

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI  
OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

ANDIJON DAVLAT UNIVERSITETI

Kimyo kafedrasi

**“FIZIKAVIY KIMYO”**

fanidan

**MA`RUZALAR MATNI**

**Bilim sohasi: - 100000 -Gumanitar soha**

**Ta'lim sohasi: - 140000 - Tabiiy fanlar**

**Ta'lim yo'nalishi: 5140500 – Kimyo**

**Andijon – 2018**

## КИРИШ

Физикавий кимё иккита асосий табиий фан – физика ва кимё асосида вужудга келган бўлиб, кимёвий жараёнларнинг ва кимёвий ҳодисаларнинг бориши қонуниятларини физиканинг асосий (фундаментал) назарий ва экспериментал методлари асосида тушунтириб берадиган, ҳамда кимёвий жараёнларни математик жиҳатдан миқдорий тавсифлаб берадиган фандир. Кимёвий жараёнлар борадиган ҳар қандай система физикавий кимёнинг ўрганадиган объекти ҳисобланади. Ушбу фан кимёвий жараёнлар бораётган системалардаги кимёвий ҳодисаларни физикавий ҳодисаларга ўтишини, масалан кимёвий реакция энергиясини иссиқлик, механик ва бошқа энергия турларига айланишини ўрганади. Демак, физикавий кимё кимёвий жараёнларни физикавий ҳодисаларга боғлиқ равишда ўрганади.

Физикавий кимёнинг асосий вазифаларига кимёвий жараёнларнинг йўналишини, тезлигини белгиловчи асосий қонуниятларни талқин қилиш, жараёнларга ташқи омилларнинг таъсирини, қўшимча моддаларнинг таъсирини ва бошқаларнинг таъсирини, ҳамда керакли маҳсулотлар унумига ижобий таъсир шарт – шароитларни ўрганиш киради. Хозирги пайтда физикавий кимёда моддаларнинг тузилиши ва уларнинг реакцион қобилити ўртасидаги боғлиқни ўрганиш муҳим вазифалардан биридир. Бу айниқса биологик фаол моддалар кимёсида катта аҳамият касб этмоқда. Физикавий кимё методлари кимёнинг барча соҳаларида кенг қўлланилмоқда. Замонавий физикавий кимё кимёвий технологиянинг асосий назарий асоси ҳамдир.

Физикавий кимё фани олдида қўйилган асосий вазифаларни ҳал қилишда физиканинг иккита назарий методи – термодинамик ва молекуляр кинетик назария методлари кенг қўлланиб келинади. Биринчи метод термодинамиканинг учта асосий постулати (қонуни) га асосан кимёвий ва фазавий мувозанатларнинг йўналувчанлиги муаммоларини ўрганишда қўлланилади. Термодинамик методда молекулаларнинг тузилиши ҳисобга олинмайди, балки системанинг умумий хоссалари ўрганилади. Иккинчи метод ёрдамида эса кўплаб заррачалардан ташкил топган системаларнинг хоссаларини аниқланади. Бу метод молекулаларнинг тузилишини билишни тақозо этади. Бироқ баъзи ҳолатларда натижаларни тахмин қилиш ва соддалаштиришга тўғри келади. Шундай қилиб мазкур икки метод бир – бирини тўлдирувчи методлар ҳисобланади.

Барча кимёвий заррачалар, атомлар, молекулалар, ионлар ва бошқалар квантмеханик системалар ҳисоблангани боис, замонавий

физикавий кимёда эса назарий физиканинг соҳаларидан бири бўлган квант механика ютуқларидан кенг фойдаланилмоқда. Шунинг учун заррачаларнинг тузилиши ва хоссаларини ўрганиш, элементар ўзгаришларни таҳлил қилиш, жараёнларни атом-молекуляр даражада тушунтириб бериш квантмеханик тушунчаларсиз мумкин эмас. Физикавий кимёда физикавий тадқиқот методлари кенг қўлланилади.

Физикавий кимё фани қуйидаги бўлимлардан иборат:

1. Модда тузилиши.
2. Термокимё.
3. Фазавий мувозанат.
4. Эритмалар.
5. Электрокимё.
6. Сирт ҳодисалари кимёси.
7. Кимёвий кинетика ва катализ.

