau = \frac{300}{370} = 0,8108108$$

Бошқа температураларда ҳам ҳисоблашлар шунга ўхшаш олиб борилади. Ҳисоблаш натижалари 9-жадвалда келтирилган.

9 –жадвал. Келтирилган температура ва босим ҳисобланган қийматлари

T, K	C_6H_{14}		C_3H_6		C_3H_8	
	π	τ	π	τ	π	τ
300	0,660	0,591	0,433	0,822	0,469	0,811
400		0,788		1,096		1,081
500		0,968		1,370		1,351
600		1,162		1,644		1,622
700		1,256		1,918		1,892
800		1,550		2,192		2,162
900		1,743		2,466		2,432
1000		1,937		2,740		2,703

Ҳар қайси реагент учун фаоллик коэффицентининг қиймати аниқланади ва уларнинг қийматлари 10-жадвалда келтирилган.

10 –жадвал. Фаоллик коэффицентлари

$\gamma_{C_6H_{14}}$	$\gamma_{C_3H_6}$	$\gamma_{C_3H_8}$
0,390	0,731	0,701
0,556	0,901	0,860
0,765	0,950	0,901
0,899	1,001	1,013
0,960	1,023	1,095
0,987	1,301	1,155
0,990	1,360	1,230
1,000	1,399	1,345

K_γ қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_2 \cdot \gamma_3}{\gamma_1}$$

$$K_\gamma = \frac{0.731 \cdot 0.701}{0.390} = 1.314$$

K_p қиймати (26) тенглама бўйича ҳисобланади:

$$K_p = \frac{0,00329 \cdot 10^{-7}}{1,314} = 0,00251 \cdot 10^{-7}.$$

K_γ ва K_f бошқа қийматларида K_p нинг қийматлари шунга ўхшаш ҳисобланади, ҳисоблаш натижалари 11-жадвалда келтирилган.

11 – жадвал. Босим 2 МПа бўлганда мувозанат константаларининг ҳисобланган қийматлари

K_{γ}	K_p
1,314	0,000000000251
1,394	0,000000994473
1,119	0,000176448556
1,128	0,004483728418
1,167	0,043159919357
1,522	0,181542215649
1,690	0,606482293101
1,882	1,540812973572

Расчет константы равновесия при давлении Босим 10 МПа ва $T=298...1000$ К бўлганда мувозанат константаси қийматлари шунга ўхшаш амалга оширилади. Ҳисоблашлар натижалари жадвалларда берилган.

12 – жадвал. Келтирилган температура ва босимнинг ҳисобланган қийматлари

T, K	C_6H_{14}		C_3H_6		C_3H_8	
	π	τ	π	τ	π	τ
300	3,300	0,591	2,165	0,822	2,347	0,811
400		0,788		1,096		1,081
500		0,984		1,370		1,351
600		1,181		1,644		1,622
700		1,378		1,918		1,892
800		1,575		2,192		2,162
900		1,772		2,466		2,432
1000		1,969		2,740		2,703

13 – жадвал. Фаоллик коэффициентлари

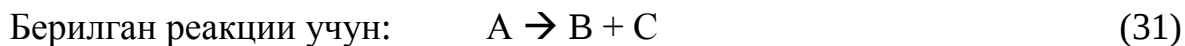
$\gamma_{C_6H_{14}}$	$\gamma_{C_3H_6}$	$\gamma_{C_3H_8}$
0,078	0,256	0,244
0,156	0,457	0,455
0,245	0,798	0,723
0,468	0,899	0,859
0,623	0,979	0,924
0,826	1,000	1,000
0,973	1,276	1,115
0,992	1,416	1,247

14 – жадвал. Босим 10 МПа бўлганда ҳисобланган мувозанат
константаларининг қийматлари

K_γ	K_p
0,801	0,000000000411
1,333	0,000001039773
2,355	0,000083835887
1,650	0,003064898721
1,452	0,034684267580
1,211	0,228296790998
1,462	0,700832525915
1,780	1,628815489548

4. Мувозанатдаги унумни ҳисоблаш

Мувозанат константаси бўйича берилган шароитда махсулотнинг максимал (мувозанатдаги) унумини ҳисоблаш мумкин.



$$x = \sqrt{\frac{K_p}{P + K_p}}. \quad (32)$$

4.1. 300 K ва $P=0,1 \text{ МПа} \approx 1 \text{ атм.}$ да мувозанатдаги унум ҳисобланса, у ҳолда:

$$x = \sqrt{\frac{0,00329 \cdot 10^{-7}}{1 + 0,00329 \cdot 10^{-7}}} = 0,000018152065.$$

Бошқа температура ва босимларда ҳам ҳисоблашлар шунга ўхшаш амалга оширилади. Ҳисоблашлар натижалари жадвалларда келтирилган.

