

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

**MIRZO ULUG‘BEK NOMIDAGI
O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

FIZIKAVIY KIMYO

TOSHKENT–2018

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

**MIRZO ULUG‘BEK NOMIDAGI
O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

H.I. Akbarov

FIZIKAVIY KIMYO

kursi bo‘yicha universitetlarning 2-kurs bakalavrlari uchun
seminar mashg‘ulotlaridan uslubiy qo‘llanma

TOSHKENT–2018

Ushbu uslubiy qo'llanma fizikaviy kimyo kursining o'quv dasturi asosida tayyorlangan bo'lib, universitetlarning 5 140500 – Kimyo yo'nalishi 2-kurs bakalavriat talabalari uchun mo'ljallangan. Qo'llanmada fizikaviy kimyo fanining bazaviy tushunchalari, uning boshqa fanlar bilan uzviy bog'liqligi muxokama qilingan hamda kimyoviy termodinamika bobi bo'yicha seminar mashg'ulotlari bayon etilgan.

Uslubiy qo'llanma 5A 140501-Kimyo (Fizikaviykimyo) magistratura mutaxassiligida taxsil olayotgan magistrantlar, fizikaviy kimyo ixtisosligi bo'yicha ilmiy ishlar olib borayotgan mustaqil tadqiqotchi va doktorantlar hamda o'qituvchilar uchun ham tavsiya qilinadi.

Uslubiy qo'llanma Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti Uslubiy kengashida chop etishga tavsiya etilgan («6» aprel 2018 yil, bayonnoma №5).

Taqrizchilar:

SidiqovA.S. –TKTI noorganik va analitik kimyo kafedrasining mudiri, kimyo fanlari doktori, professor.

GafurovaD.A. – O'zMU kimyo fakulteti “Polimerlar kimyosi” kafedrasi mudiri, kimyo fanlari doktori, dosent.

Uslubiy qo'llanma universitetlarning 5 140500–Kimyo yo'nalishi 2-kurs bakalavriat talabalar uchun mo'ljallangan.

Mundarija

Kirish.	4
1-seminar. Fizikaviy kimyoning asosiy tushunchalari.	6
2-seminar. Termodinamikaning matematik apparati: Ideal gaz holat tenglamasining differensial ko'rinishi va termik koeffisientlar.	11
3-seminar. Termodinamikaning birinchi qonuni: Turli jarayonlarda bajarilgan ish, issiqlik va ichki energiya orasidagi bog'lanishlarni taxlil qilish. Termodinamik sistemaning energetik balansini tuzish.	15
4-seminar. Gess va Kirxgoff qonunlari: Termodinamik ma'lumotlar jadvallari bilan tanishish. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini hisoblash va unga temperatura ta'sirini o'rganish.	22
5-seminar. Termodinamikaning ikkinchi qonuni: Entropiya tushunchasining taxlili. Entropiyaning turli jarayonlarda o'zgarishi va sistemaning tartibsizlik darajasidan bog'liqligi haqidagi tasavvurlarni faollashtirish. Sistemada kimyoviy ta'sirlar natijasidagi entropiya o'zgarishlarini hisoblash.	30
6-seminar. Termodinamik potentsiallar va xarakteristik funksiyalar: Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan hamda xarakteristik funksiyalar o'zgarishini belgilab beruvchi asosiy tenglamalardan kelib chiqadigan tenglamalarni nazariy ko'rib chiqishdan xosil bo'ladigan termodinamik munosabatlarni amaliy va nazariy maqsadlar uchun qo'llash usullari bilan tanishish.	39
7-seminar. Kimyoviy muvozanat termodinamikasi. Muvozanat konstantalarini hisoblash usullari: Temkin-Shvarsman usuli bo'yicha va Gibbs energiyasining funksiyasidan foydalanib muvozanat konstantalarini hisoblash.	52
“Kimyoviy termodinamika” bobini o'zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar	61
Adabiyotlar.	67
Ilovalar.	68

KIRISH

Fizikaviy kimyo zamonaviy kimyoning nazariy asosini tashkil etadi. Ilm-fanning rivojlanishi bilan fizikaviy kimyo kursining ahamiyati tobora ortib bormoqda. Ushbu kursning asosiy vazifasi talabalarda fikrlash qobiliyatini rivojlantirish, mazkur fanning zamonaviy holatini chuqur tushunish va olingan nazariy bilimlarni amaliyotga tadbqiq qilish ko'nikmalarini hosil qilishga ko'maklashishdan iboratdir.

Fizikaviy kimyo kafedrası professor-o'qituvchilari tomonidan 2014 yilda universitetlarning kimyo fakultetlari uchun mo'ljallangan darslik nashr etilgan edi. Mualliflar fizikaviy kimyo mavzularini nisbatan qisqa va tushunarli ko'rinishda yoritishni hamda o'quvchilarni ushbu fanni mustaqil ravishda chuqurroq o'zlashtirishga yo'naltirishni o'z oldilariga maqsad qilib qo'ygan edilar. Darslikda fizikaviy kimyodan sistematik bilimlarga va umumiy tasavvurga ega bo'lish uchun mukammal bilish talab qilinadigan eng muhim masalalarga ko'proq e'tibor qaratilgan edi. Lekin, kafedra professor-o'qituvchilarining tajribasi shuni ko'rsatmoqdaki, fizikaviy kimyo fani mustaqil o'zlashtirilishi juda qiyin bo'lgan fanlar qatoriga kiradi. Shu sababli seminar mashg'ulotlarida fizikaviy kimyoni o'zlashtirishga to'g'ri yondoshuv qanday bo'lishi kerakligi, ma'lum mavzularni noorganik, analitik, organik kimyolar hamda kvant kimyosi va modda tuzilishi fanlari bilan bog'liq ravishda o'zlashtirish zarurligi, matematika va fizika fanlaridan qanday bilimlarni qaytarish va mukammal o'zlashtirish talab qilinishi haqida batafsil bayon etiladi. Mavzulardan seminar mashg'ulotlari ishlab chiqilayotganda har bir talabani individual topshiriqlar bilan ta'minlashga katta e'tibor qaratildi. Individual topshiriqlar test ko'rinishida, matrisalar shaklida, turli qonunlarni qo'llashga bog'liq bo'lgan masalalarni echish hamda nazariy savol-javoblar tariqasida amalga oshiriladi. Har bir mavzu bo'yicha yechish yo'llarini batafsil muhokamasi berilgan misollar keltirilgan hamda mustaqil ravishda yechish uchun masalalar keltirilgan.

Ushbu uslubiy qo'llanmani tayyorlashda ko'pgina chet el adabiyotlaridan hamda ko'p yillar davomida kafedra professor-o'qituvchilari tomonidan fizikaviy kimyo fanini o'zlashtirishga turlicha yondoshuvlar asosida ishlab chiqilgan o'quv va uslubiy qo'llanmalardan unumli foydalanilgan.

1–seminar. FIZIKAVIY KIMYONING ASOSIY TUSHUNCHALARI

Maqsad: Fizikaviy kimyoning asosiy tushunchalari bo'yicha talabalarning bilimlarini mustaxkamlash.

Termodinamik sistema moddiy borliqning haqiqiy yoki hayoliy chegara sirt bilan ajratilgan makroskopik qismidir. Termodinamika juda ko'p zarrachalardan iborat bo'lgan sistemalarni o'rganadi. Alohida molekulalar, atomlar yoki elementar zarrachalarga nisbatan termodinamikani qo'llab bo'lmaydi. Agar sistemaning tashqi muhit bilan hech qanday o'zaro ta'sirlanishi bo'lmasa, bunday sistema **izolyasiyalangan** (tashqi muhitdan ajratilgan) deyiladi. Agar chegaradan modda almashinishi kuzatilsa, unda sistema **ochiq** bo'ladi, aks holda, ya'ni hech qanday modda chegara orqali o'tmasa, unda **yopiq sistema** deyiladi. **Izolyasiyalangan sistemadan farqli ravishda yopiq sistema tashqi muhit bilan energiya almashishi mumkin.**

Agar sistema barcha nuqtalarda bir jinsli bo'lsa, uni **gomogen** deyiladi, aks holda fazalar haqida so'z yuritiladi. Bir necha fazalardan tuzilgan sistema **geterogen** deyiladi. Sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajratilgan gomogen sistemaning bir jinsli gomogen material qismlarning to'plamiga **faza** deyiladi.

Sistemani tavsiflovchi fizikaviy va kimyoviy xossalarning to'plami **sistemaning holatidir**. Termodinamik sistema holatning **termodinamik parametrlari** (T, R, V, S, U, S va boshqalar) bilan tavsiflanadi.

Sistemaning asosiy parametrlari bevosita tajribada aniqlanadigan parametrlardir. Bular bosim, temperatura va molyar hajmlar hamda chin eritmalarda asosiy parametrlarga konsentrasiya ham kiradi. **Qolgan parametrlar asosiy parametrlarning funksiyalari hisoblanadi.**

Termodinamikaning asosiy qonunlarini tushunish va talqin qilishni ta'minlaydigan umumiy belgilariga qarab termodinamik parametrlar sinflarga birlashtirilgan. Son qiymatlari jihatdan doimiy kimyoviy tarkibli sistemaning massasiga proporsional bo'lgan termodinamik parametrlar **ekstensiv parametrlar** deyiladi. Ekstensiv parametrlarga hajm (V), massa (m), elektr

zaryadining miqdori (Z), ichki energiya (U), entropiya (S) va boshqalar misol bo'ladi. Son qiymatlari jihatidan sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan parametrlar **intensiv parametrlar** deyiladi. Intensiv parametrlarga bosim, harorat, elektr zaryadining potentsiali, solishtirma ekstensiv kattaliklar (moddaning birlik miqdori uchun olingan) hamda barcha umumlashgan kuchlar kiradi. **Umumlashgan kuchlar va umumlashgan koordinatalar** ham termodinamik parametrlar bo'lib, mexanik kuch (yoki bosim), elektrpotentsiali, kimyoviy potensial va boshqalar umumlashgan kuchlarga va geometrik koordinata, hajm, zaryad, ma'lum komponentning massasi umumlashgan koordinatalarga kiradi. Termodinamik parametrlarning hattoki bittasining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan sistemadagi har qanday o'zgarish **termodinamik jarayon** deyiladi. Agar parametrning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holatlargagina bog'liq bo'lib, jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasa, bunday parametr **holat funksiyasi** deyiladi.

Temperatura – termometriyada aniqlanadigan ob'ekt, uni bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat issiqroq yoki sovuqroq jism haqida tushuncha xosil qilish mumkin. Harorat sistema zarrachalarining o'rtacha kinetik energiyasi bo'lib, jism qanchalik isitilganligining o'lchovidir. Uni haroratga bog'liq bo'lgan boshqa fizikaviy parametrlarning son qiymatlari bo'yicha aniqlanadi, bu esa, yuqorida ta'kidlaganimizdek, empirik harorat shkalalarini tuzishning asosi qilib olingandir.

Issiqlik – moddaning harorati, massasi va tabiatiga bog'liq bo'lgan kattalik bo'lib, alohida zarrachaning kinetik energiyasini belgilaydi. Sistemaga issiqlik berilganda, molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasi ortishi hisobiga, sistemaning harorati ortadi. Demak issiqlik energiya uzatishning bir turidir. Sistemaga berilgan issiqlik har doim ham haroratni oshirmaydi. Masalan, muz suyuqlanayotganda yoki suv qaynayotganda sistemaga issiqlik berish haroratni o'zgartirmaydi va jarayon doimiy haroratda boradi, bunda sistemadagi molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasi o'zgarmasdan faqat potensial energiyasi ortadi. Ushbu issiqlik muzning kristall panjarasini buzishga yoki

suvni bug‘lantirish jarayoniga sarflanadi (eski adabiyotlarda “yashirin issiqlik” deb atalgan).

Ish – bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya uzatishning yana bir turi bo‘lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta’sir qilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiqlik o‘zaro ekvivalentdir. Issiqlikning o‘lchov birligi kaloriya va ishning o‘lchov birligi joule deb qabul qilingan. $1 \text{ kal.} = 4,1875 \text{ J}$ ga teng bo‘lib, issiqlikning mexanik ekvivalenti deyiladi.

Ichki energiya – jism barcha zarrachalarining bir-biri bilan o‘zaro ta’sirlashish potensial energiyasi va alohida zarrachalar harakatining kinetik energiyalari yig‘indisidan tashkil topgan, ya’ni molekulalarning ilgarilanma va aylanma harakati energiyasi, molekulani tashkil qilgan atom va atom guruhlarining ichki molekulyar tebranma harakati energiyasi, atomlardagi elektronlarning aylanish energiyasi, atom yadrolaridagi energiya, molekulalararo o‘zaro ta’sirlashish energiyasi va mikrozzarrachalarga tegishli bo‘lgan boshqa turdagi energiyalardan iboratdir. Ichki energiya sistema energiyasining umumiy zaxirasi bo‘lib, uning tarkibiga to‘liq, bir butun sistemaning kinetik energiyasi va uni holatining potensial energiyasi kirmaydi. Jism ichki energiyasining absolyut qiymati ma’lum emas, uni to‘g‘ridan-to‘g‘ri o‘lchash ham mumkin emas. Sistema energiyasini bir butunligicha bevosita o‘lchaydigan hech qanday usullar mavjud emas. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy xodisalarni o‘rganishga qo‘llashda sistema bir holatdan ikkinchisiga o‘tayotgandagi ichki energiyaning o‘zgarishini bilmoq kifoyadir. Ish yoki har qanday ko‘rinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik faktorlarining ko‘paytmasi sifatida ifodalanadi.

Issiqlik sig‘imi – sistemaning haroratini bir gradusga ko‘tarish uchun talab qilingan issiqlik miqdori bo‘lib, u sistemaga berilgan issiqlikning harorat o‘zgarishi nisbatiga teng. Issiqlik sig‘imi tushunchasining kiritilishi termodinamika tarixida eng katta yutuqlardan biri bo‘lgan.

Bosim – birlik sirt yuzasiga ta'sir qiluvchi kuch bo'lib, turli birliklarda ifodalanadi: *Paskal*, n/m^2 , *bar* va *mmsim.ust*. Bunda doimo sistema bosimining atmosfera bosimi bilan farqi emas, balki absolyut bosim ko'rsatiladi.

Termodinamik sistema qandaydir boshlang'ich holatdan chiqib, qator o'zgarishlarga uchragandan so'ng yana avvalgi holatiga qaytadigan jarayon **aylanma yoki siklik jarayon** deyiladi. Bunday jarayonda har qanday holat parametrlarining o'zgarishi nolga tengdir. Jarayonning borishi sharoitlariga qarab **izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik jarayonlar** bir-biridan farqlanadi, ularda mos ravishda bosim, harorat, hajm yoki entropiyalar o'zgarmas bo'ladi. Adiabatik sharoitda sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashmasligi sababli, termodinamikaning ikkinchi qonunidan entropiyaning o'zgarmas bo'lishi kelib chiqadi.

Atrof muhitda hech qanday o'zgarishlarsiz sistemaning boshlang'ich holatga qaytish imkoniyatini beruvchi jarayon **qaytar (muvozanat) jarayon** deyiladi. Xossalari (harorat, bosim, tarkib, elektrpotensial) vaqt o'tishi bilan o'z-o'zidan o'zgarmaydigan va alohida fazalarning barcha nuqtalarida bir xil qiymatga ega bo'lgan sistemaning holatlari qaytar jarayonlar termodinamikasida ko'rib chiqiladi. Sistemaning bunday holatlari **muvozanat holatlar** deyiladi. Muvozanat jarayonda sistema muvozanat holatlarning uzluksiz qatoridan o'tadi va **kvazistatik jarayon** deb ham ataladi.

Harorat, bosim va fazalarning ichki tarkibi teng taqsimlanmagan va vaqt o'tishi bilan o'zgaruvchan bo'lgan holatlar **nomuvozanat holatlar** deyiladi. Ular **qaytmas (nomuvozanat) jarayonlar termodinamikasida** ko'rib chiqiladi va unga termodinamikaning asosiy qonunlaridan tashqari qator qo'shimcha postulatlar kiritiladi. Jarayonning termodinamik jihatdan qaytar yoki qaytmasligini kimyoviy reaksiyalarning qaytarligi yoki qaytmasligi tushunchalari bilan chalkashtirmaslik kerak. Kimyoda ushbu atamalar to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin bo'lgan har qanday reaksiyalarga qo'llanishi mumkin bo'lib, bunda sistemaning boshlang'ich holatga qaytib kelishida atrof muhitdagi o'zgarishlar e'tiborga olinmaydi.

2-seminar. TERMODINAMIKANING MATEMATIK APPARATI

Maqsad: To'liq differensiallarning fizikaviy kimyoda keng ishlatiladigan ayrim xossalarini ko'rib chiqish.

Sistemaning barcha termodinamik parametrlarini o'zaro bog'lab turuvchi birgina umumiy differensial tenglamadan

$$dG=dH-TdS\text{ yoki }dG=dU-TdS+pdV \quad (1)$$

kelib chiqadigan natijalar tahlili termodinamikaning matematik apparati yordamida amalga oshiriladi. Bu tenglama Gibbsning fundamental tenglamasi deb ataladi. Ammo, ushbu umumiy tenglamani yozish uchun, avvalambor, tajribada o'lchab bo'lmaydigan ikkita juda ham muhim kattalik – energiya va entropiya tushunchalarini kiritishimiz shart. Buni termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari yordamida amalga oshirishimiz mumkin.

Sistemaning parametrlari holat tenglamalari orqali o'zaro bog'langan bo'lib, fizikaviy kimyoning asosiy va zifalaridan biri sistemaning holat tenglamalarini topishdan iboratdir. Sistemaning parametrlari sistema ushbu holatga qanday yo'l bilan kelganiga bog'liq bo'lmaganligi sababli, ushbu kattaliklarning cheksiz kichik o'zgarishi dz to'liq differensialdir (qolgan ikkita parametrlarning cheksiz kichik o'zgarishlari bo'yicha). Ushbu xususiyat termodinamikaga to'liq differensiallar xossalariga asoslangan matematik apparatni beradi. To'liq differensiallarning keyingi muhokamalarda keng ishlatiladigan ayrim xossalarini ko'rib chiqamiz. Quyidagi

$$z = f(x,y) \text{ va } dz = A dx + B dy \quad (2)$$

funksiya to'liq differensial bo'lsin. Unda

$$dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy \quad (3)$$

bo'ladi. (3) dan

$$A = (\partial z / \partial x)_y \text{ va } B = (\partial z / \partial y)_x \quad (4)$$

yoki

$$(\partial A / \partial y)_x = \partial^2 z / \partial x \partial y \quad \text{va} \quad (\partial B / \partial x)_y = \partial^2 z / \partial y \partial x. \quad (5)$$

Hosilaning qiymat idifferensiallashtirish tartibiga bog'liq bo'lmaganligi sababli

$$(\partial A / \partial y)_x = (\partial B / \partial x)_y \quad (6)$$

Ushbu xossa termodinamikada keng qo'llaniladi. (3) tenglamani ko'rib chiqamiz. Agar $z = \text{const}$ bo'lsa, unda $dz = 0$ va (3) tenglamadan:

$$(\partial z / \partial x)_y (dx)_z + (\partial z / \partial y)_x (dy)_z = 0 \quad (7)$$

yoki dy ga bo'lib yuborsak

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z + (\partial z / \partial y)_x = 0, \quad \text{bundan} -(\partial z / \partial y)_x = (\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z$$

Yuqoridagini $(\partial y / \partial z)_x$ ga ko'paytirsak

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial y / \partial z)_x (\partial x / \partial y)_z = -1 \quad (8)$$

ni olamiz, ya'ni aylana bo'yicha olingan uchta xususiy hosilalarning ko'paytmasi doimo -1 ga teng. To'liq differensiallarning boshqaxossalaridan quyidagilari

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (9)$$

Ham ishlatiladi, ya'ni (9) dagi integral jarayon borayotgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning faqat boshlang'ich va oxirgi holatlari bilan belgilanadi. Buning aksini ham ko'rsatish oson. Agar integralning qiymati yo'lga bog'liq bo'lmasa, u holda integral ostidagi kattalik to'liq differensial bo'ladi. (9) tenglamadan $\oint dz = 0$ ekanligi kelib chiqadi, ya'ni to'liq differensialdan yopiq aylana bo'yicha olingan integral nolga tengdir. Barcha mana shu xossalar termodinamik sistemalarning parametrlariga tavsifli bo'lib, kelgusida qo'llaniladi.

AMALIY QISM

Ideal gaz holat tenglamasining differensial

ko‘rinishi va termik koeffisientlar.

Eng sodda holat tenglamalari past bosimlardagi gazlar uchun chiqarilgan: Klapeyron-Mendeleev, Van-der-Vaals, Bertlo va boshqa tenglamalar. Vaqt o‘tishi bilan massasi va tarkibi doimiy va bir jinsli eng sodda sistemaning holatini aniqlash uchun uchta mustaqil o‘zgaruvchidan ikkitasini bilish kifoyadir. Murakkabroq sistemalarda mustaqil o‘zgaruvchilarga konsentrasiya, elektrzaryadi, elektrostatik potensial, magnit maydonining kuchlanganligi va boshqalar kirishi mumkin.

Ideal gaz holat tenglamasining differensial ko‘rinishini keltirib chiqarish uchun yuqorida ko‘rib chiqilgan matematik apparatdan foydalanamiz.

Eng sodda sistemaning r, V, T o‘zgaruvchilarini bog‘lab turuvchi holat tenglamasining mavjudligiga asoslanib, holat parametrlarining xususiy xossalari orasidagi munosabatlarni topamiz. Holat tenglamasining umumiy ko‘rinishi quyidagicha $f(p, V, T) = 0$ (10)

Ushbu tenglamani hajmga $V = f_1(p, T)$ (11)

nisbatan yechsak, aylana bo‘yicha olingan uchta xususiy hosilalarning ko‘paytmasi, yuqorida ko‘rsatilgandek, doimo -1 ga teng bo‘lganligi sababli

$$(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p = -1 \quad (12)$$

(12) tenglama umumiy xususiyatga ega. Xuddi shunday ifodalar o‘zaro funksional bog‘langan xohlagan uchta o‘zgaruvchiga olinishi mumkin. (12) tenglama ideal gaz holat tenglamasining differensial ko‘rinishi bo‘lib, unga kiruvchi xususiy hosilalar fazalarning ma’lum muhim xossalari bilan bog‘langan. Masalan, jismning termik kengayish koeffisienti α xususiy hosilalar bilan quyidagicha bog‘langan:

$$\alpha \equiv (\partial V / \partial T)_p \cdot 1/V_0 \quad (13)$$

bu yerda V_0 – standart T_0 haroratdagi (odatda 0°S) fazaning hajmi.