Модда тузилиши бўлими ҳозирги пайтда алоҳида фан сифатида ўтилаётганлиги учун бу бўлимга тўхталмаймиз. Шунингдек, сирт ҳодисалари кимёси коллоид кимё курси доирасида ўтилиши боис бу бўлим ҳам мазкур қўлланмага киритилмади.

## ГАЗ ҚОНУНЛАРИ

Ташқи омилларга боғлиқ равишда моддалар қаттиқ, суюқ, газсимон ёки плазма ҳолатида бўлиши мумкин.

Газ жуда сийрак бўлганда молекулалар орасидаги масофа нисбатан катта, молекулаларо тортишув кучлари эътиборга олмаса ҳам бўладиган даражада жуда кичик бўлади. Бунда молекулаларнинг ҳажми газнинг умумий ҳажмининг жуда оз қисмини ташкил этади. Газларнинг бундай ўта сийрак ҳолати **идеал ҳолат** дейилади. Идеал газлар газ қонунларига бўйсунди.

Берилган массали идеал газнинг физикавий ҳолати учта параметр (катталиқ) билан аниқланади, яъни температура ( $T$ ), босим ( $p$ ) ва ҳажм ( $V$ ). Бу параметрлар ўзаро функционал боғланган. Ушбу боғлиқлик Бойл-Мариотт, Гей-Люссак (ва Шарл) ва Авагадро қонунларидан келиб чиқади. Бойл-Мариотт қонунига мувофиқ берилган миқдордаги газнинг доимий температурадаги ҳажми босимга тескари пропорционал:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \text{ ёки } p_1 V_1 = p_2 V_2 = K \quad (1)$$

$K$  – доимий катталиқ.

Демак, доимий температурада берилган миқдордаги газнинг ҳажмини босимга кўпайтмаси доимий катталиқдир.

Берилган миқдордаги газ ҳажмининг босимга боғлиқлигини график ифодаси *идеал газ изотермалари* дейилади.

Маълумки, газ қиздирилганда ҳажми кенгайиб зичлиги камаяди. Франциялик олимлар Ж.Л.Гей-Люссак ва Ж.Шарл газ намунаси ҳажмига температуранинг таъсирини ўргандилар. Ўрганишлар натижасида доимий босимда берилган миқдордаги газнинг ҳажмини температурага боғлиқлигини кўрсатувчи қонунни таърифладилар. Агар газ доимий босимда қиздирилса, температура ҳар бир градусга орттирилганда унинг ҳажми дастлабки ҳажм ( $V_0$ ) дан  $1/273,15$  марта ортади. Одатда  $273,15$  яхлитланиб  $273$  кўринишида олинади.

$$V_t = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) = \frac{V_0 T}{273} \quad (2)$$

Берилган массали газ учун  $V_0/273$ -доимий катталиқдир. Шунинг учун 2 тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} = K \quad (3), \text{ яъни,}$$

***берилган массали газнинг ҳажми температурага тўғри пропорционал.***

Доимий ҳажмда газнинг температураси  $1$  градусга орттирилса унинг босими  $1/273$  марта ортади.

$$p_t = p_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) = \frac{p_0 T}{273} \quad (3)$$

Ушбу ифода кўпроқ *Шарл қонуни* ( $1802$  й.) номи билан юритилади. Гей-Люссак ва Шарл қонунини қуйидагича таърифлаш мумкин:

***Доимий босимда берилган массали газнинг температураси  $1$  градусга ўзгартирилса унинг ҳажми  $1/273$  га ўзгаради, ёки доимий ҳажмда берилган массали газнинг температураси  $1$  градусга ўзгартирилса унинг босими  $1/273$  га ўзгаради.***

Доимий ҳажмда газнинг босими абсолют температурага пропорционал:

$$p = KT, \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = K \quad (4)$$

(2) тенглама график кўринишида ифодаланиши ҳам мумкин. Доимий босимда берилган миқдордаги газ ҳажмининг температурага боғлиқлигини график ифодаси *идеал газ изобаралари* дейилади.

1811 йилда А.Авогадро қуйидаги қонунни кашф қилди: *бир хил босим ва бир хил температурада бир хил ҳажмдаги газлар бир хил миқдордаги заррачалардан иборат бўлади.*

0 °С да ва 101,325 кПа босимда (нормал шароитда) 1 мол газнинг ҳажми ўртача 22,415 л ни ташкил қилади. 1 мол моддадаги молекулалар сони Авогадро доимийси деб юритилади. Авогадро доимийсининг қиймати  $6,02 \cdot 10^{23}$  га тенг.