15 – жадвал. $P=0,1 \text{ МПа}$ да мувозанатдаги унум

T, K	K_p	x
300	0,000000000329	0,000018152065
400	0,000001385931	0,001177254934
500	0,000197426328	0,014049461160
600	0,005057351395	0,070935909751
700	0,050361556526	0,218967753702
800	0,276388366825	0,465337938101
900	1,024771292827	0,711419046323
1000	2,899278435786	0,862288985603

4.2. 300 К ва $P=2$ МПа ≈ 20 атм. да мувозанатдаги унумни ҳисоблаш

16 – жадвал. $P=2$ МПа да мувозанатдаги унум

T, К	K_p	x
300	0,000000000251	0,000003540998
400	0,000000994473	0,000222988048
500	0,000176448556	0,002970244089
600	0,004483728418	0,014971178064
700	0,043159919357	0,046404192152
800	0,181542215649	0,094844388414
900	0,606482293101	0,171556482345
1000	1,540812973572	0,267450810447

4.3. 300 К ва $P=10$ МПа ≈ 100 атм. да мувозанатдаги унумни ҳисоблаш

17 – жадвал. $P=10$ МПа да мувозанатдаги унум

T, К	K_p	x
300	0,000000000411	0,000002618682
400	0,000001039773	0,000131641764
500	0,000083835887	0,001182058727
600	0,003064898721	0,007146959923
700	0,034684267580	0,024036163445
800	0,228296790998	0,061567229728
900	0,700832525915	0,107450836529

1000	1,628815489548	0,162571358563
------	----------------	----------------

$x = f(T)$ боғлиқлик графиги иловада (3-расм) келтирилган.

Хулоса

$\Delta H > 0$ бўлганлиги учун, реакция эндотермик, шунинг учун ҳам реакция иссиқлик берилиши билан ўтказилади.

Так как, то процесс протекает самопроизвольно в интервале температура 700 К дан 1000 К гача бўлган ораликда $\Delta G < 0$ бўлганлиги учун жараён ўзидан амалга ошади.

Босим 0,1 МПа ва температура 900-1000 К бўлганда мувозанатдаги максимал ўнумга эришилади.

Жараёни олиб бориш учун тавсиялар

Жараёни 900 - 1000 К температурада ва 0,1 МПа босимда иссиқликни бериш билан амалга ошириш мақсадга мувофиқ. Ушбу шароитда жараён ўзидан тўғри йўналишда максимал маҳсулот унуми билан амалга ошади.

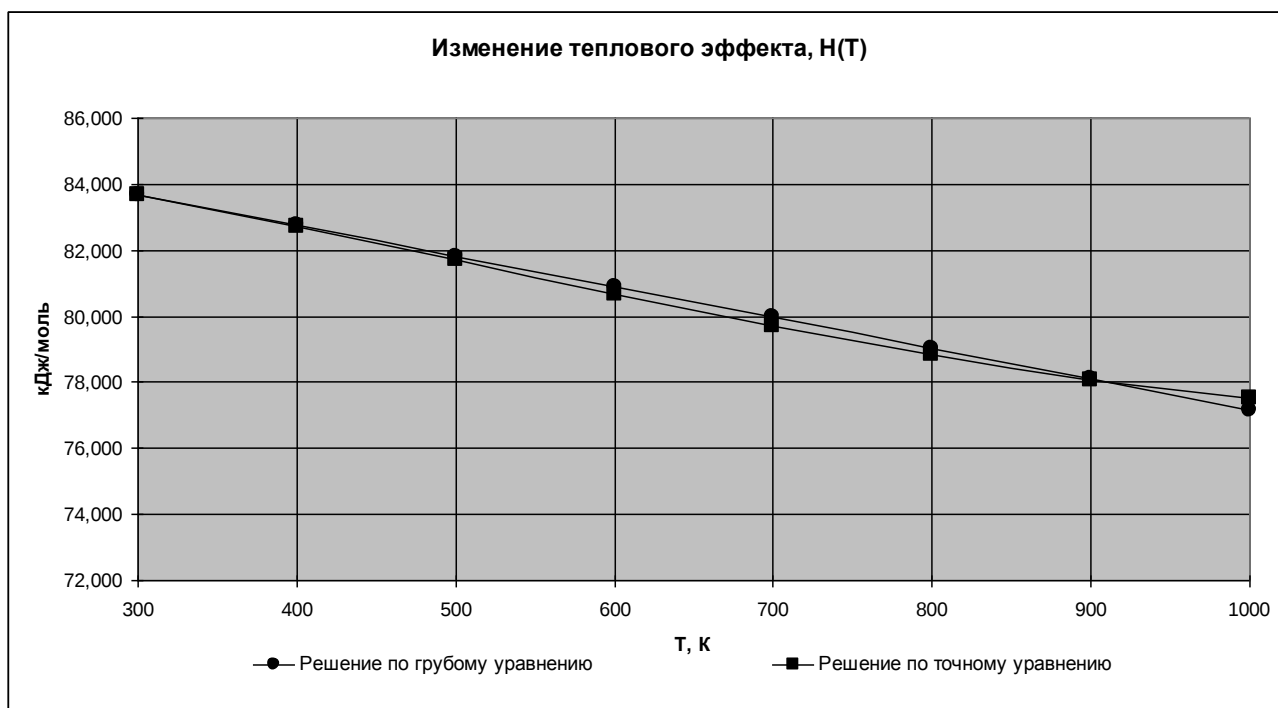
Кимёвий реакциянинг термодинамик ҳисоблаш натижалари 18-жадвалга умумлаштирилади.