Bosimning ortish β (yoki gazning elastiklik koeffisienti) va izotermik siqilish γ koeffisientlari bilan xususiy hosilalar o'rtasida quyidagicha bog'liqlik mavjud:

$$\beta \equiv (\partial r / \partial T)_v \cdot 1/p_0 \quad (14)$$

$$\gamma \equiv -(\partial V / \partial p)_t \cdot 1/V_0 \quad (15)$$

bu yerda: r_0 – standart bosim (odatda 1 atm);

V_0 – berilgan harorat va r_0 bo'lgandagi jismning hajmi.

(13-15) tenglamalardan (12) tenglamaga xususiy hosilalarning qiymatlarini quysak, α , β va γ termik koeffisientlar orasidagi o'zaro munosabatni keltirib chiqaramiz:

$$\beta p_0 \gamma V_0 / \alpha V_0 = 1 \quad (16)$$

V_0 va V_0 kattaliklar qattiq jism va suyuqliklar uchun oddiy haroratlarda yaqin, shu sababli qisqartirilishi mumkin va $r_0 = 1$ da

$$\beta \gamma / \alpha = 1 \quad (17)$$

munosabat kelib chiqadi. (17) tenglama termik koeffisientlar orasidagi munosabatni ko'rsatadi va ularning ikkitasi tajribada topilsa (odatda α va β), uchinchisini ushbu tenglamadan hisoblash bo'ladi.

Termik koeffisientlarni bilish ideal gaz qonunlarini va absolyut haroratning kelib chiqishini tushunishga yordam beradi. Masalan, termik kengayish koeffisientini holat tenglamasidan va Sharl-Gey-Lyussakning qonuni $V = V_0(1 + \alpha t)$ tenglamasidan aniqlash bir xil natijaga olib keladi.

3-seminar. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI

Maqsad: Turli jarayonlarda bajarilgan ish, issiqlik va ichki energiya orasidagi bog'lanishlarni taxlil qilish. Termodinamik sistemaning energetik balansini tuzish.

NAZARIY QISM

Termodinamikaning birinchi qonuni. Ichki energiya, ish va issiqlik orasidagi o'zaro bog'lanish termodinamikaning birinchi qonuni asosida o'rnatiladi. Termodinamikaning birinchi qonuni insoniyatning ko'p asrlik tajribasidan kelib chiqqan postulatdir. Kimyoviy termodinamika uchun juda ham muhim bo'lgan ta'riflardan biri ichki energiya orqali ifodalanadi: ichki energiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liqdir. Sistema ichki energiyasining o'zgarishi ΔU atrof muhit bilan issiqlik Q va ish W almashinish hisobiga sodir bo'lishi mumkin. Agar sistema olgan issiqlikni va sistema bajargan ishni musbat desak, unda termodinamikaning birinchi qonunidan sistemaning tashqaridan olgan issiqligi ichki energiyaning o'zgarishiga va sistema bajargan ishga sarflanadi. Termodinamika birinchi qonunini matematik nuqtai nazardan integral ko'rinishda

$$Q = \Delta U + W \quad (1)$$

differentensial ko'rinishda

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (2)$$

va faqat tashqi bosimga qarshi kengayish ishi bajarilayotgan xususiy hol uchun

$$\delta Q = dU + p dV \quad (3)$$

ko'rinishlarda analitik ifodalash mumkin. (2) va (3) tenglamalarda dU sistema ichki energiyasining to'liq differensialidir, to'liq differensialning xossalari esa, holat funksiyasining xossalariга mos keladi, bunda funksiyaning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi shartlarga bog'liqligini va jarayonning yo'lga bog'liq emasligini ta'kidlab o'tamiz. Ichki energiyadan farqli, issiqlik va ish holat funksiyalari emas, ular jarayonning yo'lga bog'liq, ammo ularning

ayirmasi jarayonning yo'liga bog'liq emas ekanligi yuqoridagi tenglamalardan kelib chiqadi.

Issiqlik sig'imi. Termokimyoviy va termodinamik hisoblarda gazsimon, qattiq va suyuq jismlarning issiqlik sig'implaridan foydalaniladi. Bir birlik moddani $1K$ ga isitish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdori issiqlik sig'imi deyiladi. Solishtirma va molyar issiqlik sig'implari bor. Fizik-kimyoviy va termodinamik hisoblarda molyar issiqlik sig'implaridan foydalaniladi. Gazsimon moddalar uchun o'zgarmas hajmdagi S_v va o'zgarmas bosimdagi C_p issiqlik sig'implari farqlanadi.

Dyulong va Pti qonuni kristall oddiy moddalarning (metallarning) issiqlik sig'imi S_v bir xil va taxminan $\sim 6,4 \text{ kall}/(g \cdot \text{atom} \cdot \text{grad})$ ga tengligini ko'rsatadi. Ammo, Dyulong va Pti qonuni juda ham taxminiydir. Bundan tashqari, Dyulong va Pti bo'yicha issiqlik sig'imi haroratga bog'liq emas. Ushbu qonun faqat yuqori haroratlardagina to'g'ri natijalarga olib keladi. Harorat pasayganda, ayniqsa absolyut nol yaqinida, kristall moddalarning issiqlik sig'imi S_v keskin kamayadi. Juda past haroratlarda kinetik nazariyaning xulosalari mutlaqo ishlamay qoladi. Ushbu natijalarni kvant nazariyasi asosidagina tushuntirish mumkin. 1907 yilda Eynshteyn birinchi bor kvant nazariyasini qattiq jismlarning issiqlik sig'implarini hisoblash uchun qo'llagan. Keyinchalik Debay uni rivojlantirgan va tajriba bilan juda yaqin natijalarni olgan. Eynshteyn va Debay formulalaridan turli qattiq moddalar uchun S_v ni yetarli aniqlikda hisoblash mumkin. S_v ning qiymatlaridan empirik tenglamalar yordamida S_r ni topish mumkin.

Suyuqliklar uchun issiqlik sig'imi nazariyasi hozirgi kungacha yaratilmagan bo'lib, faqat ayrim qonuniyatlar mavjud. Suyuqliklarning issiqlik sig'imi qattiq moddalarnikidan yuqoriroqdir. Suyuqliklar kichik haroratlar oralig'ida mavjud bo'lganligi sababli, ularni issiqlik sig'implarining haroratga bog'liqligini hisobga olmasa ham bo'ladi (juda ham aniq bo'lmagan hisoblarda).

Chin va oʻrtacha issiqlik sigʻimlari mavjud: 1 mol moddaga berilishi kerak boʻlgan cheksiz kichik issiqlik miqdorini haroratning cheksiz kichik ortishiga nisbati chin molyar issiqlik sigʻimi deyiladi: va

$$C = \delta Q/dT, \quad J/(mol \cdot K) \quad (4)$$

1 mol moddaga berilgan maʼlum miqdordagi issiqlikni T_2-T_1 haroratlarning farqiga nisbati T_1 dan T_2 gacha boʻlgan haroratlar oraligʻidagi oʻrtacha molyar issiqlik sigʻimi $\bar{C}$ deyiladi:

$$\bar{C} = Q/T_2-T_1 \quad (5)$$

Oʻzgarmas hajmda jismga uzatilgan issiqlik miqdori uni ichki energiyasining ortishiga teng:

$$Q_v = \Delta U \quad (6)$$

Oʻzgarmas bosimda jismga uzatilgan issiqlik miqdori uning entalpiyasi ortishiga teng:

$$Q_r = \Delta H \quad (7)$$

Bundan oʻzgarmas hajm va bosimda chin molyar issiqlik sigʻimi uchun:

$$C_v = (\partial U/\partial T)_v; \quad C_p = (\partial H/\partial T)_p \quad (8)$$

Agar hajm va bosimning oʻzgarmasligi koʻrsatilgan boʻlsa, harorat boʻyicha xususiy hosilani toʻliq differensial bilan almashtirib boʻladi va n mol modda uchun: $V=const$ da:

$$dQ_v = dU = nC_v dT \quad (9)$$

$$r = const \text{ da: } dQ_p = dH = nC_p dT \quad (10)$$

deb yozish mumkin. Yoki integral koʻrinishda:

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (11)$$

Agar koʻrilayotgan haroratlar oraligʻida issiqlik sigʻimini oʻzgarmas deb (taqriban) hisoblasak,

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2-T_1); \quad Q_p = \Delta H = nC_p(T_2-T_1) \quad (12)$$

Hisob-kitoblarda S_r ni tajribada aniqlangan S_v qiymatlari bo'yicha va aksincha, topiladi. Buning uchun (S_r-S_v) issiqlik sig'implarning farqini bilish kerak.

Buning uchun $H = U+pV$ tenglamadan harorat bo'yicha ($p=const$ da) xususiy hosila olamiz (1 mol modda uchun):

$$(\partial H/\partial T)_p = (\partial U/\partial T)_p + p(\partial V/\partial T)_p \quad (13)$$

kelib chiqadi.

Yuqoridagi $S_v=(\partial U/\partial T)_v$; $S_p=(\partial H/\partial T)_p$ tenglamalardan

$$S_p-S_v = (\partial H/\partial T)_p - (\partial U/\partial T)_v \quad (14)$$

hosil qilamiz va (13) qiymatlarni (14) ga qo'ysak (15) chiqadi:

$$S_p-S_v = (\partial U/\partial T)_p - (\partial U/\partial T)_v + p(\partial V/\partial T)_p \quad (15)$$

Qattiq va suyuq moddalar uchun S_p-S_v farq kichik, chunki ularning hajmlari harorat ta'sirida deyarli o'zgarmaydi.

Gazlar uchun S_p-S_v farq katta va uni hisobga olish kerak. Ideal gazning ichki energiyasi hajm va bosimga bog'liq emas. Shuning uchun (15) tenglamaning o'ng tarafidagi 1- va 2-xadlar orasidagi farq nolga teng.

1 mol ideal gazning holat tenglamasini T bo'yicha differensiallasak, (16) ni hosil qilamiz:

$$p(\partial V/\partial T)_p = R \quad (16)$$

Ushbu (16) tenglamani (15) ga qo'yib, ideal gaz uchun $S_p-S_v = R = 8,314$ J/(mol·K) hosil qilamiz.

Gaz va qattiq jismlar issiqlik sig'imining molekulalar harakati bilan bog'liqligi. Ideal gazning o'zgaras hajmdagi molyar issiqlik sig'imini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$C_v = C_{il.} + S_{ayl.} + S_{tebr.} + S_{el.o'tish} \quad (17)$$

bu yerda: $S_{il.}$ –molekulalarning ilgarilanma harakati bilan bog'liq bo'lgan gazning issiqlik sig'imi; $S_{ayl.}$ –molekulalarning aylanma harakati bilan bog'liq issiqlik sig'imi; $S_{tebr.}$ –molekulalardagi atomlarning tebranma harakati bilan bog'liq issiqlik sig'imi; $S_{el.o'tish}$ –molekulalardagi elektronlarning o'tishi bilan bog'liq issiqlik sig'imi.

Elektronlarning yuqoriroq energiyali pog'onaga o'tishi nisbatan yuqori haroratlarda sodir bo'ladi ($2000K$ dan katta). Bunday haroratlarda bilan amalda kuch kelmaganligimiz sababli, (14) dagi oxirgi qo'shiluvchini e'tiborga olmasak bo'ladi. Molekulyar-kinetik nazariyaga binoan 1 mol gaz uchun 1 ta erkinlik darajasiga to'g'ri keladigan issiqlik sig'imi $\frac{1}{2}R$ ga teng. Molekulyar kinetik nazariyada erkinlik darajasi deb, molekulaning murakkab harakatidagi alohida ajratib qarash mumkin bo'lgan mustaqil harakat turlarining soni tushiniladi. Gazlarning molekulalari 3 ta ilgarilanma erkinlik darajasiga (3 ta perpendikulyar yo'nalishlardagi koordinata o'qlari) ega. Shuning uchun gazning molyar issiqlik sig'imi $\frac{2}{3}R$ ga teng (ilgarilanma harakat uchun). Chiziqli bo'lmagan ko'p atomli molekulalar 3 ta ilgarilanma erkinlik darajasidan tashqari, 3 ta aylanma erkinlik darajasiga ega. Shuning uchun ko'p atomli chiziqli bo'lmagan molekulalardan iborat gazning molyar issiqlik sig'imi $\frac{6}{2}R$ ga teng. 2 atomli va 3 atomli chiziqli molekulalar 2 ta aylanma erkinlik darajasiga ega, chunki atomlarning markazidan o'tuvchi o'qning atrofidagi molekulaning inersiya momenti juda kichik va uni hisobga olmasa bo'ladi. Shuning uchun chiziqli molekulalardan iborat aylanma harakat bilan bog'liq gazning issiqlik sig'imi R ga teng.

AMALIY QISM

Ideal gazning turli jarayonlardagi kengayish ishi, jarayon issiqligi va ichki energiya o'zgarishi (jarayonlar energetik balansining sxemasi):

Jarayon Izobar Izoterm Adiabat

Hajm o'zgarishi ishi

$$W_p = p\Delta V = nR(T_2 - T_1) \quad W_t = nRT \ln(V_2/V_1) \quad W_s = nC_V(T_1 - T_2) \quad (18)$$

Jarayon issiqligi

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1) \quad Q_t = W_t \quad Q_s = 0 \quad (19)$$

Ichki energiya o'zgarishi

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad \Delta U = 0 \quad \Delta U = -W_S \quad (20)$$

Izoxorik jarayonda kengayish ishi bajarilmaydi $W_V = 0$. Ideal gazning ichki energiyasi faqat haroratning funksiyasidir, Joul qonuni bo'yicha

$$(\partial U / \partial V)_T = (\partial U / \partial p)_T = 0; \quad U_T = \text{const} \quad (21)$$

Ichki energiyaning o'zgarishi izobarik va izoxorik jarayonlarda bir xil bo'ladi:

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (22)$$

Jarayon issiqligi ichki energiyaning o'zgarishiga teng bo'ladi:

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (23)$$

Puasson tenglamalari. Ideal gazning adiabat tenglamasini chiqarish uchun $\delta Q = p dV + C_V dT$ dan $\delta Q = 0$ bo'lganligi sababli, $-nC_V dT = p dV$ tenglamadan:

$$p dV + C_V dT = 0 \quad (24)$$

(24) ga $p = RT/V$ qo'yib, T ga bo'lsak, $(R dV/V) + C_V dT/T = 0$ va $R = C_p - C_V$ bo'lgani uchun

$$(C_p - C_V) dV/V + C_V dT/T = 0 \quad (25)$$

(25) ni C_V ga bo'lib, $C_p/C_V = \gamma$ deb belgilaymiz:

$$(\gamma - 1) dV/V + dT/T = 0 \quad (26)$$

(26) ni integrallasak,

$$\ln V^{\gamma-1} + \ln T = \text{const} \text{ yoki } TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (27)$$

hosil bo'ladi.

Xuddi shu yo'l bilan

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const} \quad (28)$$

tenglamasini chiqaramiz. (27) ni (28) ga bo'lsak,

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (29)$$

ni olamiz. (27-29) tenglamalar Puasson tenglamalari deyiladi.

TOPSHIRIQ

Yuqoridagi nazariy ma'lumotlarni taxlil qilgandan so'ng talabalarga 1 mol ideal gaz termodinamik sistemasi uchun asosiy izoparametrik jarayonlarning energetik balansini tuzish bo'yicha individual topshiriq beriladi.

Individual topshiriqda har bir talaba o'zining familiyasi, ismi va sharifini yozadi. Talabanning familiyasidagi xarflarning soni sistemaning temperaturasini, ismidagi xarflarning soni gazning mollar sonini va sharifidagi xarflarning soni gazning hajmini (litrlarda) belgilaydi.

Masalan: a) Akbarov b) Hamdam v) Ikromovich

$$T = 7^{\circ}\text{Sn} = 6 \quad V = 9$$

v) ni 3 ga bo'lgandagi qoldiq gazning atomligini bildiradi:

Qoldiq quyidagilarga teng bo'lishi mumkin: 1 2 0

Gazning atomligi quyidagicha bo'ladi: 1 2 3

Xisoblarning natijalari yuqorida ko'rsatilgan energetik balans ko'rinishida yoziladi. Xisoblashlarda barcha jarayonlar uchun gaz 2 marta kengayadi deb olinadi. Talabalar bilan birgalikda izobar kengayishda temperatura $T_2 = T_1 \times 2$ ga va adiabatik kengayishda $T_2 = T_1 \times 2^{1-\gamma}$ ga teng ekanligi aniqlanadi. Xisoblashlarda quyidagi jadvalda berilgan ma'lumotlardan foydalaniladi:

Gazning atomligi	$\gamma = C_p/C_v$	C_p	C_v	$2^{1-\gamma}$
1	1,667	4,968	2,981	0,6300
2	1,400	6,955	4,968	0,7579
3	1,333	7,948	5,961	0,7937

Tekshirishni osonlashtirish maqsadida energetik balansning hamma elementlarini qamrab oluvchi 1 mol gaz uchun mumkin bo'lgan barcha hollarga xisoblangan natijalar ilovada keltirilgan jadvalda berilgan.

4–seminar. GESS VA KIRXGOFF QONUNLARI

Maqsad: Termodinamik ma'lumotlar jadvallari bilan tanishish. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini xisoblash va unga temperatura ta'sirini o'rganish.

NAZARIY QISM

Entalpiya. Faqat kengayish ishi bajariladigan jarayonlar uchun termodinamikaning 1-qonunidan:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (1)$$

$V = \text{const}$ da (1) ni integrallasak,

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (2)$$

$p = \text{const}$ da (1) ni integrallab, o'zgartirish kirisak,

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ yoki } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (3)$$

Qavs ichidagi ifodani H bilan belgilasak,

$$H \equiv U + pV \quad (4)$$

Ushbu funksiya entalpiya deyiladi, uni ko'pincha issiqlik saqlami deb ham atashadi. Ammo ushbu atama noto'g'ri tushuncha keltirib chiqarishi mumkin, chunki absolyut nol da ham $N_0 > 0$, ammo issiqlik yutilmaydi va chiqarilmaydi. Entalpiya, ichki energiya kabi, holat funksiyasidir (chunki pV ham holat funksiyasi). (3) va (4) lardan:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5)$$

Shunday qilib, izobar jarayonning issiqligi sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng. Issiqlikning juda kichik o'zgarishlari uchun (izoxorva izobar jarayonlar uchun)

$$\delta Q_V = dU \text{ va } \delta Q_p = dH \quad (6)$$

(2) va (5) tenglamalardan izoxor va izobar jarayonlarda jarayonning issiqligi holat funksiyasi xossasiga ega bo'lib qoladi, ya'ni u jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi.

H funksiyasining to'liq differensialini topish uchun (4) tenglamani differensiallaymiz:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (7)$$

dU ning o'rniga (1) tenglamadan, shuning uchun δQ ning o'rniga $\delta Q = h dp + C_p dT$ tenglamadan qiymatlarini qo'yib ushuni olamiz:

$$dH = \delta Q + V dp = h dp + C_p dT + V dp = (h + V) dp + C_p dT \quad (8)$$

Agar bosim o'zgaras bo'lsa, funksiyaning to'liq differensial qiymatiga teng bo'ladi:

$$dH = C_p dT \quad (9)$$

Entalpiyaning o'zgarishi ko'p hollarda osongina o'lchanishi mumkin, Shuning uchun ushbu funksiya termodinamik tadqiqotlarda keng qo'llaniladi. Termodinamikaning tenglamalaridan foydalanib, entalpiyaning absolyut qiymatini hisoblab bo'lmaydi, chunki u o'z ichida ichki energiya absolyut qiymatini tutadi.

Gess qonuni. Gess qonuni termodinamika 1-qonunining matematik mahsuli bo'lib, termokimyoning nazariy asosini tashkil qiladi. Gess qonunining quyidagi ta'riflari bor:

-kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti (ichki energiya o'zgarishi) dastlabki va oxirgi moddalar holati bilan tarkibiga bog'liq bo'lib, reaksiya olib borilgan yo'lga bog'liq emas;

-har qanday yopiq jarayon uchun (sistema dastlabki holatga qaytadigan) izoxorik yoki izobarik jarayonlarda chiqarilgan yoki yutilgan issiqlikning algebraik yig'indisi har doim nolga tengdir.

Yopiq siklik sistemalarda holat funksiyalari o'zgarmaganligidan

$$\oint dU = 0; \quad \oint dH = 0 \quad (10)$$

yuqoridagi ikki ta'rif kelib chiqadi.

Termokimyoviy tadqiqotlarda termodinamikaning 1-qonunini turli fizik-kimyoviy jarayonlarning (kimyoviy reaksiyalar, fazaviy o'tishlar, kristallanish jarayonlari, erish, bo'kish, ho'llanish va boshqa jarayonlar) issiqlik effektlarini hisoblashga tatbiq qilinishi ko'rib chiqiladi.

Izoxorik va izobarik jarayonlardagi reaksiya issiqligi reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi (ushbu jarayonlarda faqat kengayish ishi bajarilishi mumkin). Endotermik reaksiya issiqlik yutilishi bilan boradi va musbat bo‘ladi. Ekzotermik reaksiya issiqlik chiqishi bilan boradi va manfiy deb qabul qilingan.

(7) tenglamadan $p = \text{const}$ da

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ va } W = \Delta nRT \quad (11)$$

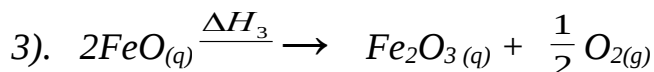
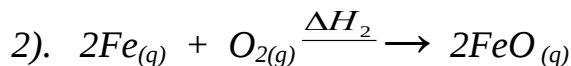
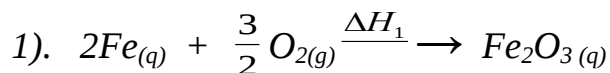
tenglamadan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (12)$$

ΔU ma’lum bo‘lsa (11) tenglamadan ΔN ni topish mumkin.