Авогадро доимийсидан фойдаланиб атомлар ва молекулаларнинг массасини, ҳамда уларнинг ўлчамларини аниқлаш мумкин.

Юқоридаги учта газ қонунини бирлаштириб босим, ҳажм ва температурани ўзрао боғловчи ифодани – *ҳолат тенгламасини* келтириб чиқариш мумкин.

Берилган массали  $V_0$  ҳажмдаги газ 0 °С да ва  $p_0$  босим шароитида турган бўлсин. Ушбу  $T_0$  температурада газнинг ҳажми  $V_0$  га, босими эса  $p_0$  га тенг бўлади. Газ икки босқичда иккинчи ҳолатга ўтказилади. Дастлаб босимни доимий температура ( $T_0$ ) да  $p_0$  дан  $p_1$  гача ўзгартирамиз. Бунда ҳажм  $V_0$  дан  $V_1$  га ўзгаради ва Бойл-Мариотт қонунига мувофиқ  $p_0V_0 = p_1V_1$ . Кейин доимий босимда газнинг температурасини  $T_0$  дан  $T_1$  га ўзгартирсак, газнинг ҳажми  $V_1$  дан  $V_t$  ўтади. Гей-Люссак қонунинга мувофиқ  $V_1/T_0 = V_t/T_1$ . Иккала

тенгликни бир-бирига қўшсак,  $\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{p_1V_1}{T_1}$ .  $pV/T = r$  бўлганлиги учун

$$pV = rT \quad (5).$$

$r$ -газнинг табиати ва миқдоридан келиб чиқадиган доимий катталиқ.

(5) тенглама 1834 йилда Б.Клапейрон томонидан келтириб чиқарилган.

Д.Менделеев тенгламадаги  $r$  ни 1 мол газ учун  $R$  доимийси билан алмаштирди:

$$r = nR, \quad pV = nRT \quad (6)$$

Тенгламадаги  $n$ -газнинг мол миқдори.

(6) тенглама идеал газнинг *ҳолат тенгламаси* ёки **Клапейрон-Менделеев тенгламаси** дейилади.

Тенгламадаги  $R$  доимий катталиқ универсал газ доимийси деб юритилади. Ушбу коэффициент газнинг табиати ва миқдорига боғлиқ эмас. У босим ва ҳажм ўлчамларига эга:

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{p_0V_0}{T_0} \quad (7).$$

СИ системаси бўйича:

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,415 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,314 \text{ (Ж / моль} \cdot \text{К)}$$

Доимий босимда температуранинг ортиши билан газ ҳажмини ортиши ҳисобга олинса, универсал газ доимийсининг физик маъноси аён бўлади. Демак, берилган шароитда температура ва ҳажмнинг қийматлари ўзгаради холос.

Ҳажмнинг ўзгаришини  $\Delta V$  билан ва температуранинг ўзгаришини  $\Delta T$  билан белгиласак, (6) тенглама қуйидагича кўриниш олади:

$$p(V + \Delta V) = R(T + \Delta T) \Rightarrow pV + p\Delta V = RT + R\Delta T \quad (8)$$

$pV = RT$  бўлганлиги учун  $p\Delta V = R\Delta T$ , бундан

$$R = \frac{p\Delta V}{\Delta T} \quad (9)$$

Газ босимининг ҳажм ўзгаришига кўпайтмаси бажарилган иш ( $W$ ) ҳисобланади, яъни  $p\Delta V = W$ . Шунинг учун  $R = W/\Delta T$ . Агар  $\Delta T=1$  бўлса,  $R=W$  келиб чиқади. Демак, универсал газ доимийси температура бир градусга оширилганда 1 мол газнинг ташқи босимга қарши бажарган ишига тенг.

Идеал газнинг ҳолат тенгламаси газнинг молекуляр массасини аниқлаш ва газнинг ҳажмини нормал шароитга келтириш учун қўлланилади. Бунинг учун тенгламадаги  $n$  қуйидагича ўзгартирилади:  $n=m/M$ .  $m$  - газ намунасининг массаси,  $M$  – газнинг молекуляр массаси.

У ҳолда ҳолат тенгламасини

$$pV = \frac{mRT}{M} \text{ ёки } M = \frac{mRT}{pV} \quad (10) \text{ кўринишида ёзиш мумкин.}$$

(10) тенглама бўйича газ ҳолатига ўтказилганда диссоцияланмайдиган моддаларнинг молекуляр массаларини ҳисоблаб топиш мумкин.