Адабиётлар

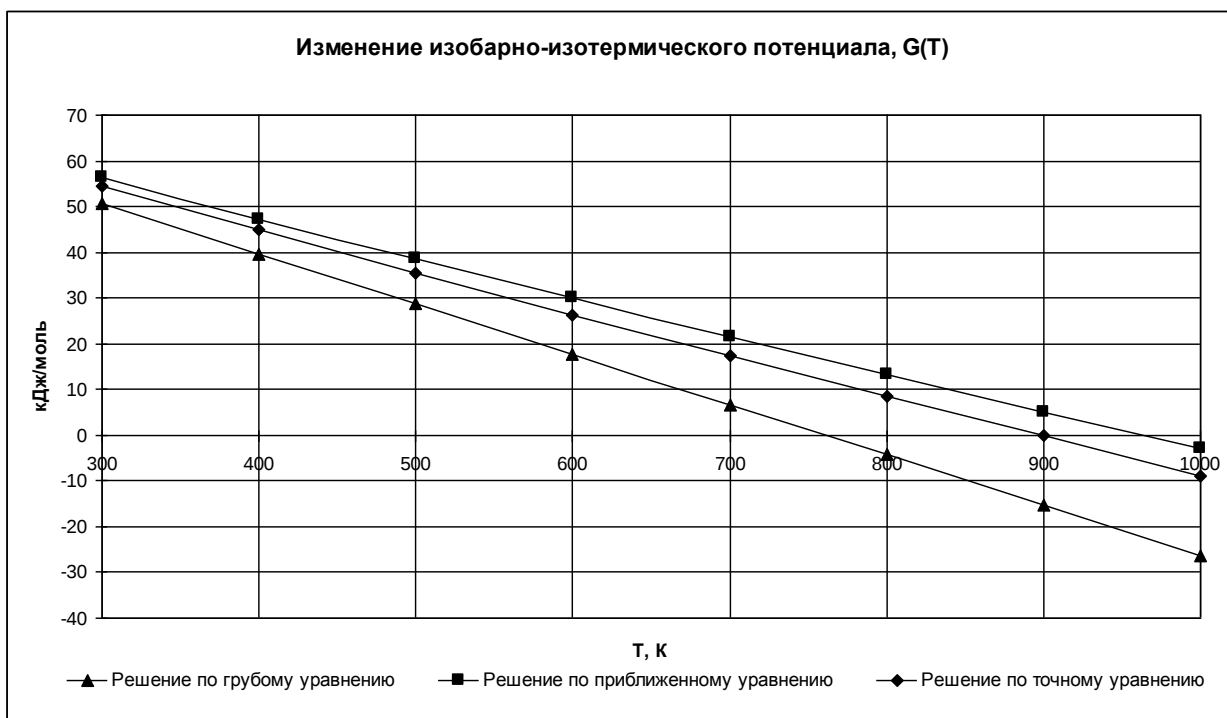
1. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. – Л.: Химия, 1983. -232с.
2. Белоклокова.Т.М, ЖирновБ.С, Алексеев.С.В, Евдокимова.Н.Г. Термодинамический расчет химических реакций. – Уфа.: УГНТУ,1997.-19с.

Илова

1 – расм. Иссиқлик эффекти ўзгаришининг температурага боғлиқлик графиги - $H=f(T)$



2 – расм. Изобаро-изотермик потенциал ўзгаришининг температурага боғлиқлиги $G=f(T)$



3 – расм. Мувозанатдаги унум