Agar reaksiya kondensirlangan (suyuq va qattiq) fazalarda borayotgan bo‘lsa, ΔN va ΔU lar orasidagi farqni hisobga olmasa bo‘ladi, chunki hajm o‘zgarishi deyarli kuzatilmaydi.

Termokimyoviy tenglamalarni yozayotganda reagentlarning agregat holatlari va reaksiyaning issiqlik effekti ko‘rsatiladi:



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

Gess qonuni bo‘yicha ikkita reaksiyaning issiqlik effekti ma’lum bo‘lsa, uchinchisini aniqlash mumkin:

1-yo‘l bo‘yicha borayotgan reaksiyaning issiqlik effekti 2-yo‘ldan borayotgan 2 ta reaksiya issiqlik effektlarining yig‘indisiga teng.

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi.

–Lavuaze-Laplas qonuni. Kimyoviy birikmaning parchalanish issiqlik effekti ΔN_{21} . Uning hosil bo‘lish issiqlik effekti ΔN_{12} ga. Absolyut son jihatidan teng bo‘lib, ishora unga qarama-qarshi qiymatga egadir. Yopiq jarayon bo‘lgani uchun (1-2-1), Gess qonuni bo‘yicha:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} = 0, \text{ bundan } \Delta H_{12} = -\Delta H_{21} \quad (13)$$

–Ikki reaksiya borayotgan bo‘lsa va u har xil oxirgi holatga olib kelsa, bu ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi 1-oxirgi holatdan 2-siga o‘tish issiqlik effektiga ΔH_{32} teng.

Gess qonunini ta’rifidan: $\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0$; $\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = -\Delta H_{23}$, chunki 1-xulosadan $\Delta H_{31} = -\Delta H_{13}$; $-\Delta H_{23} = \Delta H_{32}$.

Shuning uchun,

$$\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = \Delta H_{32} \quad (14)$$

–Har xil boshlang‘ich holatga ega bo‘lgan ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi bir boshlang‘ich holatdan ikkinchisiga o‘tish issiqlik effektiga teng.

Yopiq sikl (1-3-2-1) uchun Gess qonuni bo‘yicha $\Delta N = 0$ yoki

$$\Delta H_{13} + \Delta H_{32} + \Delta H_{21} = 0 \text{ bundan } \Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12} \quad (15)$$

–Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulotlar hosil bo‘lish issiqliklarining yig‘indisi bilan boshlang‘ich moddalar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi orasidagi ayirmaga teng:

$$\Delta H^0_{reaksiya} = \sum \nu_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.} - \sum \nu_{b..m.} \Delta H_f^{b.m.} \quad (16)$$

bu yerda: $\Delta H^0_{reaksiya}$ – reaksiyaning issiqlik effekti; $\sum \nu_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.}$ – mahsulotlarning hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi; $\sum \nu_{b..m.} \Delta H_f^{b.m.}$ – boshlang‘ich moddalar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi; $\nu_{mahs.}$ va $\nu_{b..m.}$ – stexiometrik koeffisientlar.

–Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti boshlang‘ich moddalar yonish issiqliklari yig‘indisi bilan mahsulotlar yonish issiqliklari yig‘indisining ayirmasiga teng:

$$\Delta H_{reaksiya} = \sum \nu_{b..m.} \Delta H^{b..m.} - \sum \nu_{mahs.} \Delta H^{mahs.} \quad (17)$$

Issiqlik sig‘imining temperaturaga bog‘liqligi. Termodinamik hisoblarda reaksiyada qatnashayotgan moddalarning issiqlik sig‘imini va uning haroratga bog‘liqligini bilish kerak. Turli haroratlar uchun issiqlik sig‘imi tajribada aniqlanadi yoki nazariy hisoblanadi.

Issiqlik sig'iminining turli haroratlardagi tajribaviy qiymatlari quyidagi empirik darajali qatorlar bilan ifodalanadi (interpolyasion tenglamalar):

$$C_p = a + bT + c'T^2 \quad (18)$$

yoki

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (19)$$

bu yerda a, b, c, c', d – empirik konstantalar.

Kirxgoff qonuni. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti faqat ta'sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina emas, balki tashqi sharoitlarga ham bog'liq, avvalambor haroratga. Kirxgoff qonuni jarayon issiqlik effektining haroratga qarab o'zgarishini ko'rsatadi va unga ko'ra biror jarayon issiqlik effektining termik koeffisienti sistema umumiy issiqlik sig'iminining o'zgarishiga tengdir. Kirxgoff tenglamasini keltirib chiqarish uchun

$$Q_v = -\Delta U_v = -(U_2 - U_1) \quad (20)$$

deb qabul qilamiz, bu yerda U_2 va U_1 – sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlari ichki energiyasi. (20) tenglamadan harorat bo'yicha xususiy hosilasini olsak,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = -\left[\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v\right] = -[\Sigma C_v^{\text{II}} - \Sigma C_v^{\text{I}}] = -\Delta C_v \quad (21)$$

bo'ladi, bu yerda ΣC_v^{II} va ΣC_v^{I} – reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffisientlarni hisobga olgan holda, reaksiya mahsulotlari va boshlang'ich moddalarning o'zgarmas hajmdagi isiqlik sig'imlarining yig'indilari; $\Delta C_v = \Sigma C_v^{\text{II}} - \Sigma C_v^{\text{I}}$ – issiqlik sig'imlarining algebraik yig'indisi bo'lib, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning issiqlik sig'implari manfiy ishora bilan, hosil bo'layotganlarniki musbat ishora bilan olinadi. Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarmas hajmda ichki energiyaning o'zgarishiga tengligini (20) hisobga olib, (21) tenglamani ntegrallasak,

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_v dT \quad (22)$$

hosil bo'ladi, bu yerda ΔU_{298}^0 —harorat 298K bo'lganda sistema ichki energiyasining o'zgarishidir. O'zgarish bosimda boruvchi jarayonlar uchun xuddi yuqoridagiga o'xshash:

$$Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1) \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = -\left[\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p\right] = -[\Sigma C_p^H - \Sigma C_p^I] = -\Delta C_p \quad (24)$$

Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarish bosimda entalpiyaning o'zgarishiga tengligini (23) hisobga olib, (24) tenglamani integrallasak:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (25)$$

Kirxgoffning (22) va (25) tenglamalari kimyoviy termodinamikada keng qo'llaniladi, chunki ular standart sharoitdagi ma'lumotlar asosida turli haroratdagi issiqlik effektlarni topish imkoniyatini beradi. Kirxgoff tenglamalarini yechish uchun ta'sirlashayotgan moddalar C_V va C_p qiymatlarining haroratga bog'liqligini (18,19) bilish kifoyadir.

Issiqlik effektining berilgan T haroratdagi qiymatini aniqlash uchun yuqoridagi integralning quyi va yuqori chegaralari quyidagi tenglamalardan foydalanib xisoblanadi

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta a \cdot dT + \int_{298}^T \Delta b \cdot T dT + \int_{298}^T \Delta c' \cdot T^{-2} dT + \int_{298}^T \Delta c \cdot T^2 dT + \int_{298}^T \Delta d \cdot T^3 dT \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot T - \Delta a \cdot 298 + \Delta b \cdot \frac{T^2}{2} - \Delta b \cdot \frac{298^2}{2} - \Delta c' / T + \frac{\Delta c'}{298} + \\ + \frac{\Delta c \cdot T^3}{3} - \Delta c \cdot \frac{298^3}{3} + \Delta d \cdot \frac{T^4}{4} - \Delta d \cdot \frac{298^4}{4} \end{aligned} \quad (27)$$

va ularning farqi standart sharoitda aniqlangan issiqlik effektiga tuzatma sifatida qo'shiladi.

AMALIY QISM

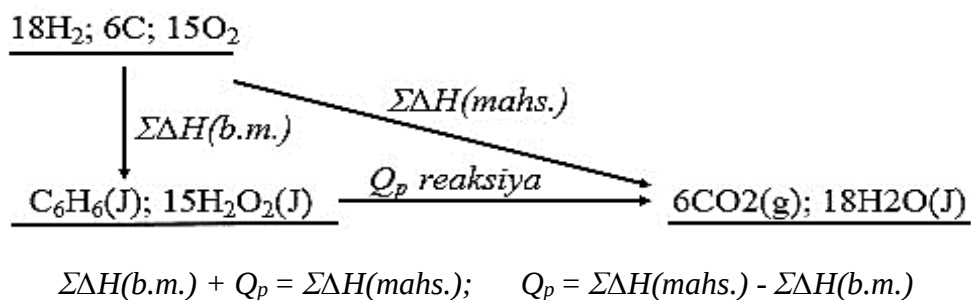
Talabalar fizik-kimyoviy kattaliklar keltirilgan ma'lumotnoma kitoblaridan qanday foydalanish kerakligi bilan batafsil tanishtiriladi. Shundan so'ng kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini xisoblash bo'yicha topshiriq beriladi. Avvalambor ushbu tushunchani eslatib qo'yiladi. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti haqidagi ma'lumot reaksiya jarayonini sanoat miqyosida o'tkazayotganda sovutish yoki isitish qurilmalarining xisob-kitobini qilishda, yoqilg'ilarning sifatini baholashda, kimyoviy muvozanatlarni xisoblashda va boshqa ko'p hollarda qo'llaniladi.

Asosiy tenglamalar (2,5,6,8,11,12,22) talabalar yordamida keltirib chiqariladi. Moddalarning standart xosil bo'lish issiqliklari tushunchasi ta'riflanadi va konkret kimyoviy reaksiya uchun Gess qonunidan foydalanib jarayonning issiqlik effekti (standart sharoit uchun) xisoblab topiladi. So'ngra(18,19, 25-27) tenglamalar yordamida Kirxgoff qonuni bo'yicha reaksiyaning issiqlik effektiga temperaturaning ta'siri ko'rib chiqiladi.

TOPSHIRIQ

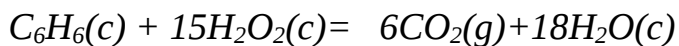
Reaksiyada qatnashayotgan moddalarning standart xosil bo'lish issiqliklari yordamida Gess qonunidan foydalanib benzolning vodorod peroksid bilan oksidlanish reaksiyasining issiqlik effektini xisoblang.

Reaksiyaning issiqlik effekti quyidagi sxema bo'yicha xisoblanishi mumkinligi ko'rsatiladi:



Shunday yo'l bilan issiqlik effektini xisoblash mumkinligi ko'rsatilgandan so'ng doskaga reaksiya tenglamasi yoziladi, moddalar qanday agregat holatlarda

mavjudligi ko'rsatiladi va ma'lumotnomadan foydalanib reaksiyaning o'zgarish bosimdagi issiqlik effekti xisoblanadi.



$$49,04 \quad 15 \times (-187,02) \quad 6 \times (-393,51) \quad 18 \times (-285,84)$$

O'zgarish bosimdagi reaksiyaning issiqlik effekti quyidagiga teng:

$$[-2361,06 + (-5145,12)] - [49,04 + (-2805,30)] = - 4749,92 \text{ kJ}$$

Gazlar mollar sonining o'zgarishi $n = +6$

Kengayish ishi: $6 \times 2,48 = 14,88 \text{ kJ}$

Reaksiyaning o'zgarish hajmdagi issiqlik effekti:

$$4749,92 - 14,88 = 4764,80 \text{ kJ}$$

Shundan so'ng talabalarga individual topshiriqlar beriladi (reaksiya tenglamalari va topshiriqni bajarish uchun tayyorlangan shakllar ilovada keltirilgan).

5 – seminar. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI

Maqsad: Entropiya tushunchasining taxlili. Entropiyaning turli jarayonlarda o'zgarishi va sistemaning tartibsizlik darajasi bilan bog'liqligi haqidagi tasavvurlarni faollashtirish. Sistemada kimyoviy ta'sirlar natijasidagi entropiya o'zgarishlarini xisoblash.

NAZARIY QISM

Karateodori prinsipi. Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi qonuniyatlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni ko'rsatib beradi. Termodinamikaning birinchi qonuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema qabul qilayotgan yoki berayotgan issiqlik, bajarilayotgan ish va ichki energiya o'zgarishi orasidagi bog'lanishlarni ko'rsatib, har qanday jarayonlarning energetik balansini o'rnatishda, bu jarayonlarning o'z-o'zidan borishi mumkinligi va yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Termodinamikaning birinchi qonuniga binoan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga va aksincha o'tish imkoniyati bir xildir. Ammo tabiatda haqiqatdan ham boruvchi real jarayonlar ma'lum yo'nalishga ega.

Termodinamika ikkinchi qonunidan termodinamik sistemalarda yangi holat funksiyasining mavjudligi kelib chiqadi. Termodinamik jarayonlarning tahlili ularni to'liq ifodalash uchun termodinamikaning birinchi qonuni kifoya emasligini ko'rsatdi (birinchi qonunga ko'ra energiya saqlanish qonuniga bo'ysingan jarayonlarga borishi mumkin). Ammo tajriba ko'rsatishicha, birinchi qonunga bo'ysungan va $\Delta U = Q - W$ tenglamaga rioya qilgan ayrim jarayonlar amalda bormaydi. Bu esa, sistemada qandaydir no'malum funksiya yoki holat parametrining mavjudligi haqidagi xulosaga olib keldi. Ushbu parametrning qiymati birinchi qonunga binoan amalga oshirilishi mumkin bo'lgan turli jarayonlar uchun bir xil emas, bu esa jarayonlarning teng qiymatga ega emasligini ko'rsatadi. Yangi funksiya Klauzius tomonidan entropiya S deb ataldi.

Aslida termodinamikaning ikkinchi qonuni issiqlik mashinalari uchun ta'riflangan va ularning ishida ushbu qonun ayniqsa yaqqol ko'rinadi. Shu

sababdan hozir ham termodinamika ikkinchi qonunini qarab chiqish issiqlik mashinalarini tahlil qilishdan boshlanadi (Karno sikli). Bu esa, ikkinchi qonun faqat issiqlik mashinalari ishini ifodalaydigan xususiy qonuniyat degan fikr tugʻdiradi. Aslida esa, bu tabiatning umumiy qonuni boʻlib, energiya saqlanish qonunidan keyingi fundamental qonundir. Termodinamikaning ikkinchi qonunini issiqlik mashinalarini tahlil qilmasdan ham chiqarish mumkin.

Termodinamik sistemada yangi holat funksiyasi borligini Karateodori prinsipi (ayrim holatlarga adiabatik yetisha olmaslik) yaxshi tushuntiradi. Karateodori prinsipidan faqat yangi holat funksiyasi borligi emas, balki bu funksiya issiqlik bilan bogʻliqligi ham kelib chiqadi. Haqiqatdan ham, agar sistema 1-holatdan 2-holatga issiqlik yutish bilan oʻtgan boʻlsa, nima uchun boshlangʻich holatga issiqlik almashmasdan kela olmaydi? Issiqlik holat funksiyasi emas, balki u energiya uzatishning xilidir. Sistemaga issiqlik koʻrinishidagi maʼlum miqdordagi energiya uzatilgan boʻlsa, unda sistemadan xuddi shu miqdordagi energiyani ish koʻrinishida olish va shu bilan sistemani avvalgi holatiga keltirish mumkindek tuyuladi. Ammo Karateodori prinsipi buning mumkin emasligini, yaʼni Tomson taʼrifiga zid jarayonni sodir boʻla olmasligini koʻrsatadi. Demak, issiqlikning oʻzi holat funksiyasi boʻlmasa ham, sistemaga berilgan issiqlik holat funksiyasini, yaʼni entropiyani oʻzgartiradi. Entropiyani esa sistemaga issiqlik uzatmasdan turib avvalgi qiymatiga keltirib boʻlmaydi. Bundan entropiyaning oʻzgarishi sistemaga berilayotgan issiqlikning funksiyasi ekanligi $\Delta S = f(Q)$ kelib chiqadi.

Karno sikli va entropiya. Termodinamik jarayonlarni toʻliq tushuntirish uchun energiya saqlanish qonuni kifoya qilmaydi. Tajriba koʻrsatishicha, termodinamikaning 1-qonuniga boʻysungan ayrim jarayonlarni amalga oshirib boʻlmaydi. Buning sababi sistemada yana qandaydir holat parametrlarining mavjudligi boʻlishi mumkin. Klauzius bu yangi funksiyani S entropiya deb atadi. Termodinamikaning 2-qonuni va entropiya tushunchasi issiqlik mashinalarining ishini tahlil qilishda yaqqol koʻrinadi, Shuning uchun bu qonun avvalambor issiqlik mashinalariga taalluqli boʻlgan (Karno sikli). Karno

siklining tahlili bizga termodinamika 2-qonunining analitik ifodasini beradi va entropiya tushunchasining tub ma'nosini anglashga olib keladi.

Termodinamika 2-qonunining o'rganilishi eng murakkab bo'lgan qonunlarga kiritilishining qator sabablari mavjud. Ulardan birinchisi shundan iboratki, termodinamikaning 2-qonunini avval ochish va qandaydir mulohaza yuritish, ya'ni issiqlik mashinalarining xossalari haqidagi postulat ko'rinishida ta'riflash va undan xulosa sifatida yangi holat funksiyasi – S entropiyaning mavjudligini keltirib chiqarish kerak edi. Termodinamika 2-qonunining ta'riflarining hech birida entropiya haqida biron so'z yo'q. Termodinamika ikkinchi qonuni tub ma'nosining, ya'ni yangi holat funksiyasining fanga kiritilishi boshlang'ich postulatdan ancha uzun mulohazalar yuritish orqali amalga oshiriladi. Postulatning o'zidan esa yangi holat funksiyasining mavjudligi haqida xulosa chiqarib bo'lmaydi. Bundan tashqari, birinchi qarashda bir-biriga umuman o'xshamagan qator ta'kidlashlar borki, ularning hammasi o'zaro ekvivalent bo'lib, termodinamika ikkinchi qonunining ta'rifi bo'la oladi. Bunday holat kelib chiqishining sababi, haqiqatda ham boshlang'ich postulatlarga nisbatan ulardan kelib chiqadigan

$$\delta Q = TdS \quad (1)$$

xulosaning ahamiyati yuqoriroq ekanligidadir. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmalik qo'shimcha qiyinchiliklarni yaratadi.

Matematik nuqtai nazardan S holat funksiyasi mavjudligining zaruriy va yetarli sharti quyidagicha:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2)$$

Bunday yozuv integral ostidagi ifoda qandaydir funksiyaning differensial ekanligini bildiradi. Bunda $\oint \delta Q$ integrali nolga teng bo'lmagan xohlagan qiymatlarni qabul qilishi mumkin. Integrallarni sikl bo'yicha ko'rib chiqish o'rganayotgan sistemalarning xossalarini tadqiqot qilayotganda entropiyani ochiq ko'rinishda kiritmaslik imkoniyatini beradi. Mexanik va issiqlik erkinlik

darajasiga ega bo'lgan sistemalar uchun $\oint$ integral ifodasiga sikl bo'yicha ishlaydigan issiqlik mashinasimos (Karno sikli) keladi. Karno sikli ideal bo'lib, hech qanday real issiqlik mashinasi bunday sikl bo'yicha ishlamasligini ta'kidlashimiz zarur (texnik termodinamikada porshenli bug' mashinalarida Renkin sikli va ichki yonish dvigatellarida Dizel sikli ko'rib chiqiladi).

Klauzius

$$\text{FIK } \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1} \quad (3)$$

ifodasining (2) ga ekvivalent ekanligini va foydali ish koeffisienti bilan yangi holat funksiyasi bo'lgan entropiyaning aloqadorligini ko'rsatib berdi. Entropiyaning xossalarini o'rganayotganda yopiq kontur bo'yicha integraldan (2) issiqlik mashinasining foydali ish koeffisientiga (3) o'tishimizning ma'nosi ham yangi holat funksiyasining mavjudligini tajribada tasdiqlashdan iborat edi. Klauzius 1864 yili ideal gazlar uchun olingan munosabatlar issiqlik mashinalarida qo'llangan boshqa moddalar uchun ham adolatli ekanligini o'zining teoremasida ta'kidladi: qaytar ishlaydigan issiqlik mashinasining foydali ish koeffisienti qo'llanilayotgan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat isitgich va sovutgichning haroratlarigagina bog'liq.

AMALIY QISM

1.Maqsad: Mos ravishda tanlab olingan masalalarni echish orqali turli jarayonlarda (temperatura va bosim o'zgarishi, moddalarni aralashishi, fazaviy o'tishlar va boshqa jarayonlarda) entropiya o'zgarishlari haqidagi asosiy tasavvurlarni mustaxkamlash.

Seminar mashg'ulotini M.X.Karapetyansning “Примеры и задачи по химической термодинамике” (Москва: “Химия”, 1974) kitobida muxokama qilingan misollarni (3-bob, §1; 7,8,9,11-misollar) echishdan boshlash qulaydir.

Seminarni o'tkazishning tartibi: Masala auditoriyaga o'qib eshittiriladi va doskada masalaning shartlari yoziladi. So'ngra talabalarda xosil bo'lgan savollarga javob beriladi. Auditoriya yordamida ushbu masalani echish uchun

qaysi tenglamalarni qo'llash zarurligi aniqlanadi va ular doskaga yozib qo'yiladi.

2. Maqsad: Izolyasiyalangan sistemada jarayonni qaytmaslik darajasini entropiya o'zgarishlariga ta'sirini ko'rib chiqish.

Quyidagi masalani ishlashdan maqsad termodinamika 2-qonunini izolyasiyalangan sistema uchun yozilgan umumlashtirilgan ifodasini ko'rsatish hamda termodinamik masalalarni echishda hayoliy tajribalarni qo'yish bo'yicha tajriba orttirishdan iborat.

Masala: Quyidagi jarayonlar uchun 1 mol ideal gazning 50 l dan 100 l gacha izotermik kengayishidagi entropiyaning o'zgarishini toping:

- 1.) qaytar kengayish jarayoni uchun;
- 2.) vakuumga kengayish jarayoni uchun
- 3.) kengayishda maksimal mumkin bo'lgan ishning 50% bajariladigan hol uchun.

Yechish:

A) Jarayon izotermik bo'lgani uchun temperaturaning absolyut qiymati jarayonlarda borayotgan o'zgarishlarga ta'sir qilmaydi:

$$\Delta S = C_{\Sigma V} \ln T_2/T_1 + R \ln V_2/V_1$$

Jarayon izotermik bo'lganligi sababli yuqoridagi tenglamaning birinchi xadi nolga aylanib ketadi.

B) Masalani yechayotganda ushbu hayoliy tajribani o'tkazish uchun bizga Karno mashinasi va cheksiz katta issiqlik sig'imiga ega bo'lgan issiqlik manbai kerak (temperaturaning absolyut qiymati entropiyaning o'zgarishlariga tasir qilmasligi uchun).

V) Izolyasiyalangan sistemada entropiyaning o'zgarishi berilgan uchta sharoitlar uchun quyidagicha bo'ladi:

1. Gaz $\Delta S = R \ln 2$

Isitgich $\Delta S = -Q/T = -R \ln 2 \Sigma \Delta S = 0$

2. Gaz $\Delta S = R \ln 2$

Isitgich $\Delta S = 0 \Sigma \Delta S = R \ln 2 =$

3. Gaz $\Delta S = R \ln 2$

$$1,987 \times 2,303 \times 0,3010 = 1,377$$

Isitgich $\Delta S = -1/2(Q/T) = -1/2(R \ln 2) \Sigma \Delta S = 1/2(R \ln 2) = 0,688$

Masalani yechayotganda vakuumga kengayishda ish bajarilmasligini xisobga olish kerak.

3. Maqsad: Ideal gaz entropiyasining o'zgarishlarini o'rganish orqali entropiya bilan sistemaning tartibsizlik darajasi orasidagi bog'liqlik haqidagi tasavvurlarni faollashtirish. Ideal gazda ushbu bog'lanishni taxlil qilish va tartibsizlikning turli ko'rinishlarini entropiyaga qo'shgan xissasini ko'rsatib berish.

Avvalambor quyidagi tenglamani taxlil qilib olish kerak:

$$S = C_V \ln T + R \ln V \quad (1)$$

Termodinamikaning 1-qonunining xususiy holi uchun $\delta Q = dU + p dV$, $\delta Q_V = dU$ (o'zgarmas hajmda kengayish ishi bajarilmaydiva jismga uzatilgan issiqlik miqdori uni ichki energiyasini oshiradi), o'z navbatida ideal gazning o'zgarmas hajmdagi chin molyar issiqlik sig'imi ichki energiya bilan $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ xususiy xosila orqali bog'liqlik tenglamasidan $dU = C_V dT$ kelib chiqadi, termodinamikaning 2-qonunidan $\delta Q = T dS$ ekanligini xisobga olsak $T dS = C_V dT + p dV$ tenglama xosil bo'ladi. Ushbu tenglamadagi bosim o'rniga ideal gaz holat tenglamasi bo'yicha $p = RT/V$ qiymatni qo'yib, tenglamaning 2 tarafini T ga bo'lib yuborsak

$$dS = C_V (dT/T) + R (dV/V) \quad (2)$$

ni olamiz. (2) tenglamada qavs ichidagi ifodalarni logarifmlab yuborsak (1) tenglama kelib chiqadi.

3-seminarda ta'kidlaganimizdek, ideal gazning issiqlik sig'imi molekulalarning mexanik erkinlik darajalari soni bilan $C_V = n(1/2) \cdot R$ tenglama orqali bog'langan (bu yerdan – erkinlik darajasi).

Bir atomli gazlarda faqat ilgarilanma harakat turi bo'lib, u Dekart koordinatalari bo'yicha 3 ta erkinlik darajasiga ega. Bitta erkinlik darajasiga javob beruvchi energiya $\frac{1}{2} R$ ga teng, shunda bir atomli gazning issiqlik sig'implari $C_V = (3/2) R$ va $C_r = C_V + R = (5/2) R$ bo'ladi.

Ikki atomli gazlar ilgarilanma harakatning uchta erkinlik darajalari bilan birga aylanma harakatning ikkita erkinlik darajalariga ham egadir ($n = 5$): $C_V = (5/2) R$ va $C_r = C_V + R = (7/2) R$ bo'ladi.

Uch va undan ko'p atomli gazlarning molekulalari to'g'ri Chiziqli bo'lmasa uchinchi aylanma harakat erkinlik darajasini qabul qiladi: $C_V = (6/2) R = 3R$ va $C_r = (8/2) R = 4R$ ga teng bo'lib qoladi.

Ilgarilanma (IHT), aylanma (AHT) harakatlar tartibsizliklarining va holat (HT) tartibsizligining entropiyaga qo'shgan xissalari yuqorida keltirilgan muloxazalar yordamida xisoblanadi (jadval).

Jadval

Ideal gaz IHT, AHT va HT larining entropiyaga qo'shgan xissalari

Gazning atomliligi	IHTX	AHTX	HTX
1	$C_V = (3/2) R \ln T$	-	$R \ln V$
2	$C_V = (3/2) R \ln T$	$(2/2) R \ln T$	$R \ln V$
3 vako'p atomli	$C_V = (3/2) R \ln T$	$(3/2) R \ln T$	$R \ln V$

TOPSHIRIQ

Berilgan boshlang'ich holatdan berilgan oxirgi holatga o'tishda ideal gaz entropiyasining o'zgarishini xisoblang. Bu o'zgarishni IHT, AHT va HT xissalarining yig'indisi ko'rinishida yozing (individual topshiriqlar ilovadagi jadvalda berilgan). Berilgan mollar soni uchun IHTX

$$n 2,303R(3/2) \lg T_2/T_1 = n 6,860 \lg(p_2 V_2/p_1 V_1)$$

tenglama yordamida va AHTX

2 atomli gaz uchun: $n 2,303R(2/2) \lg T_2/T_1 = n 4,575 \lg(p_2 V_2/p_1 V_1)$

ko'p atomli gaz uchun: $n 2,303R(3/2) \lg T_2/T_1 = n 6,860 \lg(p_2 V_2/p_1 V_1)$

tenglamalar yordamida xisoblanadi. Berilgan mollar soni uchun entropiyaning o'zgarishi

$$\Delta S = n C_V \ln(T_2/T_1) + n R \ln(V_2/V_1)$$

tenglama yordamida xisoblanadi.

Ilovadagi jadvalda individul topshiriqlarni to'g'ri bajarilganligini tekshirish uchun ma'lumotlar keltirilgan.

4. Maqsad: Sistemada kimyoviy ta'sirlar natijasida ro'y beradigan entropiya o'zgarishlarini xisoblash orqali entropiyaning additivligini, uni sistemaning tartibsizlik darajasi bilan bog'liqligini hamda izolyasiyalangan sistemada entropiyaning o'zgarish qonunini yanada chuqurroq o'zlashtirish.

TOPSHIRIQ

Quyida berilgan reaksiyalardan 3-4 tasi doskaga yozib qo'yiladi va entropiyaning o'zgarishlari xisoblanadi. Ushbu reaksiyalarda nima uchun entropiya kamaymoqda? Nazariyaga binoan izolyasiyalangan sistemalarda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarda (muvozanat mahsulotlar xosil bo'lish tomoniga to'la siljiganligi sababli reaksiyalar o'z-o'zidan boradi) entropiya ortishi kerak.

Ma'lumotnomadan foydalanib, berilgan reaksiyalarning stexiometrik koeffisientlarini xisobga olgan holda entropiyaning o'zgarishini xisoblang. Har

bir xisobdan so'ng entropiyani kuzatilayotgan o'zgarishining sababini ko'rsating.

Bu topshiriqda ko'rib chiqilayotgan hamma reaksiyalar standart sharoitda oxirigacha boradi deb qabul qilamiz (yuqorida ta'kidlaganimiz dek, muvozanat reaksiya mahsulotlari xosil bo'lishi tomoniga to'la siljigan; moddalarning o'zaro ta'siri ularni aralashtirilganda bevosita borishi mumkin yoki tanlangan katalizator yordamida amalga oshirilishi mumkin).

Reaksiya tenglamasi	S^0_{298} kal/mol·grad	$\Delta \nu$	$\Delta H^0_{f,298}$, kal
1) $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-61,46	-2	-59109
2) $2\text{SO} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-8,81	-2	-59412
3) $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$	-14,06	0	-54194
4) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	-28,81	-1	-32732
5) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	-45,32	-1	-46920
6) $2\text{CuS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2$	-39,11	-1	-192920
7) $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	-79,65	-2	-142762
8) $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	-31,46	-1	-26884
9) $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$	-58,83	-2	-41847
10) $2\text{SO}_2 + 4\text{CO} \rightarrow 2\text{S} + 4\text{CO}_2$	-49,35	-2	-98764
11) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	-20,93	-1	-29699
12) $\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4(\text{gaz}) + 4\text{HCl}$	-5,22	0	-95851

Yuqoridagi barcha reaksiyalarda entropiya o'zgarishining sababi reaksiya aralashmalarining izolyasiyalanmagan sistemada bo'lganligidir. Shuning uchun izolyasiyalanmagan sistemalarda entropiya xisoblanayotganda atrof muxit entropiyasining o'zgarishini ham xisobga olish shart. Atrof muxit entropiyasining o'zgarishi berilgan reaksiyalarning issiqlik effektiga tengdir.

Har bir reaksiyada kuzatilayotgan entropiya kamayishining sababi nima? Ko'rib chiqilayotgan reaksiyalarda (uchinchi va o'n ikkinchi reaksiyalardan

tashqari) entropiyaning kamayishi holat tartibsizligining kamayishi bilan bog'liq. Holat tartibsizligining kamayishi reaksiya mahsulotlarida gazlarning mollar soni kamayishi bilan tushintiriladi (stexiometrik koeffisientlarning farqi manfiy $\Delta \nu > 0$). 3 va 12 reaksiyalarda gazlarning mollar soni o'zgarmaydi, Shuning uchun holat tartibsizligi ham o'zgarmaydi. 3 reaksiyada entropiyaning kamayishiga sabab reaksiya mahsulotlarida qattiq uglerodning xosil bo'lishidir. 12 reaksiyada ham stexiometrik koeffisientlarning farqi nolga teng $\Delta \nu = 0$ bo'lganligi sababli holat tartibsizligi o'zgarmaydi. Entropiyaning kamayishi esa reaksiya mahsulotlarida qutbli molekulaning xosil bo'lishi bilan tushintiriladi (boshlang'ich moddalar qutbsizdir).

6-seminar. TERMODINAMIK POTENSIALLAR VA XARAKTERISTIK FUNKSIYALAR

Maqsad: Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan hamda xarakteristik funksiyalar o'zgarishini belgilab beruvchi asosiy tenglamalardan kelib chiqadigan tenglamalarni nazariy ko'rib chiqishdan xosil bo'ladigan termodinamik munosabatlarni amaliy va nazariy maqsadlar uchun qo'llash usullari bilan tanishish.

NAZARIY QISM

Termodinamik potentsiallar. Avval ta'kidlaganimizdek, izolyasiyalangan sistemalarda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida entropiyaning maksimal qiymati bo'yicha avvaldan aytish mumkin. Ammo amaliyotda izolyasiyalanmagan sistemalardan ko'proq foydalaniladi. Bunday sistemalardagi muvozanatni hisoblash uchun termodinamikaga qator yangi holat funksiyalari kiritilgan.

Kimyoviy texnologiyadagi ko'pgina jarayonlar ochiq apparatlarda olib borilganda o'zgarmas bosim va haroratda, agar yopiq apparatlarda olib borilsa (masalan, avtoklavda), o'zgarmas hajm va haroratda sodir bo'ladi. Bunda jarayonning yo'nalishini va sistemada muvozanat holatini $p=const$ va $T=const$ da Gibbs energiyasi orqali, $V=const$ va $T=const$ da Gelmgols energiyasi bo'yicha belgilanadi. Buning sababi izolyasiyalanmagan sistemalarda entropiyaning muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezon sifatida ishlatishning noqulayligidir, chunki izolyasiyalanmagan sistemalarni ko'rib chiqish katta qiyinchiliklarni tug'diradi. Ammo, entropiya yordamida boshqa funksiyalarni, ya'ni Gibbs va Gelmgols energiyalarini hisoblash mumkin, ular esa muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezonlaridir. Ko'p adabiyotlarda Gibbs energiyasi G va Gelmgols energiyasi F harflari orqali belgilanadi va turlicha nomlar bilan ataladi: erkin energiya, ozod energiya, o'zgarmas bosimdagi energiya yoki erkin entalpiya, izobar-izotermik potensial $G=f(p, T)$ va o'zgarmas hajmdagi energiya, erkin ichki energiya, izoxor-izotermik

potensial $F=f(V, T)$ yoki termodinamik potenciallar deyiladi. Ularning va boshqa termodinamik potenciallarining ma'nosini tahlil qilamiz.

Har qanday termodinamik sistemada borishi mumkin bo'lgan jarayonlarning maksimal foydali ishi nolga teng bo'lgandagina muvozanat qaror topadi. Ma'lumki, jarayonning umumiy ishi δW foydali ishdan $\delta W'$ va mexanik kengayish ishidan $p dV$ iboratdir:

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

Qaytar jarayonda foydali ish eng katta qiymatga ega:

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

Umumiy holda maksimal foydali ish jarayonning qanday o'tkazilishiga bog'liq, u to'liq differensial emas. Ayrim sharoitlarda qaytar jarayonning maksimal foydali ishi yo'lga bog'liq bo'lmasdan, faqat sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liqdir, ya'ni maksimal foydali ish jarayonda ma'lum holat funksiyasining kamayishiga teng. Ayirmasi maksimal foydali ishga teng bo'lgan bunday holat funksiyalarini termodinamik potenciallar deyiladi. Ushbu funksiyalarning ko'rinishi jarayonlarni amalga oshirish sharoitlariga bog'liq.

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan:

$$\delta Q = T dS = dU + \delta W_{max} = dU + \delta W'_{max} + p dV \quad (3)$$

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

V va $S = \text{const}$ da:

$$\delta W'_{max} = -dU; \quad W'_{max} = -\Delta U \quad (5)$$

ya'ni ichki energiya izoxor-izoentropiya termodinamik potensialdir. Ushbu sharoitlarda

$$\delta W'_{max} = >0; \quad dU < 0 \quad (6)$$

bo'lgan jarayonlar o'z-o'zidan boradi. Haqiqiy muvozanat

$$U = \min, \quad dU = 0, \quad d^2 U > 0 \quad (7)$$

da qaror topadi.

r va $S = \text{const}$ da (4) dan:

$$\delta W'_{max} = -dU - d(pV) = -d(U + pV) = -dH \quad (8)$$

$$W'_{max} = -\Delta H \quad (9)$$

ya'ni entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potensialdir.

$$\delta W'_{max} > 0 \quad \text{va} \quad dH < 0 \quad (10)$$

bo'lgan jarayonlar o'z-o'zidan boradi. Muvozanat sharti:

$$H = \min \text{ yoki } dH = 0, \quad d^2H > 0 \quad (11)$$

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

$V = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da (4) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$\delta W'_{max} = -dU + d(TS) = -d(U - TS) = -dF \quad (12)$$

bu yerda

$$F = U - TS \quad (13)$$

holat funksiyasi, izoxor-izotermik potensial, sistemaning erkin energiyasi deb ham ataladi. Ushbu nom ichki energiyani $U = F + TS$ (13), ko'rinishida ham ifodalash mumkinligidan kiritilgan: F –izotermik ravishda to'liq ishga aylantirish mumkin bo'lgan ichki energiya bir qismi; TS –bog'langan energiya, u ishga aylana olmaydi. (12) dan:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (14)$$

va termodinamika qonunlaridan $dU = TdS - pdV$ bo'lgani uchun, ushbu qiymatni (14) ga qo'yib qisqartirishlarni amalga oshirsak,

$$dF = -SdT - pdV \quad (15)$$

termodinamikaning fundamental tenglamalaridan birini keltirib chiqaramiz. (12) tenglamadan

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (16)$$

va $\delta W'_{max} = -\Delta F$ ekanligi kelib chiqadi. $dF < 0$ bo'lganda jarayon o'z-o'zidan boradi va $F = \min$ qiymatga erishganda muvozanat qaror topadi va $dF = 0$, $d^2F > 0$ bo'ladi.

$p = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da (4) tenglama quyidagi ko‘rinishni oladi:

$$\delta W'_{\max} = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -dG \quad (17)$$

bu yerda

$$G = U - TS + pV \quad (18)$$

holat funksiyasi, izobar-izotermik potensial. (18) ni differensiallasak,

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (19)$$

va termodinamika qonunlaridan $dU = TdS - pdV$ qiymatni (19) qo‘yib qisqartirishlarni amalga oshirsak,

$$dG = -SdT + Vdp \quad (20)$$

termodinamikaning yana bir fundamental tenglamasini keltirib chiqaramiz. (18) tenglamada

$$H = U + pV \quad (21)$$

deb belgilasak, izobar-izotermik potensialning yana bir ko‘rinishini

$$G = H - TS \quad (22)$$

va uni o‘zgarishi uchun

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

tenglamani olamiz. (17) tenglamadan $W'_{\max} = -\Delta G$ ekanligini va $dG < 0$ da jarayon o‘z-o‘zidan borishini xulosa qilish mumkin. Sistemaning muvozanat sharti $G = \min$; $dG = 0$ va $d^2G > 0$ ga mos keladi.

Xarakteristik funksiyalar. Barcha ko‘rib chiqilgan termodinamik potentsiallar tabiiy sharoitlarda xarakteristik funksiyalar bo‘ladi. Ularning bunday nomlanishiga sabab, funksiyaning o‘zi yoki uning tabiiy parametrlar bo‘yicha hosilalari orqali moddaning barcha termodinamik xossalarini ochiq ifodalash mumkinligidir. Lekin xarakteristik funksiyalarni tanlashda uning qulay bo‘lishiga e‘tibor berish kerak. Masalan, $U = f(V, S)$ va $H = f(p, S)$ bo‘lgani uchun U va N lardan xarakteristik funksiya sifatida foydalanish qiyinchilik tug‘diradi, chunki entropiyani to‘g‘ridan-to‘g‘ri o‘lchash imkoniyatiga ega emasmiz. Xuddi shunday entropiyadan ham xarakteristik funksiya sifatida foydalanish noqulay, chunki $S = f(V, U)$ bo‘lgani uchun, ichki energiyani bevosita aniqlash imkoniyati yo‘q. Shuning uchun xarakteristik funksiya sifatida ko‘pincha Gibbs va

Gelmgols energiyalaridan foydalaniladi, chunki ular aniqlash oson bo'lgan tabiiy V, p, T kattaliklarning funksiyalaridir.

Kimyoviy potensial. Yuqorida keltirilgan termodinamik potensiallarning ifodalari faqat kimyoviy jihatdan individual moddalarga (massa doimiy bo'lganda holatir, V va T asosiy termodinamik parametrlarning qiymati bilan belgilanuvchi) yoki tarkibi doimiy bo'lgan aralashmalargagina qo'llanilishi mumkin. Kimyoviy jarayonlar davomida sistemadagi komponentlarning mollar soni o'zgaradi. Masalan, gomogen kimyoviy reaksiyaning borishida boshlang'ich moddalarning miqdori kamayadi, reaksiya mahsulotlarining miqdori esa ortadi. Fazaviy o'tishlarda komponent bir fazadan ikkinchisiga o'tadi va birinchi fazada ushbu komponentning miqdori kamayadi, ikkinchi fazada esa ortadi. Shunday qilib, sistemadagi yoki fazadagi $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ komponentlarning miqdorlari o'zgaruvchan bo'lishi mumkin. Shuning uchun bunday hollarda yuqorida ko'rib chiqilgan termodinamik potensiallar quyidagicha ko'rinishni oladi:

$$U=f(V, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (24)$$

$$H=f(p, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (25)$$

$$F=f(V, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (26)$$

$$G=f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (27)$$

bu yerda n_i – i -komponentning mollari miqdori.

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, kimyoviy reaksiyaning borishi, sistema tarkibining har qanday o'zgarishi kabi, alohida komponentlar massalarining qayta taqsimlanishi bilan bog'liq. Umumiy holda bunday taqsimlanish energiyaning o'zgarishi bilan kuzatiladi. Shuning uchun bunday holda ichki energiyaning o'zgarishi, ya'ni (24) tenglamadagi termodinamik funksiyaning to'liq differensial xususiy hosilalar orqali quyidagicha ifodalanadi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, S, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (28)$$

$$\text{yoki } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (29)$$

bu yerda birinchi va ikkinchi qo'shiluvchilar barcha komponentlar grammolekulalarining o'zgarmas miqdorida, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)$ hosila esa V , S va i -komponentdan tashqari barcha komponentlar mollarining doimiy miqdorida olinadi. Ushbu kattalik sistemaning cheksiz katta miqdoriga V , S va i -komponentdan tashqari barcha komponentlarning miqdori doimiy bo'lganda sistemaga 1 moli-komponentdan qo'shilganda uning ichki energiyasining o'zgarishiga mos keladi. (29) tenglamadagi ichki energiyadan koordinatalar bo'yicha (boshqa koordinatalarning doimiyligida) olingan barcha xususiy hosilalar umumlashgan kuch fizikaviy ma'nosiga egadir. Shuning uchun ichki energiyaning i -komponentning mollar soni bo'yicha boshqa koordinatlarning doimiyligidagi xususiy hosilasini Gibbs kimyoviy potensial deb atadi:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (30)$$

Kimyoviy potensial modda tashilishi hodisalarida umumlashgan kuchdir. Bunday tashib o'tish fazaviy o'tishlar va kimyoviy reaksiyalarda sodir bo'ladi. Shu munosabat bilan (29) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (31)$$

(25)–(27) tenglamalardagi termodinamik funksiyalarning to'liq differensiallarini xususiy hosilalar orqali ifodalab, kimyoviy potensialni (30) ko'rinishda belgilasak, entalpiya, Gelmgols va Gibbs energiyalarining to'liq differensiallari uchun quyidagilarni olamiz:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_i} dS + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (32)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (33)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (34)$$

$dU = TdS - pdV$ ekanligini hisobga olsak, sistemada yoki fazada komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lganda

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (35)$$

Komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lgan sistemalar uchun boshqa termodinamik potentsiallar ham xuddi shunday ko'rinishni oladi:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (36)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (37)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (38)$$

(35)- (38) tenglamalardan

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (39)$$

tenglamalar kelib chiqadi. Kimyoviy termodinamikada asosan oxirgi ifodadan ko'proq foydalaniladi, chunki amalda p va T doimiy bo'lgan jarayonlar ko'proq uchratiladi, ya'ni

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (40)$$

(40) tenglamada ham xuddi (30) kabi μ_i i -komponentning kimyoviy potentsialidir.

AMALIY QISM

Gibbs va Gelmgols energiyalari va xarakteristik funksiyalar.

$G = f(p, T)$ va $F = f(V, T)$ funksiyalarni ko'rib chiqamiz. Ushbu funksiyalarning to'liq differensialini yozamiz:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (41) \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (42)$$

Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining tenglamalaridan qaytar jarayonlar uchun (sistemada faqat tashqi bosim kuchlariga qarshi ish

bajarilayotgan eng sodda holni ko‘rib chiqamiz) yuqorida keltirilgan (15) va (20) tenglamalarni (41) va (42) tenglamalar bilan solishtirsak:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (43)$$

Ifodalarni olamiz. (43) tenglamalardagi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bo‘lib, ular sistemaning termodinamik hossalarni ochiq ifodalaydi:

–o‘zgarmas bosimda sistema harorati ortishi bilan Gibbs energiyasi kamayishining o‘lchovi entropiyadir, ya’ni $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S$ (manfiy ishora entropiya ortishi bilan erkin energiyaning kamayishini ko‘rsatadi);

–o‘zgarmas haroratda sistema bosimi ortishi bilan Gibbs energiyasi ortishining o‘lchovi hajmdir.

Xuddi shunday (43) tenglamalardan Gelmgols energiyasining o‘zgarmas hajmda haroratga yoki o‘zgarmas haroratda hajmga bog‘liq ravishda kamayishi entropiya va bosimlar orqali ochiq ifodalanadi. (43) tenglamalardan entropiyaning hajm va bosim bo‘yicha hosilalarini oson topish mumkin. Buning uchun hosilalarni qarama-qarshi tenglab, (43) tenglamalardan $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ va

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \text{ hosilalarni topamiz, ya'ni entropiyaning turli jarayonlarda}$$

o‘zgarishini ko‘rib chiqayotganda keltirib chiqarilgan tenglamalarni boshqa yo‘l bilan oldik. Termodinamik funksiyalarni bog‘lovchi bunday tenglamalar juda ko‘p. Ularning ko‘pchiligi N.P.Suvorov tomonidan jadvalga yig‘ilgan, undan xohlagan $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ ko‘rinishdagi hosilani ($Z=const$) topish mumkin. Buning uchun

$Z=const$ ga to‘g‘ri keluvchi ustundan ∂x ga to‘g‘ri keladigan ifodani qatordan topib, boshqa qatordan topilgan ∂y ga to‘g‘ri kelgan qiymatga bo‘linadi.

Masalan, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ hosila uchun ∂G ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olamiz va undagi ifodani, ya’ni $-S$ ni, kasrning suratiga va ∂T ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olib, undagi ifodani, ya’ni 1 ni, kasrning maxrajiga yozamiz:

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S$. Xuddi shunday $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{-V}{-1} = V$ natijani ham keltirib chiqarish mumkin.

(41) va (42) tenglamalardan ideal gaz uchun G va F funksiyalarning $T=const$ dagi ifodalarini topish mumkin:

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}; \quad G = G_o + RT \ln p; \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (44)$$

$$dF = -pdV = -\frac{RT}{V} dV; \quad F = F_o - RT \ln V; \quad \Delta F = F_2 - F_1 = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (45)$$

(41) va (42) tenglamalar kimyoviy termodinamikaning qator muhim tenglamalarini keltirib chiqarishga imkoniyat beradi. Gibbs yoki Gelmgols energiyalarining o'zgarishi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (17) va $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (23) tengliklar bilan ifodalanishini ko'rsatgan edik. U holda (41) va (42) tenglamalardan

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (46) \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad (47)$$

ekanligi kelib chiqadi. (46) va (47) tenglamalardagi qiymatlarni mos ravishda (16) va (23) tenglamalarga qo'ysak,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (48) \quad \Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (49)$$

Gibbs-Gelmgols tenglamalarini keltirib chiqaramiz. ΔG va ΔF lar kimyoviy reaksiyaning maksimal ishi ma'nosini beradi va reaksiya izotermik va qaytar olib borilishi kerakligini ko'rsatadi. (32) va (33) tenglamalarning o'ng tarafidagi ikkinchi qo'shiluvchilar qaytar jarayonning

$$Q_{qaytar} = T\Delta S \quad (50)$$

issiqligi ma'nosini anglatadi.

Termodinamik funksiyalarning hosilalarini hisoblash

Funksiya- ning o'sishi	$z=const$			
	p	T	V	S
(∂p)	-	-1	$-\alpha V$	$-\frac{C_p}{T}$
(∂T)	1	-	$-\beta V$	$-\alpha V$
(∂V)	αV	βV	-	$C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$
(∂S)	$\frac{C_p}{T}$	αV	$-C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$	-
(∂q)	C_p	αTV	$-C_v \beta V$	0
(∂W)	$\alpha p V$	$\beta p V$	0	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂U)	$C_p - \alpha p V$	$(\alpha T - \beta p)V$	$-C_v \beta V$	$-C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂H)	C_p	$(\alpha T - 1)V$	$-(C_v \beta v + \alpha v)V$	$-C_p \cdot \frac{V}{T}$
(∂F)	$-(S + \alpha p V)$	$-\beta p V$	$\beta S V$	$(\alpha TS - C_v \beta p) \frac{V}{T}$
(∂G)	-S	-V	$(\beta S - \alpha V)V$	$(\alpha TS - C_p) \frac{V}{T}$

Funksiya- ning o'sishi	$z = \text{const}$			
	U	H	F	G
(∂p)	$\alpha p V - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha p V$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	$\beta p V$	V
(∂v)	$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V)V$	$-\beta S V$	$(\alpha V - \beta S)V$
(∂S)	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$	$C_p \cdot \frac{V}{T}$	$(C_v \beta p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$	$(C_p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$
(∂q)	$C_v \beta p V$	$C_p V$	$(C_v \beta p - \alpha TS)V$	$(C_p - \alpha TS)V$
(∂W)	$C_v \beta p V$	$(C_v \beta - \alpha V)pV$	$-\beta S p V$	$(\alpha V - \beta S)pV$
(∂U)	-	$(C_p - \alpha p V) \cdot V - C_v \beta p V$	$(\beta S p - \alpha TS + C_v \beta p V)$	$V(C_p - \alpha p V) - (\alpha TV - \beta p V)S$
(∂H)	$C_v \beta p V - (C_p - \alpha p V)V$	-	$(S + \alpha p V) \cdot (V - \alpha TV) + C_p \beta p V$	$(C_p + S - \alpha TS)V$
(∂F)	$(-C_v \beta p + \alpha TS - \beta S p)V$	$(S + \alpha p V) \cdot (\alpha TV - V) - C_p \beta p V$	-	$SV(\beta p - 1) - \alpha p V^2$
(∂G)	$V(\alpha p V - C_p) + (\alpha TV - \beta p V)S$	$(\alpha TS - C_p - S)V$	$Sv(1 - \beta p) + \alpha p v^2$	-

1. Kimyoviy potensial va Gibbs energiyasi

Kimyoviy potensial juda ham muhim termodinamik funksiya bo'lib, turli termodinamik sistemalardagi muvozanatni o'rganish uchun kiritilgan. (51) ifodadan i -komponentning kimyoviy potentsiali r , T va boshqa komponentlarning massasi doimiy bo'lganda, Gibbs energiyasining i -komponentning massasi bo'yicha xususiy hosilasi ekanligi kelib chiqadi. Boshqacha aytganda, i -komponentning kimyoviy potentsiali deb, katta hajmdagi sistemaga o'zgarmas bosim va haroratda ushbu komponentning 1 moli qo'shilganda Gibbs energiyasining o'zgarishiga aytiladi. "Katta hajmdagi" sistema tushunchasi komponentning bir moli qo'shilganda sistemaning tarkibi deyarli o'zgarmasligini bildiradi. Toza moddaning kimyoviy potentsiali ushbu modda bir molining Gibbs energiyasiga teng:

$$\mu_i \equiv G_i \quad (51)$$

chunki moddaning miqdori bir *mol*ga o'zgarganda Gibbs energiyasi ham bir mol moddaning Gibbs energiyasiga teng miqdorda o'zgaradi.

Ma'lumki, kimyoviy sistemalarda o'zgarmas r va T da o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar doimo Gibbs energiyasining kamayishi tomoniga yo'nalgan. Demak, Gibbs energiyasi xuddi elektr potentsiali kabi (elektr oqimi katta potentsialdan kichikka qarab yo'nalgan) rolni o'ynaydi. Shuning uchun μ_i ni kimyoviy potensial deb atalgan.

Bosim va harorat o'zgarmas bo'lganda, (45) tenglamadagi birinchi va ikkinchi qo'shiluvchilar nolga aylanadi, chunki $dp=0$ va $dT=0$. Bu holda (45) va (51) tenglamalardan:

$$dG_{p,T} = \left(\sum \mu_i dn_i \right)_{r,T} \quad (52)$$

Gibbs energiyasi jarayonning o'z-o'zidan borishi va muvozanatning me'zoni

$$dG_{p,T} \leq 0 \quad (53)$$

bo'lgani uchun, kimyoviy potensial ham muvozanatning va jarayon yo'nalishining me'zoni bo'la oladi:

$$(\sum \mu_i dn_i)_{p,T} \leq 0 \quad (54)$$

Muvozanatdagi sistema uchun $dG=0$ ekanligini hisobga olsak, (53) dan:

$$(\sum \mu_i dn_i)_{p,T} = 0 \quad (55)$$

(55) tenglama komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lgansi stemalar uchun o'zgaras p va T larda sistema komponentlarining kimyoviy potentsiallari orqali ifodalangan muvozanatning umumiy shartidir.

Shuni ta'kidlash lozimki, μ bilan G orasidagi munosabat alohida ahamiyatga egadir. Faqatgina (52) tenglamani, sistemaning tarkibi o'zgaras nisbatda deb, $T=const$ va $p=const$ da integrallash mumkin:

$$G_{p,T} = (\sum \mu_i n_i)_{p,T} \quad (56)$$

Hech bir boshqa funksiya uchun komponentlarning miqdori bo'yicha bunday integrallashni amalga oshirish mumkin emas, chunki bunda sistemaning hech bo'lmasa bitta koordinatasini doimiy qilib ushlab turish kerak, cheksiz kichik sistemadan chegaraviy sistemaga o'tishda buning imkoniyati yo'q: barcha komponentlarning miqdorini oshira borib, ichki energiya uchun $S=const$ va $V=const$ ni, Gelmgols energiyasi uchun hajmning cheksiz kichik $V=const$ qiymatini saqlab bo'lmaydi. Ammo umumiy munosabatlardan foydalanib hisoblash mumkin.

Bosim va harorat o'zgaras bo'lganda, μ_i ning qiymati sistemaning massasi ortib borishi bilan doimiy bo'lib qoladi, ya'ni kimyoviy potensial faqat sistemaning tarkibiga bog'liq bo'lib, komponentlarning absolyut massalariga bog'liq emas.

Demak, kimyoviy potensial kimyoviy energiyaning intensivlik faktoridir, uning qiymati kimyoviy jarayonlarning yo'nalishini ko'rsatadi. Muvozanat sharoitida sistemaga kiruvchi har bir moddaning kimyoviy potentsiallari sistemaning barcha qismlarida, ya'ni barcha fazalarida bir xil bo'lishi kerak.

7-seminar. KIMYOVIY MUVOZANAT TERMODINAMIKASI

Maqsad: Murakkab kimyoviy muvozanatlarning taxlili.

NAZARIY QISM

Kimyoviy muvozanat shartlarini termodinamik jihatdan oʻrnatish uchun reaksiyaning maksimal foydali ishini hisoblash kerak va u nolga teng boʻlgan holdagi parametrlarning qiymatlarini topish kerak. 1883 yili bu masalani birinchi boʻlib Vant-Goff hal qildi (aylanma jarayonlar usulida). Termodinamik potentsiallarni qoʻllab, Vant-Goffning usulini ancha soddalashtirish mumkin. Yuqorida koʻrsatilgandek, maksimal foydali ish:

$p = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da $W_{\text{foydali}} = -\Delta G$; $\delta W_{\text{foydali}} = -dG$ va $dG = -SdT + Vdp$ ga teng edi.

Oʻzgaruvchan tarkibli taʼsirlashayotgan aralashma uchun:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (1)$$

$(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{p,T,n_j} = \mu_i$ ekanligini hisobga olsak, $p = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da (1) dan

$$dG = \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (2)$$

1 mol modda uchun

$$dG = d\mu_i \quad (3)$$

va xarakteristik funksiya $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V$ ekanligidan

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p} = RT \ln p \quad (4)$$

$$(4) \text{ ni integrallasak, } G = G_0 + RT \ln p \quad (5)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (6)$$

(3) va (4) lardan taʼsirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga boʻysinsa,

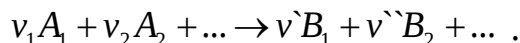
$$d\mu_i = RT \ln p \quad (7)$$

(7) ni integrallasak:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (8)$$

$$\Delta\mu_i = \mu_2 - \mu_1 = \sum v_i^j \mu_{B_i} - \sum v_i \mu_{A_i} = \Delta G_i \quad (9)$$

Quyidagi kimyoviy reaksiyani ko'rib chiqamiz ($r=const$ va $T=const$ da):



Reaksiya izobar potensialining o'zgarishi (9) tenglamaga muvofiq quyidagiga teng bo'ladi: $\Delta G = (v^{\wedge} B_1 + v^{\wedge\wedge} B_2 + \dots) - (v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots) = \sum v_i^j \mu_{B_i} - \sum v_i \mu_{A_i}$ bu yerda μ_i - i -komponentning kimyoviy potentsiali. Shuning uchun

$$W^{\wedge} = -\Delta G = \sum v_i \mu_{A_i} - \sum v_i^j \mu_{B_i} \quad (10)$$

Agar ta'sirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo'ysinadi deb, (8) tenglamadagi μ_i ning qiymatini (10) ga qo'ysak,

$$W^{\wedge} = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v^{\wedge} \mu_{0B_1} + v^{\wedge\wedge} \mu_{0B_2} + \dots) + \\ + (v_1 RT \ln p_{A_1} + v_2 RT \ln p_{A_2} + \dots) - (v^{\wedge} RT \ln p_{B_1} + v^{\wedge\wedge} RT \ln p_{B_2} + \dots) \quad (11)$$

yoki

$$K = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v^{\wedge} \mu_{0B_1} + v^{\wedge\wedge} \mu_{0B_2} + \dots) = const \quad (12)$$

deb olsak ($T=const$ da),

$$W^{\wedge} = K - RT \ln \frac{p_{B_1}^{v^{\wedge}} \cdot p_{B_2}^{v^{\wedge\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{v_1} \cdot p_{A_2}^{v_2} \dots} \quad (13)$$

K doimiy kattalikni hisoblashda muvozanat sharoitida $W^{\wedge}=0$ ekanligini hisobga olamiz. Unda (13) tenglamaning o'ng tomoni ham nolga teng bo'ladi va

$$K = RT \ln \frac{p_{B_1}^{v^{\wedge}} p_{B_2}^{v^{\wedge\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} = const \quad (14)$$

bo'lib qoladi. (14) dan $T=const$ da:

$$K_p = \frac{p_{B_1}^{v^{\wedge}} p_{B_2}^{v^{\wedge\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} = const \quad (15)$$

bo'ladi, ya'ni massalar ta'siri qonuni kelib chiqadi. (14) va (15) tenglamalarni hisobga olib, (13) tenglamaga K ning qiymatini qo'ysak, $p=const$ va $T=const$ da:

$$W_{p,T}^{\wedge} = RT(\ln K_p - \Delta \ln p) \quad (16)$$

bu yerda:

$$\Delta \ln p = \ln \frac{p_{B_1}^{\nu_1} p_{B_2}^{\nu_2} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \dots} \quad (17)$$

Huddi shunday yo'l bilan $V=const$ va $T=const$ da:

$$W_{V,T}^{\wedge} = RT(\ln K_C - \Delta \ln C) \quad (18)$$

ni keltirib chiqaramiz. (14) dan $r=1$ da:

$$W_{p,T}^{\wedge} = RT \ln K_p \quad (19)$$

$W_{p,T}^{\dagger} = -G_T^0$ hamda $W_{V,T}^{\wedge} = -\Delta F_T^0$ bo'lgani uchun, standart sharoitda ($r=1$):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (20)$$

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C \quad (21)$$

(16, 18) va (20, 21) tenglamalar Vant-Goff tomonidan birinchi bo'lib chiqarilgan va reaksiya izotermasi tenglamalari deyiladi.

Kimyoviy reaksiyaning izobarik va izoxorik tenglamalari

Kimyoviy reaksiyaning izotermasi uchun (16) tenglamani keltirib chiqardik. Ta'sirlashayotgan moddalarning konsentrsiyalari yoki parsial bosimlari 1 ga teng, ya'ni $\Delta \ln p = \Delta \ln C = 0$ bo'lganda, reaksiyaning maksimal foydali ishini kimyoviy moyillikning o'lchovi deb qabul qildik (20, 21). Gibbs–Gelmgols tenglamasiga muvofiq,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (22)$$

(16) tenglamadan harorat bo'yicha hosila olamiz

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \Delta \ln p - R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (23)$$

$\Delta \ln p = const$ va haroratga bog'liq emas, deb hisoblaymiz, chunki boshlang'ich (nomuvozanat) parsial bosimlar aniq berilgan va shart bo'yicha umumiy bosim doimiydir.

(16) va (23) ni (22) ga qo‘ysak $r = const$ da

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (24)$$

ni olamiz. (24) tenglama kimyoviy reaksiyaning izobarasi deyiladi.

Gelmgols energiyasi uchun:

$$\Delta F = -W_{v,T}^{\cdot} = RT(\Delta \ln C - \ln K_C) \quad (25)$$

$\Delta \ln C = 0$ da:

$$\Delta F = -W_{v,T}^{\cdot} = -RT \ln K_C \quad (26)$$

Gibbs–Gelmgols tenglamasiga muvofiq,

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v \quad (27)$$

(25) va (27) tenglamalardan $V=const$ da:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (28)$$

kelib chiqadi. (28) tenglama kimyoviy reaksiyaning izoxorasi deyiladi.

Yuqorida gaz aralashmalari uchun ko‘rib chiqilgan haqiqiy muvozanatning qonuniyatlari ideal gazlar uchun keltirib chiqarilgan, Shuning uchun ushbu qonuniyatlarning barchasi real gazlar uchun taxminiydir. Harorat kamayishi va bosim ortib borishi bilan real sistemalarning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi ortadi va ko‘rib chiqilgan bog‘liqliklardagi kelishmovchiliklar ham kuchayadi. Xususan, K_r ning qiymati $T=const$ da doimiy bo‘lmay qoladi va umumiy bosimga bog‘liq bo‘ladi. Zamonaviy texnologiyalarda yuqori bosimlar ko‘p ishlatiladi, shu sababli massalar ta’siri qonunidan chetlanishlarni hisobga olish kerak. Ko‘rib chiqilgan termodinamik munosabatlar ideal gazlar uchungina soddadir va real sistemalarda o‘zining aniqligini yo‘qotadi (hattoki real gazlarda ham). Shu sababli real sistemalarning termodinamikasini tuzish juda muhimdir, buning uchun esa real sistemalarning holat tenglamalarini keltirib chiqarish zarur. Shundagina termodinamikaning apparatidan foydalanib, real sistemalarning barcha xossalarini ifodalash mumkin bo‘laredi. Ammo eng soddagina sistema uchun ham (real gaz uchun) hozirgi vaqtda aniq holat tenglamasini

chiqarib bo'lmaydi. Holat tenglamasini chiqarish uchun molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarini katta aniqlikda hisoblash kerak, uni hozircha aniq hisoblab bo'lmayapti. Shu sababli, real sistemalarning termodinamikasini tuzish masalasini boshqacha halqilishga to'g'ri keladi. Ushbu masalani Lyuis taklif qilgan yo'l bilan hal qilinmoqda. Lyuis buning uchun bosim o'rniga uchuvchanlik (fugitivlik) f va konsentrasiya o'rniga aktivlik a tushunchalarini kiritgan.

Agar reaksiya real gazlarning aralashmasida borayotgan bo'lsa, (24) izobara tenglamasida K_r ni K_f ($r = const$)ga almashtirish kerak:

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (29)$$

bu yerda f – uchuvchanlik. Agar reaksiya noideal eritmada borayotgan bo'lsa, (32) izoxora tenglamasida K_s ni K_a ($V = const$) o'zgartirish kerak:

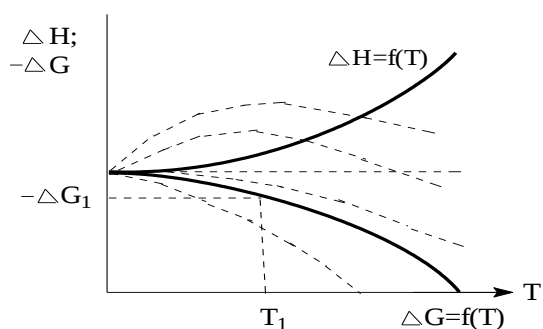
$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (30)$$

bu yerda a – aktivlik.

Termodinamikaning uchinchi qonuni

Buyuk tajribachi olimlar Bertlo va Tomson XIX asrda kimyoviy reaksiyalar issiqlik chiqarish yo'nalishida o'z-o'zidan boradi, degan prinsipni bayon etganlar. Umumiy holda prinsip noto'g'ri, buni endotermik reaksiyalarning mavjudligi yaqqol ko'rsatadi. Ushbu prinsip maksimal ish prinsipi deb ham ataladi. U past haroratlar uchun adolatlidir, chunki quyi haroratlarda asosan issiqlik chiqishi bilan boradigan jarayonlar kuzatiladi, ya'ni Bertlo prinsipi harorat qanchalik past bo'lsa, shunchalik to'g'ri bo'ladi.

Bertlo prinsipi termodinamik nuqtai nazardan reaksiyaning ΔH^0 va ΔG^0 lari manfiy va o'zaro teng bo'lganda oqlanadi: absolyut nolda $\Delta H_0^0 = \Delta G_0^0$ bo'ladi. ΔH^0 va ΔG^0 larning qiymatlari harorat absolyut nolga yetishgan sari bir-biriga asimptotik ravishda yaqinlashadi, ya'ni $T = 0$ da umumiy urinmaga ega bo'ladi.



Rasm. Reaksiya entalpiyasi va Gibbs energiyasining haroratga bog'liqligi.

Yuqoridagi fikrlar tabiiy holda issiqlik teoremasiga yoki qonuniga olib keladi. Ushbu qonun Nernst tomonidan 1906 yili urinma haqidagi postulat ko'rinishida ay-tilgan. Issiqlik qonuni bo'yicha, $\Delta G = f(T)$ egrilaridan faqat urinmasi $T=0$ da gorizontaal bo'lgani real

egridir, degan xulosa chiqadi. Nernstning issiqlik qonunini termo-dinamikaning uchinchi qonuni deb ham ataladi: kondensirlangan sis-temalarda sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun absolyut nolga yaqin haroratda ΔG ning qiymati ΔH ga yaqinlashadi va $\Delta G = f(T)$ va $\Delta H = f_1(T)$ egrilari umumiy gorizontaal urinmaga ega bo'ladi. Termodinamika uchinchi qonunining matematik ifodasi quyidagicha:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = 0 \quad (31)$$

Agar

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (32)$$

ekanligini nazarda tusak,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (33)$$

ekanligidan va Nernst qonunidan

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (34)$$

xulosa kelib chiqadi.

Ma'lumki, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining differensial tenglamalaridan termodinamik funksiyalarning faqatgina qanday o'zgarishini hisoblash mumkin, ammo ularning absolyut qiymatlarini hisoblab bo'lmaydi. Termodinamik tenglamalarni integrallash natijasida paydo bo'ladigan integrallash doimiysini termodinamikaning ikkita qonuni asosida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababli termodinamika qonunlariga qo'shimcha

chegaraviy shart qo'yish zaruriyati paydo bo'lgan. Termodinamik tenglamalarni integrallash doimiysini hisoblash yo'lini Nernst o'zining yuqorida aytilgan issiqlik teoremasida taklif qilgan.

Muvozanat konstantalarini bevosita aniqlash uchun muvozanatdagi aralashmalarni analiz qilish kerak, bu esa juda katta mehnat talab qiladi. Kalorimetrik tadqiqotlarning natijalaridan foydalanib, muvozanat sharoitlarini nazariy hisoblash ancha osonroqdir.

Reaksiyaning izobarik tenglamasiga binoan

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ yoki } \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad (35)$$

(35) ni integrallasak:

$$\ln K_p = -\int \frac{Q_p}{RT^2} dT + C \quad (36)$$

bu yerda: C – integrallash doimiysi; $\Delta H = -Q_p$. Agar S ma'lum bo'lganda, issiqlik effektining haroratga bog'liqligidan muvozanat konstantasini aniqlash mumkin bo'lar edi. Ushbu shart kimyoviy reaksiyaning muvozanat shartidir:

$G = \min$, $W' = -\Delta G = 0$ yoki $\frac{\partial G}{\partial T} = 0$, $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$. Maksimal foydali ish $W' = 0$ bo'lgan

harorat $W' = f(T)$ bog'liqlikdan topiladi. Maksimal foydali ishni issiqlik effektlari orqali Gibbs-Gelmcols tenglamasi yordamida topish mumkin:

$$W' - Q = T \frac{dW'}{dT} \text{ yoki } \Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (37)$$

bu yerda: $W' = -\Delta G$ – qaytar sharoitlarda o'tkazilgan kimyoviy reaksiyaning maksimal foydali ishi, Q real jarayonning issiqlik effekti ($Q_p = -\Delta H$).

$W' = f(T)$ ni topish uchun (37) ni integrallaymiz. Buning uchun (37) ni boshqacha ko'rinishga keltirib olamiz:

$$-Q = T \frac{dW'}{dT} - W' \quad (38)$$

va (38) $\frac{dT}{T^2}$ ga ko'paytiramiz:

$$-\frac{W^{\circ}dT + T\delta W^{\circ}}{T^2} = -\frac{QdT}{T^2} \quad (39)$$

Ammo

$$-\frac{W^{\circ}dT + T\delta W^{\circ}}{T^2} = d\left(\frac{W^{\circ}}{T}\right) = -\frac{QdT}{T^2} \quad (40)$$

Shuning uchun

$$\frac{W^{\circ}}{T} = -\int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (41)$$

yoki

$$W^{\circ} = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + BT \quad (42)$$

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, (42) tenglamaning VT xadini topish uchun qo'shimcha chegaraviy shartdan foydalanish kerak. Tajribaviy natijalardan reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqlik grafigini $Q=f(T)$ tuzish mumkin. Maksimal foydali ishni tajribada topib, cheksiz egrilardan to'g'risini tanlab olish mumkin. Lekin ko'p reaksiyalar termodinamik qaytar emas, Shuning uchun maksimal foydali ishni tajribada aniqlay olmaymiz.

Kondensatsiyalangan, ya'ni ideal kristallardan tuzilgan va o'zaro eritmalar hosil qilmaydigan sistemalar uchun, Bertloning maksimal ish prinsipi faqat $T=0$ da emas, balki undan yuqoriroq haroratlarda ham o'zini oqlashiga Nernst e'tibor berdi. Buni Gibbs-Gelmcols tenglamalaridan tushuntirsa bo'ladi. Bertlo prinsipi $Q=W^{\circ}$ bo'lganda adolatli ekanligi ko'rinib turipti. Gibbs-Gelmcols (37) tenglamalaridan bu shart ikki holda bajariladi: $\frac{dW^{\circ}}{dT} = 0$ da va $T=0$ da. Ko'p kimyoviy reaksiyalar past haroratlarda o'rganilganligi sababli (absolyut nolga yaqin) Q va W° ning qiymatlari deyarli tengdir. Bertlo prinsipiga asoslanib, Nernst absolyut nol yaqinida $Q = f(T)$ va $W^{\circ} = f(T)$ egrilari birlashib ketadi, degan taxminni qildi (yuqorida keltirilgan (31) tenglamadagi Gibbs energiyasi o'rniga maksimal foydali ishni qo'ydik):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW^{\circ}}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \quad (43)$$

(43) tenglama faqat kondensasiyalangan sistemalarga adolatli bo‘lib, (42) tenglamadagi integrallash doimiysini hisoblashga imkoniyat beradi. (37) tenglamadan

$$\frac{dW^{\wedge}}{dT} = \frac{W^{\wedge} - Q}{T} \quad (44)$$

$T = 0$ da (44) tenglama noaniqlikka olib keladi, chunki $W^{\wedge} = Q$. Bunda $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW^{\wedge}}{dT} = \frac{0}{0}$ bo‘lib qoladi. Ushbu noaniqlikni Lopital qoidasiga binoan ochish

mumkin:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) = \frac{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)}{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dT}{dT} \right)} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

(43) tenglamani hisobga olsak,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0 \quad (45)$$

Shunday qilib, $Q=f(T)$ va $W^{\wedge}=f(T)$ egrilariga o‘tkazilgan urinmalar absolyut nol yaqinida umumiy va harorat o‘qiga parallel boradi. Bundan (42) tenglamadagi V ni oson topish mumkin:

Kirxgoff tenglamasidan

$$Q = Q_0 - \int_0^T \Delta C dT \quad (46)$$

(42) tenglamaga (46) dagi Q ning qiymatini qo‘yamiz, buning uchun (42) ni quyidagi ko‘rinishda yozib olamiz:

$$\frac{W^{\wedge}}{T} = - \int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (47)$$

$$\frac{W^{\wedge}}{T} = - \int \frac{Q_0 - \int_0^T \Delta C dT}{T^2} dT + B \quad (48)$$

Doimiy qiymatga ega bo‘lgan Q_0 ni integral ostidan chiqarsak, (48) tenglama quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$\frac{W^{\wedge}}{T} = \frac{Q_0}{T} + \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT + B \quad (49)$$

va $T=T_0$ da integrallar ostidagi ifoda nolga aylanib ketganligi uchun:

$$\frac{W_0^*}{T_0} = \frac{Q_0}{T_0} + B \quad (50)$$

Gibbs-Gelmcols tenglamasini e'tiborga olsak:

$$B = \frac{W_0^* - Q_0}{T_0} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^*}{dT} \right) = 0 \quad (51)$$

Shunday qilib, Gibbs-Gelmcols tenglamasining integrallash konstantasi V (ideal kristall moddalar uchun) nolga teng. Demak, kondensasiyalangan sistemalar uchun

$$W^* = Q_0 + T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT \quad (52)$$

Ushbu tenglamadan kondensasiyalangan sistemalardagi kimyoviy reaksiyalarning maksimal foydali ishini topish mumkin, demak, muvozanat shartlarini va konstantalarini ham aniqlasa bo'ladi.

AMALIY QISM

Muvozanat konstantalarini hisoblash usullari.

Maqsad: Temkin-Shvarsman usuli bo'yicha va Gibbs energiyasining funksiyasidan foydalanib muvozanat konstantalarini hisoblash.

Vant-Goffning kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamasi

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

o'zgarish umumiy bosimda muvozanat konstantasining

haroratga bog'liqligini ko'rsatadi. Ushbu tenglama $K_p = e^{-\Delta G / RT}$ (yoki $\Delta G = -RT \ln K_p$) tenglamadan kelib chiqqan bo'lishi gaqaramasdan, kimyoviy termodinamikaning asosiy tenglamalari qatoriga kiritilgan.

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi ko'p hollarda juda kuchli ifodalanadi. Bunday dalillar kimyoviy ta'sirlashuvlar ta'sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina bog'liq, degan avvalgi tushunchalarni tubdan o'zgartirib yubordi, bu esa kimyoviy termodinamika yutuqlarining yaqqol ifodasi bo'ldi. Termodinamikaning tenglamalari moddalarning ma'lum reaksiyalarga kirishish qobiliyati ularning tabiatidan tashqari jarayonlarni olib borish sharoitlariga (harorat va bosim) bog'liqligini miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Agar reaksiyani olib borish sharoitlari ko'rsatilmagan bo'lsa, moddaning kimyoviy xossalari bilan bog'liq bo'lgan kimyoviy reaksiyaga kirish qobiliyati haqidagi tushunchalar hech qanday ma'noga ega bo'lmasdan qoladi. Kimyo uchun juda ham muhim bo'lgan bunday xulosa termodinamikani nazariy kimyoning zaruriy tarkibiy qismiga aylantirdi.

Termodinamik ma'lumotlar asosida muvozanat konstantasini bir necha usullarda hisoblash mumkin. Agar T harorat va ΔG° kattaligi ma'lum bo'lsa, hisoblash uchun $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi kifoyadir. Ammo bunday ma'lumotlar ayrim haroratlar uchun bo'lmasligi mumkin. Bunday hollarda Vant-Goffning izobarik tenglamasini integrallash yo'lidan boriladi. K_p kattaligining biror haroratdagi qiymati ma'lum bo'lib, uning boshqa bir haroratdagi qiymatini aniqlash kerak bo'lgan hollarda Vant-Goff tenglamasini

integrallash zarurdir. Bunday hisoblar uchun biror haroratda reaksiyaning issiqlik effektini, reagentlarning issiqlik sig'irlarini va ularning haroratga bog'liqligini bilish kerak. Bunday hisob-kitoblar juda ham uzun va ko'p vaqtni talab qiladi. Ular M.I.Temkin va L.A.Shvarsmanlar tomonidan taklif qilingan maxsus yordamchi jadvallarni qo'llash tufayli ancha soddalashtirilishi mumkin. Bu jadvallar ΔH^0_{298} va ΔS^0_{298} kattaliklar va issiqlik sig'irlarining haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, reaksiya erkin energiyasining o'zgarishini hisoblash imkoniyatini beradi. Vant-Goff tenglamasini integrallash amaliy nuqtai-nazardan qulaydir. Avval bu usuldan juda keng foydalanilgan. Ammo oxirgi vaqtda muvozanat konstantalarining aniq hisoblarini boshqa yo'l bilan olib borishni afzalroq ko'rishadi.

Reagentlarning issiqlik sig'irlarini ifodalaydigan murakkab polinomlar o'rniga termodinamik funksiyalarning standart jadvallaridan keng foydalaniladi. Bu hollarda muvozanat konstantalarini hisoblashda boshlang'ich $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi kifoyadir. Hisoblarni o'tkazish uchun zarur bo'lgan Gibbsning standart energiyasi $G^0_T = H^0_T - S^0_T$ standart H^0_T yoki S^0_T larga nisbatan haroratga kuchliroq bog'liq. Bu esa oraliq haroratlar uchun hisoblarni o'tkazishda noqulayliklar keltirib chiqaradi. Shu sababli hozirgi vaqtda ma'lumotnomalardagi jadvallarda Gibbs energiyasi o'rniga keltirilgan Gibbs energiyasi:

$$F = -\frac{G^0_T - H^0_0}{T} \quad (53)$$

$$\text{yoki } F = -\frac{G^0_T - H^0_{298}}{T} \quad (54)$$

ning (haroratlarning 0 dan 298 K gacha oralig'idagi tajribaviy ma'lumotlar bo'lmaganda) qiymatlari beriladi.

Muvozanat konstantasini Temkin va Shvarsman usulida hisoblash

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

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (55)$$

Bu tenglamaning oxirgi a‘zosini issiqlik sig‘imining haroratga qarab o‘zgarishini $\Delta C_p = \varphi(T)$ ko‘rsatuvchi tenglamadan foydalanib aniqlaymiz:

$$C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (56)$$

Bu tenglamani (II.84) tenglamaga qo‘yib, integrallaganimizdan so‘ng quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c')T \quad (57)$$

M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} lar temperaturaga bog‘liq funksiyalar bo‘lib ularning qiymatlarini Temkin va Shvarsmanlar aniqlashgan va bu qiymatlar ma’lumotnomada berilgan. (57) tenglamada:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}; \quad (58)$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \quad (59)$$

bu yerda $n=1, 2$ va -2 ga teng.

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ tenglamadan topamiz: $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$ yoki yuqoridagi tenglamalarni e‘tiborga olsak, quyidagi ifodani olamiz:

$$\lg K_p = -\frac{G_T^0}{T} * \frac{1}{2,303 * R} = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575T} =$$

$$\frac{1}{4,575} * \left[\frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \right] \quad (60)$$

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini Temkin-Shvarsman usulida xisoblab rasmiylashtirishga namuna

Quyidagi muvozanat berilgan $\text{SN}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$; $T=900^\circ\text{K}$

Moddalar		ΔH	ΔS	a	b	c'	c
Boshlang'ich moddalar	SN_4	-17889	-44,50	-4,17	-14,45	-	-0,267
	H_2O	-(2·57800)	-(2·45,11)	-(2·7,17)	-(2·2,56)	-(2·0,08)	-
Mahsulotlar	CO_2	-94050	-51,06	10,55	2,16	-2,04	-
	4H_2	4·0	(4·31,21)	(4·6,52)	(4·0,78)	4·0,12	-
Algebraik summa		$\Delta H^0 =$ 39439	$\Delta S^0 =$ 31,16	$\Delta a_0 =$ 18,12	$\Delta b =$ -14,29	$\Delta c' =$ -1,72	$\Delta c =$ -0,267

(60) tenglamaga quyidagi belgilashlarni kiritamiz va natijalarni keltiramiz:
 $F = \Delta G_{298}^0/T = 1,94$; $A = \Delta H_{298}^0/T = 43,80$; $B = \Delta S_{298}^0 = 31,16$; $C = \Delta a_0 M_0 = 7,91$;
 $G = \Delta b M_1 = -2,87$; $D = \Delta c' M_2 = -0,43$; $E = \Delta c M_{-2} = -0,03$, bu erda $M_0 = 0,4361$,
 $M_1 = 0,2021$, $M_2 = 0,2521$, $M_{-2} = 0,10040$ ma'lumotnomada berilgan (ilovaga qarang).

Shunda (60) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$F = A - (B + C + G + D + E) \text{ yoki } F = \Delta H^0/T - (\Delta S + \sum a_i M_i) \quad (61)$$

yoki muvozanat konstantasi uchun quyidagi tenglamani yozishimiz va natijalarni xisoblashimiz mumkin:

$$\lg K_p = -\Delta G_T^0 / 2,303RT = -F/4,575 = 0,424 \text{ va } K_p = 2,66 \quad (62)$$

Agar metan uchun issiqlik sig'imini temperaturaga bog'liqligining kubinchi a'zosini e'tiborga olib aniqroq xisoblarni o'tkazsak $K_p = 2,78$ ga teng bo'ladi.

Nernstning issiqlik teoremasi va Plank postulati asosida muvozanat konstantasini hisoblash

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

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \text{ yoki } \lg K_p = \frac{Q_p^0}{4,575T} + \frac{\Delta S^0}{4,575} \quad (63)$$

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

$$\lg K_p = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (64)$$

(64 62) tenglama 63 (61) dan kelib chiqadi:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \left(\frac{-G^0 - H^0}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (65)$$

$$\lg K_p = -\frac{1}{2,303 \cdot 1,98} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (66)$$

Ma'lumotnomalarda $(G^0 - H^0)/T$ ning qiymatlari spektroskopik usullarda aniqlanib, jadvallarda berilgan. Ushbu jadvallarda moddalarning standart holatdagi ($298,16 \text{ K}$, $r=1 \text{ atm}$) termodinamik tavsiflari yuqori aniqlikda keltirilgan. Moddaning agregat holati va uning polimorf modifikatsiyasi ko'rsatilgan tashqi sharoitlarda barqaror bo'lishi kerak (masalan, suv – suyuq, yod – kristall, oltingururt – rombik). Eritgan moddalar standart holati uchun konsentratsiya $C=1 \text{ mol/l}$ bo'lgan holat qabul qilinadi. Standart holatda gazlar va eritmalar ideal deb xisoblanadi.

Odatda standart jadvallarda standart holatdagi oddiy moddalardan 1 g-mol ushbu moddaning hosil bo'lishidagi entalpiyaning ortish $\Delta H^0 \text{ kkal/mollarda}$ beriladi. Masalan, jadvalda $\text{SO}_2 (g)$ uchun keltirilgan $\Delta H^0 = -94,05$ qiymat 1 g-

mol gazsimon SO_2 ning entalpiyasi boshlang'ich moddalar (*1 g-mol* uglerod va *1 g-mol* kislorod) entalpiyalarining yig'indisidan *94,05 kkal*ga kam ekanligini ko'rsatadi. Standart holatdagi oddiy moddalar uchun ΔH° nolga teng ekanligi o'z-o'zidan ko'rinib turipti (ammo standart bo'lmagan holatda $\Delta H^\circ \neq 0$). Harorat $25^\circ C$ va $r=const$ bo'lganda moddaning elementlardan hosil bo'lish issiqlik effekti entalpiya bilan $\Delta H = -Q_p$ munosabat orqali bog'langan. ΔH° kattaliklar termokimyoviy ma'lumotlardan hisoblanadi.

Standart jadvallarda standart holatdagi elementlarda *1 g-mol* ushbu moddaning hosil bo'lishida izobar termodinamik potensialning ortishi ΔG° ham *kkal/mollarda* keltiriladi. Elementlar uchun standart holatda $\Delta G^\circ = 0$. ΔG° ning qiymatlari turli usullarda hisoblanadi: statistik usulda; entropiyalar va entalpiyalarning o'zgarishidan; muvozanat konstantalari bo'yicha – tajribaviy ma'lumotlardan va reaksiyani termodinamik qaytar o'tkazish mumkin bo'lsa (masalan, galvanik elementlarda) – tajriba asosida. Jadvallarning boshqa variantida bevosita o'lchanishi mumkin bo'lgan $H_T^\circ - H_0^\circ$ va $G_T^\circ - G_0^\circ$ larning qiymatlari keltiriladi (bu yerda H_0° va G_0° lar $T=0$ dagi moddaning entalpiyasi va izobar potensiali).

Termodinamik kattaliklarning standart jadvallarida standart holatdagi moddalar entropiyasining absolyut qiymatlari S° ham keltiriladi. Entropiyani *kal/(g-mol·grad)*larda entropiya birliklarida (*e.b.*) ifodalanadi.

Barcha moddalar uchun S° kattaligi musbatdir, ΔS° esa musbat va manfiy bo'lishi mumkin. S° ning qiymatlari spektral ma'lumotlardan statistik yoki Plank postulati asosida hisoblanadi. Termodinamik funksiyalarning standart jadvallaridan foydalanib, qator hisoblarni katta aniqlikda bajarish mumkin. Termodinamik kattaliklarning standart jadvallaridan foydalanib, xohlagan reaksiyaning issiqlik effekti $\Delta H^\circ = -Q_p$ yoki izobar potensialning o'zgarishi ΔG° ni aniqlash mumkin. Ushbu kattaliklardan $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ tenglama bo'yicha muvozanat konstantalarini hisoblashda foydalaniladi. ΔG° ning qiymatlari turli jarayonlarning borish yoki bora olmasligi haqida sifat jihatdan xulosalar qilishga

imkoniyat beradi. Agar ΔG° manfiy qiymatlar qabul qilsa $\ln K_p > 1$ va reaksiya katta unum bilan boradi (muvozanat chapdan o'ngga siljigan). Aksincha, ΔG° ning musbat qiymatlari muvozanatning o'ngdan chapga kuchli siljiganini ko'rsatadi ($\ln K_p < 1$) va reaksiya bormaydi.

Reaksiya borishining termodinamik imkoniyati (ΔG° ning manfiy qiymatlari) reaksiya amalda albatta borishi shartligini isbotlamaydi. Haqiqatdan ham, shu onda ΔG° ning manfiy qiymati kattaroq bo'lgan qandaydir boshqa jarayon borishi mumkin. Reaksiya kinetik qiyinchiliklar tufayli (jarayonning faollanish energiyasi katta) ham amalga oshmasligi mumkin. $\Delta G^\circ \approx 0$ bo'lganda reaksiya qaytar va tashqi sharoitlarning o'zgarishi K_r ga katta ta'sir qiladi. ΔG° ning qiymatlarini kimyoviy birikmalar barqarorligini sifat jihatdan baholashda ham qo'llash mumkin. Birikma hosil bo'lishida izobar potensial ΔG° qanchalik keskinroq kamaysa, ushbu birikma shunchalik mustahkamdir. ΔG° ning katta musbat qiymati, aksincha, ushbu moddaning oson parchalanishidan guvohlik qiladi.

Standart jadvallardan Q_p va K_p ning qiymatlarini faqat standart sharoitlar uchun hisoblash mumkin. Boshqa haroratlar va bosimlardagi Q_p va K_p ning qiymatlarini aniqlash uchun yuqorida ko'rib chiqilgan termodinamik tenglamalardan foydalaniladi. Oxirgi vaqtda standart jadvallar tuzish uchun termodinamik funksiyalarni hisoblashda statistik usullardan tobora kengroq foydalanilmoqda, chunki ushbu usullar bevosita tajribaviy o'lchashlarga nisbatan aniqroq natijalar olish imkoniyatini bermoqda.

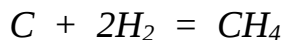
Muvozanat konstantasini Gibbs energiyasining funksiyasi

$(G_T^0 - H_0^0)/T$ bo'yicha hisoblashga misol.

Muvozanat konstantasini isiqlik teoremasi asosida xisoblashda (64) tenglamadan foydalanamiz. Bu tenglamada $(G_T^0 - H_0^0)/T$ funksiyasining qiymatlari spektroskopik usullar yordamida aniqlangan va ma'lumotnomalarda berilgan. Gibbs energiyasining funksiyasi (GEF) temperatura ta'sirida kam o'zgaradi, bu esa 100°C oraligida chiziqli

interpolyasiya qilish imkoniyatini beradi. ΔH°_o ning qiymatlari spektroskopik va kalorimetrik usullardan foydalanib topilgan.

Quyida berilgan reaksiyaning 900K temperaturadagi muvozanat konstantasini K_p xisoblang.



Fizik-kimyoviy kattaliklar berilgan ma'lumotnomadan kerakli qiymatlarni topamiz va jadvalga yozamiz. Bunda boshlang'ich moddalar uchun ishoralar teskariga aylantiriladi va stexiometrik koeffisientlar xisobga olinadi: $\Sigma GEF = 2,74 + 68,50 - 49,16 = 22,08 \text{ kal}$; $\Sigma \Delta H^{\circ}_o = 21150 \text{ kal}$ va $\Delta H^{\circ}_o / T = 23,40$.

<i>Moddalar</i>	<i>GEF</i> $-(G_T^0 - H_0^0)/T, \text{ kal}$	<i>Xosil bo'lish entalpiyalari</i> $\Delta H^{\circ}_o, \text{ kal}$
CH_4	-49,16	+21150
$C \text{ (grafit)}$	2,74	0
H_2	$34,25 \times 2 = 68,50$	0
Σ	-22,08	+21150

Jadvaldagi ma'lumotlardan foydalanib muvozanat konstantasini (64) tenglamadan xisoblasak:

$$\lg K_p = -(1/4,575) (-22,08 - 23,40) = 9,94 \quad \text{va}$$

$$K_p = 8,72 \times 10^9$$

Ushbu misolni echgandan so'ng talabalarga boshqa bir nechta muvozanatlarni xisoblashga topshiriqlar beriladi. Muvozanatlarni shunday tanlash kerakki, talabalar ularni solishtirish orqali turli xulosalar chiqarish va materialni muhokama qilishning ilmiy usullari bilan tanishish imkoniyatiga ega bo'lsin. Turli muvozanatlarni xisoblash bo'yicha ma'lumotlar Mishenko va Ravdelning fizik-kimyoviy kattaliklar ma'lumotnomasida berilgan. Ayniqsa katta va qiziqarli material D.Stall, E.Vestram, G.Zinke "Химическая

термодинамика органических соединений” monografiya-ma’lumotnomasida keltirilgan.

Gibbs energiyasining funksiyasini (yoki Plank funksiyasini, yoki keltirilgan izobar potensialni) qo‘llashning nazariy asoslarini Ereminning “Основы химической термодинамики” kitobidan qarang.

Ilovada Temkin-Shvarsman va GEF usullari yordamida kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini hisoblash bo‘yicha individual topshiriqlar hamda ma’lumotnomada berilgan doimiylar keltirilgan.

“Kimyoviy termodinamika” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar

1. Kimyoviy termodinamikaning asosiy vazifalarinimadan iborat?
2. Termodinamikaning qo‘llanilish chegaralari qanday ?
3. Termodinamikada qanday matematik apparat qo‘llaniladi?
4. Issiqlik bilan harorat tushunchalari orasida qanday farq bor ?
5. Ichki energiya deganda nimani tushunasiz?
6. Termodinamikaning nolinch qonunini tushuntiring.
7. Termodinamikaning birinchi qonunini mani o‘rgatadi? Uning qanday ta’riflari bor?
8. Sistema xolatining cheksiz kichik o‘zgarishlari va oxirgi o‘zgarishi uchun termodinamika 1-qonunining ifodalarini keltiring.
9. Ma’lum haroratlar oralig‘ida reaksiya davomida issiqlik sig‘imining o‘zgarishi noldan kichik. Ushbu oraliqda harorat ortishi bilan reaksiyaning issiqlik effekti qanday o‘zgaradi? Javobingizni formulalar bilan izohlang.
10. Bir atomli va ikki atomli gazlar adiabatik kengaymoqda. Ushbu gazlardan qaysi biri uchun kengayish ishi kattaroq bo‘ladi? (mollar soni bir xil; harorat bir xil kattalikka kamaygan). Javobni izohlang. Agar bir xil mollar sonidagi moddalarni $296K$ dan $300K$ gacha o‘zgarmas bosimda qizdirsak, gazsimon moddalar – metan yoki asetilenlardan qaysi birining entalpiyasi ko‘proq oshadi?
11. Izolyasiyalangan sistemada vodorodning yonish reaksiyasi natijasida suyuq suv hosil bo‘lsin. Sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi qanday o‘zgaradi?
12. Agar 2 mol geliyni 1 m^3 hajmli yopiq idishda $1^{\circ}C$ ga qizdirsak, ushbu jarayonning ishi nimaga teng bo‘ladi?
13. Termodinamikaning 1-qonuniga binoan issiqlik jarayonning funksiyasi. Gess qonuni esa kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti jarayonning yo‘liga bog‘liq emas, deydi. Ushbu qarama-qarshilikni tushuntiring.

14. Berilgan termodinamik sistemaning entalpiyasi va ichki energiyasi qanday munosabatda ekanligini ko'rsatuvchi formulani yozing. Kimyoviy reaksiya uchun bu munosabat qanday bo'ladi?

15. Individual moddaning ichki energiyasi yoki entalpiyasi haroratdan qanday bog'langan? Ushbu bog'lanishlarning matematik ifodasini yozing.

16. Ideal gaz uchun S_p va S_V orasidagi bog'lanish qanday?

17. Holat tenglamalari deganda nimani tushunasiz?

18. Termik koeffisientlarning ma'nosi nima?

19. Kalorik koeffisientlar nimani tushuntiradi?

20. Termik va kalorik koeffisientlar orasida qanday bog'liqlik bor?

21. Termodinamik sistemaning energetik balansi deganda nimani tushunasiz?

22. Ideal gaz qaysi jarayonlarda maksimal ish bajaradi? Jarayonning issiqligi va ichki energiyasi qanday o'zgaradi?

23. Puasson tenglamalarining ma'nosini tushuntiring.

24. Issiqlik sig'imi tushunchasi nima? U haroratga qanday bog'langan?

25. Entalpiya tushunchasi nima? Issiqlik bilan entalpiya orasida qanday bog'liqlik mavjud?

26. Gess va Kirxgoff qonunlari. Gess qonunidan qanday xulosalar kelib chiqadi ?

27. Karateodori prinsipi nimadan iborat?

28. Karno siklini tushuntiring. Foydali ish koeffisienti.

29. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va uning ta'riflari.

30. Entropiya tushunchasi.

31. Qaytmas jarayon entropiyasining o'zgarishi bilan issiqlik orasidagi matematik munosabatni yozing.

32. O'z-o'zidan boruvchi jarayonlarda: ichki energiya va hajm o'zgarmas bo'lganda, entropiya qanday o'zgaradi? Bosim va harorat o'zgarmas bo'lganda, Gibbs energiyasi qanday o'zgaradi?

33. Bitta moddaning uchta agregat holatlardagi molyar entropiyalari qanday munosabatda bo'ladi: gaz, suyuq, qattiq. Qaysi biri katta?

34. Berilgan termodinamik sistemaning Gibbs energiyasi bilan Gelmgols energiyasi orasida qanday munosabat bor? Uning matematik ifodasini yozing.

35. Qanday hollarda termodinamik funksiyalar termodinamik potentsiallarning xossalari ega bo'ladi? O'zgarmas bosim va haroratda kimyoviy reaksiyaning maksimal foydali ishi nima hisobiga bajariladi?

36. Kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining o'zgarishi haroratga qanday bog'liq? Javobingizni asoslab bering.

37. Gibbs energiyasining o'zgarmas haroratda (faqat kengayish ishi bajarilsa) bosimga bog'liq ligini ifodalovchi tenglamaning differensial ko'rinishini yozing. Gelmgols energiyasi o'zgarmas haroratda hajmga qanday bog'liq (faqat kengayish ishi bajarilsa)?

38. O'z-o'zidan boruvchi jarayonning yo'nalishi haqida entropiya o'zgarishining ishorasi bo'yicha fikr yuritish uchun sistemaning qaysi parametrlarini o'zgarmas qilib turish kerak?

39. Modda qaytar kristallanayotganda izolyasiyalangan sistemaning entropiyasi qanday o'zgaradi?

40. Muvozanatdagi sistema 3 qismdan iborat bo'lib, har biri ma'lum entropiyaga ega: S_1 , S_2 , S_3 . Sistemaning umumiy entropiyasini qanday ifodalash mumkin?

41. Harorat va bosim o'zgarmas bo'lganda sistemaning muvozanatga intilishi ΔG ning qiymati va ishorasi bilan belgilanadi. Shu bilan birga jarayonlar ekzotermik va endotermik bo'lishi mumkin, entropiya esa ortishi yoki kamayishi mumkin. Shu nuqtai nazardan, o'z-o'zidan boruvchi jarayonning to'liqligiga (o'zgarmas T va r da) nima yordam beradi?

42. To'g'ri tuzilgan kristallning entropiyasi harorat absolyut nolga yaqinlashganda qanday qiymatga intiladi?

43. Reaksiya yopiq avtoklavda o'zgaras haroratda borayotgan bo'lsa, reaksiya yo'nalishining mezoni sifatida qanday termodinamik potensialni tanlash kerak? Jarayonning o'z-o'zidan borishining sharti qanday bo'ladi (ushbu potensial orqali ifodalanganda)?

44. 1 mol suyuqlik T haroratda muvozanat holatida bug'lansa va hosil bo'lgan bug' ideal gaz qonunlariga bo'ysunsa, Gibbs va Gelmgols energiyalarining o'zgarishi nimaga teng bo'ladi?

45. 273K dagi suyuq benzolning ushbu haroratda qattiq holatga o'tish jarayoni uchun ΔG ning qiymati qanday ishoraga ega bo'ladi? Benzolning suyuqlanish harorati $278,5\text{K}$ ga teng. 273K da benzolning qanday holati barqarorroq bo'ladi?

46. Suyuqlik ma'lum harorat va bosimda bug'ga aylanadi. Ushbu jarayon uchun ΔG va ΔF orasidagi munosabat qanday?

47. Termik muvozanat haqidagi qonunni izohlang.

48. Termodinamik abirinchi qonunining differensial va integral ko'rinishlarini yozing.

49. Issiqlik teoremasini tushuntiring.

50. Adibatik deb, qanday jarayonga aytiladi?

51. Xarakteristik funksiyalar deb qanday funksiyalarga aytiladi?

52. Erkin energiyaning ma'nosini tushuntiring.

53. Bog'langan deb qanday energiyaga aytiladi?

54. Izobar-izoterm potensialning ma'nosi qanday?

55. Gibbs-Gelmgols energiyasining ma'nosini tushuntiring.

56. Termodinamikaning uchinchi qonunimahaqda?

57. Plank postulatini tushuntiring.

58. Termodinamik potensiallar deb nimaga aytiladi?

59. Termodinamika ikkinchi qonunining statistik tabiatini tushuntiring.

60. Intensiv va ekstensiv parametrlar qanday parametrlar?

61. Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonunini yozing.

62. Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining umumiy ifodasini yozing.

63. Joul qonunini tushuntiring.

64. Kimyoviy potensial deganda nimani tushunasiz?

65. Termodinamik sistema nima?

66. Bug‘ va gaz holatlari orasida qanday farq bor? Kritik harorat nima?

67. Moddaning entropiyasi qachon nolga teng bo‘ladi?

68. Termodinamikaning birinchi qonunini kalorik koeffisientlar orqali ifodalang.

69. Issiqlik, harorat, bosim tushunchalari haqida so‘zlab bering.

70. Termodinamik harorat, harorat shkalalari. Termometrlar.

71. Termodinamika birinchi qonunining kamchiliklari nimadan iborat?

72. Gibbs energiyasi. Gelmgols energiyasi.

73. Termodinamik sistemalar va ularning xillari.

74. Ichki energiya bilan issiqlik sig‘imi orasida qanday bog‘liqlik bor?

75. Reaksiya issiqlik effektining ichki energiya yoki entalpiya bilan bog‘liqligi.

76. Ideal gaz holat tenglamasining differensial ko‘rinishi qanday?

77. Moddalarning standart hosil bo‘lish issiqligi tushunchasini yoriting.

Kimyoviy muvozanatning qanday belgilari bo‘ladi?

78. Kimyoviy muvozanatning qanday qonunlari bor?

79. Tezlik konstantasi tushunchasi haqida so‘zlab bering.

80. Muvozanat konstantasining ma’nosi nima?

81. Turli muvozanat konstantalari orasida qanday bog‘liqlik bor?

82. Kimyoviy muvozanat termodinamik jihatdan qanday asoslanadi?

83. Kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamalari qanday?

84. Kimyoviy reaksiyaning izoxorik tenglamalarini yozing.

85. Entropiyaning absolyut qiymatlarini aniqlash mumkinmi?

86. Muvozanat konstantalari qanday xisoblanadi?

87. Temkin va Shvarsman usulini tushuntiring.

88. Plank postulatidan muvozanat konstantasini hisoblash mumkinmi?
89. Nernstning issiqlik teoremasidan muvozanat konstantasi qanday hisoblanadi?
90. Termodinamik funksiyalarning standart qiymatlaridan foydalanib, muvozanat konstantasini hisoblash mumkinmi?

Adabiyotlar ro'yxati

1. Akbarov H.I. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. Toshkent: "O'zROO'MTV", 1991.
2. Akbarov H.I., Tillaev R.S. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. Toshkent: "O'zbekiston", 1999.
3. Akbarov H.I., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo mutaxassisligi magistrantlari uchun elektrokimyodan uslubiy qo'llanma. Toshkent: O'zMU, 2005.
4. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo kursidan uslubiy qo'llanma. Toshkent: O'zMU, 2006.
5. Герасимов Я.И. Физическая химия. Т.1; 2. М: «Госхимиздат», 1963.
6. Даниэлс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: «Мир», 1978.
7. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: «Высшая школа», 1978.
8. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М.: «Химия», 1970.
9. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: «Высшая школа», 1991.
10. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: «Высшая школа», 2009.
11. Товбин М.В. Физическая химия. Киев: «Высшая школа», 1975.
12. Usmonov H.U., Rustamov H.R., Rahimov H.R. Fizikaviy kimyo. Toshkent: "O'qituvchi", 1974.
13. Акбаров Х.И. Лабораторные работы по курсу "Физическая химия". Методическое пособие. 2008.
14. X.I.Akbarov. Fizikaviy kimyo. O`quv qo`llanma. 2008.
15. Akbarov X.I., Tillaev R.S., Sa'dullaev B.U. Fizikaviy kimyo. Toshkent: "Universitet", 2014.

ILOVA

**1 mol ideal gaz termodinamik sistemasi uchun energetik balansni
tuzish bo'yicha topshiriqning javoblari (3-seminar)**

T	RΔT	C_pΔT 1 at.	C_pΔT 2 at.	C_pΔT 3 at.	C_vΔT 1 at.	C_vΔT 2 at.	C_vΔT 3 at.	A_T	A_s 1 at.	A_s 2 at.	A_s 3 at.
273,2	542,9	1357	1900	2171	814,5	1357	1629	376,4	301,4	328,6	336,0
274,2	544,9	1362	1907	2179	817,5	1362	1635	377,8	302,5	329,8	337,2
275,2	546,9	1367	1914	2187	820,5	1367	1641	379,2	303,6	331,0	338,5
276,2	548,9	1372	1921	2195	813,5	1372	1647	380,5	304,7	332,2	339,7
277,2	550,8	1377	1928	2203	816,4	1377	1653	381,9	305,8	333,4	340,9
278,2	552,8	1382	1935	2211	829,4	1382	1659	383,3	306,9	334,6	342,2
279,2	554,8	1387	1942	2219	832,4	1387	1665	384,7	308,0	335,8	343,4
280,2	556,8	1392	1949	2227	835,4	1392	1671	386,0	309,1	337,0	344,6
281,2	558,8	1397	1956	2235	838,4	1397	1677	387,4	310,2	338,2	345,8
282,2	560,8	1402	1963	2243	841,4	1402	1683	388,8	311,3	339,4	347,1
283,2	562,8	1407	1970	2251	844,4	1407	1689	390,2	312,5	340,7	348,3
284,2	564,7	1412	1977	2259	847,3	1412	1695	391,5	313,6	341,9	349,5
285,2	566,7	1417	1984	2267	850,3	1417	1701	392,9	314,7	343,1	350,8
286,2	568,7	1422	1991	2275	853,3	1422	1707	394,3	315,8	344,3	352,0
287,2	570,7	1427	1998	2283	856,3	1427	1713	395,7	316,9	345,5	353,2
288,2	572,7	1432	2005	2291	859,3	1432	1719	397,0	318,0	346,7	354,5
289,2	574,7	1437	2012	2299	862,3	1437	1725	398,4	319,1	347,9	355,7
290,2	576,6	1442	2019	2307	865,3	1442	1731	399,8	320,2	349,1	356,9
291,2	578,6	1447	2026	2315	868,2	1447	1737	401,2	321,3	350,3	358,1
292,2	580,6	1452	2033	2323	871,2	1452	1743	402,5	322,4	351,5	359,4

**Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini xisoblashga berilgan
topshiriqni bajarish tartibi (4-seminar)**

Kimyoviy reaksiya uchun 298°K va 1atm. Bosimda issiqlik effektini xisoblang. Xisoblarni quyidagi tartibda yozing:

- A) Reaksiya tenglamasini tuzing (1).
B) Ma'lumotnomadan boshlang'ich moddalarning xosil bo'lish entalpiyasini toping (2).
V) Stexiometrik koeffisientlarni (3) ga yozing.
G) (2) bilan (3) ni ko'paytirib (4) ga yozing.
D) Boshlang'ich moddalar xosil bo'lish issiqliklarining yig'indisini xisoblang (5).
E) Ma'lumotnomadan reaksiya mahsulotlarining xosil bo'lish entalpiyasini toping (6).
J) Stexiometrik koeffisientlarni (7) ga yozing.
Z) (6) bilan (7) ni ko'paytiring (8).
I) Reaksiya mahsulotlarining xosil bo'lish issiqliklarini yig'indisini xisoblang (9).
O'zgarmas bosimdagi reaksiyaning issiqlik effektini xisoblab (10) ga, gazlarning mollar sonini o'zgarishini (11) ga yozing.
Hajm o'zgarishidagi bajarilgan ishni (12) va hajm o'zgarmas bo'lgandagi reaksiyaning issiqlik effektini (13) xisoblang.

(1) Reaksiya tenglamasi $C_6H_6(c) + 15H_2O_2(c) = 6CO_2(g) + 18H_2O(s)$

O'lchov birligi (kJ) larda.

Xosil bo'lish entalpiyalari:

Boshlang'ich moddalar

(2) $C_6H_6(s)$ 49,04

(3) 1

(4) 49,04

(2) $H_2O_2(s)$ 187,02

(3) 15

(4) -2805,30

(5) Σ -2756,26

(10) O'zgarmas bosimdagi issiqlik effekti:

Mahsulotlar

(6) $SO(g)$ -393,51

(7) 6

(8) -2361,06

(6) $H_2O(s)$ -285,84

(7) 18

(8) -5145,12

(9) Σ -7506,18

$$[-2361,06+(-5145,12)] - [49,04 +(-2805,30)] = -4749,92 \text{ kJ}$$

(11) Gazlarni mollar sonining o'zgarishi: $n = 6$

(12) Kengayish ishi nRT : $6 \times 2,48 = 14,88 \text{ kJ}$

(13) O'zgarish hajmdagi issiqlik effekti:

$$Q_v = \Delta U = Q_p - nRT = -4749,92 - 14,88 = -4764,80$$

Misol ko'rib chiqilgandan keyin talabalarga individual topshiriqlar beriladi.

**Standart sharoitlarda kimyoviy reaksiyalar issiqlik
effektlarini xisoblashga doir topshiriqlar (4-seminar)**

№	Reaksiya tenglamasi	Q_p	Δv	Q_v
1	$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(c)} + \text{S}_{\text{romb}}$	-127,00	-3	-125,22
2	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(c)} + 2\text{SO}_2$	-268,92	-3	-267,14
3	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(c)}$	-279,36	-5	-276,40
4	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(c)}$	-22,04	-2	-20,86
5	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	19,50	1	18,91
6	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(c)}$	-26,68	-2	-25,50
7	$\text{S}_{\text{romb}} + 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	65,68	3	63,90
8	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	42,35	1	41,76
9	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	-46,98	-1	-46,39
10	$\text{S}_{\text{romb.}} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	64,32	1	63,73
11	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	26,10	1	25,50
12	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(c)}$	-60,48	-4	-58,11
13	$\text{C}_6\text{H}_6_{(g)} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12(g)}$	-49,25	-3	-47,47
14	$\text{H}_2\text{O}_{(c)} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(c)}$	-10,52	-1	-9,93
15	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	13,94	1	13,35
16	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	42,28	2	41,10
17	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(c)}$	-59,80	-3	-58,02
18	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \text{S}_{\text{romb.}} + 2\text{CO}_2$	-64,32	-1	-63,73
19	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	-27,02	-1	-26,43
20	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(c)} + 2\text{Cl}_2$	-48,40	-3	-46,62
21	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	-135,18	-1	-134,59
22	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(c)} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(c)}$	10,52	1	9,93
23	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_{2(c)}$	-26,89	-1	-26,30
24	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(c)}$	-30,64	-3	-28,86
25	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	-32,73	-1	-32,14

**Berilgan temperaturada kimyoviy reaksiyaning
issiqlik effektini xisoblash (4-seminar)**



298°K dagi issiqlik effekti	Tuzatma integralni xisoblash
Reaksiya mahsulotlarining SE*	Yuqori chegara:
$\text{CO} - 26,41 \times 1 = -26,41 \text{ kkal}$	$(aKAY^*) \times T = -3,11 \times 1200 = -3722 \text{ kkal}$
$\text{H}_2\text{O} - 57,80 \times 1 = -57,80 \text{ kkal}$	$(vKAY^*) \times T^2/2 = 0,6 \times 10^{-3} \times (1200)^2/2 = 432 \text{ kkal}$
Boshlang'ich moddalarning SE*	$(cKAY^*) \times T^3/3 = 0 \times 10^{-6} \times (1200)^3/3 = 0$
$\text{CO}_2 - 94,05 \times 1 = -94,05 \text{ kkal}$	$-(c'KAY)/T = -1,89 \times 10^5/1200 = -157,5$
$\text{H}_2 \quad 0 \quad \times 1 = 0 \text{ kkal}$	$\Sigma(Yu^*) = -3457,5 \text{ kkal}$
298°K dagi IE*: $\Sigma 9,840 \text{ kkal}$	Quyi chegara:
	$(aKAY^*) \times 298 = -3,11 \times 298 = -926,78 \text{ kkal}$
Tuzatma integral (Yu*-Q*): $-3457,5 - (-1534,4) = 1923,1 \text{ kkal} = -1,923 \text{ kkal}$	$(vKAY^*) \times 298^2/2 = 0,6 \times 10^{-3} \times 298^2/2 = 26,64 \text{ kkal}$
	$(cKAY^*) \times 298^3/3 = 0 \times 10^{-6} \times 298^3/3 = 0$
T=1200°K dagi IE*: $9,840 - 1,923 = 7,917 \text{ kkal}$	$-(c'KAY)/298 = -1,89 \times 10^5/298 = -634,23$
	$\Sigma(Q^*) = -1534,4 \text{ kkal}$

*CE– standart entalpiya; IE – issiqlik effekti; Yu–yuqori chegara;

Q–quyi chegara; KAY–koeffitsientlarning algebraik yig'indisi.

Issiqlik sig'iminin temperaturaga bog'liqligi tenglamasidagi koef-fitsientlarning algebraik yig'indisini (KAY) xisoblash (4-seminar)

Mahsulot-lar	Mollar soni	a	b×10³	c×10⁶	c'×10⁻⁵
CO	1	6,79×1=6,79	0,98×1=0,98	0	-0,11×1=-0,11
H₂O	1	7,17×1=7,17	2,56×1=2,56	0	0,08×1=0,08
Boshlan-g'ich moddalar					
CO₂	1	10,55×1=10,55	2,16×1=2,16	0	-2,04×1=-2,04
H₂	1	6,52×1=6,52	0,78×1=0,78	0	0,12×1=0,12
KAY		-3,11	0,6×10⁻³	0	1,89×10⁵

**Berilgan temperaturada kimyoviy reaksiyalar issiqlik
effektlarini xisoblashga doir topshiriqlar (4-seminar)**

N	Reaksiya tenglamasi	°K	Q _o , kkal	Integr.	Q _T , kkal
1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	1200	9,84	-1,93	7,91
2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	1000	-39,44	-5,72	-45,16
3	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	700	135,28	0,26	135,54
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	350	59,12	0,50	59,62
5	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	400	32,73	0,44	33,17
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)} = \text{S}_2\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	400	10,93	0,06	10,19
7	$\text{SH}_3\text{CHO}_{(g)} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$	500	-16,57	-0,39	-16,96
8	$\text{S}_6\text{H}_{6(g)} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12(g)}$	600	-49,25	-2,43	-51,68
9	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_{3(g)}$	700	-46,98	0,51	-46,47
10	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	400	-14,78	0,11	-14,67
11	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	1000	-49,28	-4,26	-53,54
12	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = 1/2\text{S}_{2(g)} + 2\text{CO}_2$	900	-48,87	0,16	-48,71
13	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	400	-26,89	-0,02	-26,91
14	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	320	29,50	-0,01	19,49
15	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	1000	42,35	-2,13	40,22
16	$\text{CaOH}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	370	26,10	-0,23	25,87
17	$1/2\text{S}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	1000	29,19	2,86	31,87
18	$1/2\text{S}_{2(g)} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	900	48,87	-0,17	48,70
19	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	390	-21,68	-0,87	-22,55
20	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	750	-27,36	-,59	-27,95
21	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	455	42,28	-1,23	41,05
22	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1300	302,64	0,97	303,61
23	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	1000	216,24	-0,70	215,54
24	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	700	24,02	0,53	27,55
25	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400	13,94	-0,12	13,82

Boshlang'ich holatdan oxirgi holatga o'tgandagi ideal gaz entropiyasining o'zgarishini xisoblang. Entropiyaning o'zgarishini holat tartibsizligi va harakat (ilgarilanma va aylanma) tartibsizligi xissalarining yig'indisi tarzida ko'rsating (5-seminar bo'yicha topshiriq).

№	Atomlik	V_1 va V_2	P_1 va P_2	V_2/V_1 va $\lg V_2/V_1$	1 mol uchun HTX	T_2/T_1 va $\lg T_2/T_1$	1 mol uchun IHTX	AHTX	1 mol uchun entropiya o'zgarishi
1	2	35 30	0,7 1,5	0,858 -0,067	-0,306	1,840 0,264	1,812	1,208	2,714
2	2	50 70	0,2 0,3	1,400 0,146	0,668	2,100 0,323	2,220	1,470	4,360
3	3	14 18	1,2 1,8	1,286 0,109	0,498	1,930 0,285	1,955	1,955	4,408
4	2	40 50	0,4 0,6	0,800 -0,098	-0,448	0,534 -0,272	-1,857	-1,244	-3,559
5	2	20 30	0,5 0,2	1,500 0,176	0,805	0,600 -0,222	-1,522	-1,014	-1,731
6	2	56 40	0,2 0,14						-4,162
7	3	35 45	0,3 0,1						-4,551
8	3	30 16	1,0 0,8						-6,328
9	1	30 22	1,2 0,9						-2,413
10	3	12 9	1,2 2,0						0,744
11	2	20 18	1,0 2,0						2,714
12	3	30 40	0,5 1,0						6,412
13	2	50 40	0,5 0,4						-2,885
14	2	18 25	0,9 1,4						4,474
15	3	30 20	0,5 0,3						-6,265
16	2	90	0,6						-3,731

		60	0,5						
17	3	50 60	0,2 0,1						-2,681
18	2	35 50	0,6 0,3						-0,967
19	3	50 40	0,7 1,2						1,436
20	3	20 30	0,7 1,0						5,341
21	3	50 40	0,5 1,0						2,356
22	3	40 30	1,2 0,8						-4,706
23	2	30 18	1,0 2,0						-0,114
24	3	20 25	2,5 1,0						-3,690
25	2	10 14	1,2 1,8						4,351

Jadvalda: HTX-holat tartibsizligining xissasi; IHTX-ilgarilanma harakat tartibsizligining xissasi; AHTX-aylanma harakat tartibsizligining xissasi.

Yuqoridagi xisoblar 1 mol ideal gaz uchun bajarilgan, xuddi shunday xisoblarni ideal gazning berilgan mollar soni uchun ham xisoblanishi mumkin. Namuna uchun birinchi 5 ta misollarning javoblari ham keltirilgan.

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini

Temkin-Shvarsman usulida xisoblash

Quyidagi muvozanat berilgan $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$; $T=900^\circ\text{K}$

Moddalar		ΔH	ΔS	a	b	c'	c
Boshlan- g'ich moddalar	CH_4	-17889	-44,50	-4,17	-14,45	-	-0,267
	H_2O	-(2·57800)	-(2·45,11)	-(2·7,17)	-(2·2,56)	-(2·0,08)	-
Mahsulot- lar	CO_2	-94050	-51,06	10,55	2,16	-2,04	-
	4H_2	4·0	(4·31,21)	(4·6,52)	(4·0,78)	4·0,12	-
Algebraik summa		$\Delta H^\circ =$ 39439	$\Delta S^\circ =$ 31,16	$\Delta a_o =$ 18,12	$\Delta b =$ -14,29	$\Delta c' =$ -1,72	$\Delta c =$ -0,267

Muvozanat konstantasining tenglamasiga quyidagi belgilashlarni kiritamiz
va natijalarni keltiramiz: $F=\Delta G^\circ_{298}/T=1,94$; $A=\Delta N^\circ_{298}/T=43,80$;

$$B=\Delta S^\circ_{298}=31,16; \quad B=\Delta a_o M_o =7,91; \quad G=\Delta b M_1=-2,87;$$

$D=\Delta c' M_2=-0,43$; $E=\Delta c M_{-2}=-0,03$, bu yerda $M_o=0,4361$, $M_1=0,2021$,
 $M_2=0,2521$, $M_{-2}=0,10040$ ma'lumotnomada berilgan (ilovaga qarang).

Shunda (60) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$F = A - (B+V+G+D+E) \text{ yoki } F = \Delta H^\circ/T - (\Delta S + \sum a_i M_i) \quad (61)$$

yoki muvozanat konstantasi uchun quyidagi tenglamani yozishimiz va natijalarni xisoblashimiz mumkin:

$$\lg K_p = -\Delta G^\circ_T / 2,303RT = -F/4,575 = 0,424 \text{ va } K_p = 2,66 \quad (62)$$

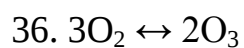
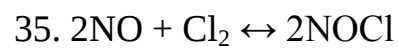
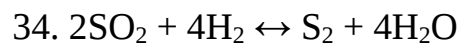
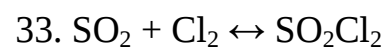
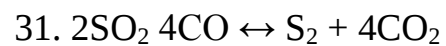
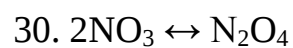
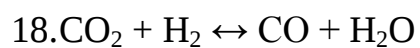
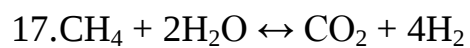
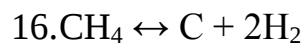
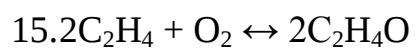
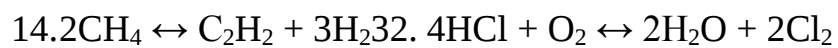
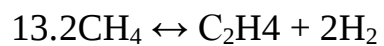
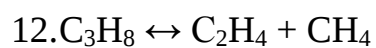
Agar metan uchun issiqlik sig'imini temperaturaga bog'liqligining kubinchi a'zosini e'tiborga olib aniqroq xisoblarni o'tkazsak $K_p=2,78$ ga teng bo'ladi.

**Issiqlik sig'ining temperaturaga bog'liqligi tenglamasidagi
koeffisientlarning algebraik yig'indisini (KAY) xisoblash**

Mahsulotlar	Mol-larson i	a	b×10³	c×10⁶	c'×10⁻⁵
CO₂	1	10,55×1=10,55	2,16×1=2,16	0	-2,04×1=-2,04
H₂	4	6,52×4=26,08	0,78×4=3,12	0	0,12×4=0,48
Boshlang'ichmoddalar					
CH₄	1	-4,17×1=-4,17	-14,45×1=-14,45	-0,267×1=-0,267	0
H₂O	2	-7,17×2 = -14,34	-2,56×2=-5,12	0	-0,08×2=-0,16
KAY		18,12	-14,29×10⁻³	-0,267×10⁻⁶	-1,72×10⁵

**Quyidagi reaksiyalarning muvozanat konstantalarini
xisoblang (7-seminar bo'yicha topshiriqlar)**

- | | |
|--|--|
| 1. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ | 19. $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ |
| 2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ | 20. $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ |
| 3. $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ | 21. $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ |
| 4. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ | 22. $\text{C} + \text{S}_2 \leftrightarrow \text{CS}_2$ |
| 5. $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ | 23. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ |
| 6. $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ | 24. $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ |
| 7. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ | 25. $\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ |
| 8. $\text{CO} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$ | 26. $3\text{C}_2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ |
| 9. $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2$ | 27. $\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$ |
| 10. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ | 28. $2\text{C} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ |
| 11. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 29. $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ |



FIZIK-KIMYOVIYKATTALIKLAR

(А.А.Равдель, А.М. Пономарева «Краткий справочник физико-химических величин», Химия, 1983)

**Gibbs energiyasining standart o'zgarishini Temkin-Shvarsman
usulida xisoblash uchun zarur bo'lgan M_n ning qiymati (92 bet)**

T, K	M_0	$M_1 10^{-3}$	$M_2 10^{-6}$	$M_3 10^{-5}$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,0940	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,1340	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,1730	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,2100	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,2460	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,2800	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,3140	1,0683	1,1738	0,44505
2800	1,3460	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,4080	1,2166	1,4585	0,4562

**Ayrim moddalarning ideal gaz holatidagi Gibbs energiyasining
funksiyasi (keltirilgan Gibbs energiyasi), entalpiyaning ortishi
va standart (T=0 Kda) xosil bo'lish issiqligi (102-bet)**

Modda	$F_t = -(G^0_T - H^0_o)/T,$ J/Kmol				$H^0_T - H^0_o,$ kJ/mol			$\Delta H^0_{f,o},$ J/mol	
	298	600	900	1000	298	600	900	1000	
Oddiy moddalar									
C(grafit)	2,20	6,24	10,34	11,64	1,05	5,03	10,70	12,83	0
H ₂	102,17	122,19	133,8	136,96	8,47	17,30	26,16	29,16	0
O ₂	175,92	196,46	208,7	212,08	8,68	17,92	27,94	31,39	0
Noorganik moddalar									
CO	168,47	188,88	200,9	204,08	8,67	17,61	27,10	30,35	-113,
CO ₂	182,26	206,02	222,0	226,41	9,37	22,27	37,30	42,76	-393,
COSl ₂	240,40	274,45	297,8	304,40	12,87	32,65	55,00	62,55	-217,
HCl	157,81	178,14	190,0	193,11	8,64	17,47	26,56	29,69	-92,1
H ₂ O	155,50	178,93	192,9	196,74	9,91	20,41	31,90	35,95	-238,
Organik moddalar									
CN ₄	152,60	177,46	194,5	199,31	10,03	23,25	41,45	48,52	-66,8
C ₂ H ₂	167,23	193,77	212,35	217,56	10,01	25,66	44,03	50,59	227,3
C ₃ H ₈	220,58	263,36	299,02	309,98	14,69	45,78	90,42	107,4	-81,5
C ₆ H ₆	221,43	266,56	310,57	320,41	14,23	51,43	105,69	126,2	100,4
Toluol	260,18	317,07	368,59	384,69	18,02	64,59	132,70	158,6	73,21
Geksan	295,39	376,86	444,94	465,76	27,71	87,50	172,27	204,98	-129,
Geptan	320,94	414,95	493,71	517,83	31,86	101,19	199,30	236,54	-144,
Aseton	240,30	285,42	320,87	331,54	16,27	46,39	88,49	104,47	-200,

Oddiy moddalar, birikmalar va ionlarning suvli va suyuq

ammiakdagi eritmalarining termodinamik xossalari (72-bet)

Modda	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ kJ/mol	S°_{298} J/molK	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$ kJ/mol	$C_{p,298}$ J/molK	$C^{\circ}_p=f(T)$ tenglamaning koef.			Temp. inter- vali
					a	b 10 ³	c'10 ⁻⁵	
Oddiy moddalar								
Ag (kr.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273-1234
Al (kr.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	-	273-932
Au (kr.)	0	47,40	0	25,36	23,68	5,19	-	298-1336
Br (g)	111,88	174,90	82,44	20,79	19,98	1,34	0,36	298-1000
					18,,33	3,88	0,84	1000- 2500
							(c10 ⁶)	
Br ⁻ (g)	-218,87	163,39	-238,67	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
Br ₂ (j)	0	152,21	0	75,69	75,69	-	-	298-332
Br ₂ (g)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298-1600
H(g)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H ⁺ (g)	1536,21	108,84	1517,0	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H ⁻ (g)	139,03	108,85	132,26	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H ₂ (g)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298-3000
O (g)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298-3000
O ⁺ (g)	1568,78	154,85	1546,96	20,79	20,79	-	-	298-2500
O ⁻ (g)	101,43	157,69	91,20	21,67	20,84	-0,02	0,75	298-3000
O ₂ (g)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000
O ₃ (g)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298-1500

P(oq)	0	41,09	0	23,82	23,82	-	-	273-317
P _{suyuq}	$\Delta H_{31}^{\text{suyuql}}$ 7,3 = 0,66	-	-	-	26,33	-	-	317-550
P _{qizil}	-17,45	22,80	-12,00	21,39	16,95	14,89	-	298-870
P ₂ (g)	143,85	217,94	103,37	32,05	36,16	0,85	-4,31	298-2000
S _{monokl}	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	-	-	368-392
S _{romb}	0	31,92	0	22,68	22,68	-	-	273-368
S(g)	278,81	167,75	238,31	23,67	-	-	-	-
S ₂ (g)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298-2000
Noorganik birikmalar								
AgBr _{kr}	-100,42	197,11	-97,02	52,30	33,18	64,43	-	298-700
AgCl _{kr}	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,30	298-725
Ag ₂ SO ₄ (kr)	-715,88	200,00	-618,36	131,38	96,65	116,73	-	298-597
Al ₂ O ₃ (korund)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04	114,55	12,89	-34,31	298-1800
CO(g)	-110,53	197,55	137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298-2500
CO ₂ (g)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
COCl ₂ (g)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
CS ₂ (suyuq)	88,70	151,04	64,41	75,65	-	-	-	-
CS ₂ (g)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298-1800
HNO ₃ (s)	173,00	156,16	-79,90	109,87	-	-	-	-
HNO ₃ (g)	-133,91	266,78	-73,78	54,12	-	-	-	-
H ₂ O(kr)	-291,85	39,33	-	-	4,41	109,50	46,47 (c10 ⁶)	100-273
H ₂ O(s)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273-380
H ₂ O(g)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298-2500
H ₂ O ₂ (s)	187,86	109,60	120,52	89,33	53,60	117,15	-	298-450
H ₂ O ₂ (g)	135,88	234,41	-105,74	42,39	52,30	11,88	-11,88	298-1500

SO _{2(g)}	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298-2000
SO ₂ Cl _{2(s)}	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	-	-	219-342
SO ₂ Cl _{2(g)}	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23	298-1000
SO _{3(g)}	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298-1300
SiO _{2kvarsα}	910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298-846
SiO _{2kvarsβ}	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{846}$ = 0,63	-	-	-	60,29	8,12	-	846-2000
SiO ₂ (tridimit-α)	-909,06	43,51	-855,29	44,60	13,68	103,76	-	298-390
SiO ₂ (tridimit-β)	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{390}$ = 0,29	-	-	-	57,07	11,05	-	390-2000
SiO ₂ kristobalita	-909,48	42,68	-855,46	44,18	17,91	88,12	-	298-515
SiO ₂ kristobalit-β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{515}$ = 1,30	-	-	-	60,25	8,54	-	515-2000
SiO _{2stekl}	-903,49	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	-14,44	298-2000
TiO _{2rutil}	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96	298-2140
TiO _{2anataz}	-933,03	49,92	-877,65	55,21	75,04	0,00	-17,63	298-2000
					Koef.ur. C°_p=f(T)			
					a	b10³	c10⁶	
Organik birikmalar								
CH _{4(g)} metan	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298-1500
C ₂ H _{2(g)} asetilen	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298-1000
C ₂ H _{4(g)} etilen	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	- 37,90	298-1500
C ₂ H _{6(g)} etan	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298-1500

$C_3H_{8(g)}$ propan	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72 270,75 -94,48	298-1500
$C_4H_{6(g)}$ butadien	162,21	293,01	198,44	80,12	17,74 234,43 -84,73	298-1000
C_5H_{12} pentan	-146,44	348,95	-8,44	120,21	6,90 425,93 - 154,39	298-1000
$C_6H_{6(s)}$ benzol	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50 255,01 -	281-353
$C_6H_{6(g)}$ benzol	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09 400,1 2 - 169,87	298-1000
$C_6H_{12(s)}$ siklogeksan	-156,23	204,35	26,60	156,48	- - -	-
$C_6H_{12(g)}$ siklogeksan	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71 598,77 - 230,00	298-1000
$C_6H_{14(s)}$ geksan	-198,82	296,02	-4,41	194,93	- - -	-
$C_6H_{14(g)}$ geksan	-167,19	388,40	-0,32	143,09	8,66 505,85 - 184,43	298-1000
$C_7H_{8(s)}$ toluol	12,01	220,96	113,77	156,06	59,62 326,98 -	281-382
$C_7H_{8(g)}$ toluol	50,00	320,66	12,03	103,64	-21,59 476,85 - 190,33	298-1000
$CH_2O(g)$ formaldehid	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82 58,38 -15,61	298-1500
$C_2H_6O_{(s)e}$ tanol	-276,98	160,67	-174,15	111,96	- - -	-
$CCl_4(s)$ tetraxlormetan	-132,84	216,19	-62,66	131,70	- - -	-
$CHCl_3(g)$	-132,21	202,92	-71,85	116,30	- - -	-

xlороform						
$C_3H_3N_{(g)a}$ krilonitril	184,93	273,93	195,31	63,76	20,46 164,50 - 64,14	298-1000
$CH_4S_{(g)me}$ tantiol	-22,97	255,06	-9,96	50,25	21,00 108,66 - 35,56	298-1000