Берилган газнинг ҳажмини нормал шароитга ўтказиш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$\frac{p_0 V_0}{273} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \Rightarrow V_0 = \frac{p_1 V_1 \cdot 273}{T_1 p_0} \quad (11)$$

Идеал газнинг ҳолат тенгламаси алоҳида газлар учунгина эмас, балки газлар аралашмаси учун ҳам қўлланилиши мумкин, агар улар ўзаро таъсирлашмаса. Дальтон қонунига мувофиқ, муайян ҳажмдаги газлар аралашмасининг умумий босими аралашмадаги барча газларнинг парциал босимлари йиғиндисига тенг:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 \dots p_i = \sum p_i \quad (12)$$

$p$  – умумий босим,  $p_1, p_2, p_3 \dots, p_i$  – компонентларнинг парциал босимлари.

Агар газлар аралашмаси  $n_1, n_2, n_3 \dots n_i$  мол ҳар хил газлардан иборат бўлса, уларнинг умумий моллари сони  $n_1 + n_2 + n_3 \dots, n_i$  бўлади. Агар  $T$

температурада аралашманинг умумий ҳажми  $V$  бўлса,  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_i$  – парциал босимлар учун қуйидаги ифодаларни ёзиш мумкин:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, p_3 = \frac{n_3 RT}{V}, \dots, p_i = \frac{n_i RT}{V}. \quad (13)$$

Ушбу ифода (12) тенгламага татбиқ қилинса,

$$p = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V} \quad (14)$$

(13) ифодадаги тенгламалардан бири (14) ифодага бўлинса, газлардан бирининг парциал босимини газлар аралашмасининг умумий босимига нисбатини топиш мумкин:

$$p_i = \frac{n_i}{n} p, \text{ ёки } p_i = N_i p \quad (15)$$

$N_i$  – берилган компонентнинг аралашмадаги моляр улуши.

## ГАЗЛАРНИНГ КИНЕТИК НАЗАРИЯСИ

Газларнинг кўплаб хоссалари газлар молекулаларининг табиати ҳақидаги содда назария асосида тушунтирилиши мумкин. Ушбу назария молекуляр-кинетик назария дейилиб, фанга 19-асрнинг иккинчи ярмида фанга киритилган (Максвелл, Болцман ва бошқалар). Назария қуйидаги учта тахминдан иборат:

1. Ҳар қандай газ хусусий ўлчамларига нисбатан бир-биридан жуда узоқ масофада жойлашган молекулалардан иборат.
2. Молекулаларнинг реал шакли ва ўлчамларини ҳисобга олмаса ҳам бўлади ва уларни майда шарча (математик нуқта) деб тасаввур қилиш мумкин.
3. Газ молекулалари доимий тартибсиз ҳаракатда бўлади.
4. Улар ўзаро ва идиш деворлари билан тўқнашганда умумий кинетик энергиялари ўзгармайди.

Молекулалар ўзаро тўқнашганда уларнинг ҳаракат йўналиши ва тезлиги ўзгаради. Шунинг учун амалда айни вақтда ҳар хил тезлик билан ҳаракатланаётган молекулалар бўлади. Молекулалар сони жуда кўп бўлганлиги боис, уларнинг тезлигини қандайдир ўртача қиймат билан ифодалаш мумкин. Берилган температурада молекулаларнинг ўртача тезлиги доимий катталиқ ҳисобланади.

Ҳисоблаш амалларида одатда ўртача квадратик тезликдан фойдаланилади, чунки молекулаларнинг тезлик квадратлари, ҳаракатланиш йўналишидан қатъий назар, доим бир ишорали бўлади.

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{N}} \quad (1)$$

Газларнинг кинетик назарияси босим ва ҳажми молекулаларнинг ўртача квадратик тезлиги билан боғлаш имкониятини беради. Ҳар бир заррача учта йўналишда ҳаракатланиши мумкин, яъни  $x$ ,  $y$  ва  $z$ . Фараз қиламизки,  $1 \text{ см}^3$  ҳажмда  $\bar{u}$  ўртача квадратик тезлик билан ҳаракатланаётган  $m$  массали  $N$  та молекула бўлсин. Маълумки, газнинг идиш деворига бўлган босими ушбу деворнинг  $1 \text{ см}^2$  юзасига 1 секунд давомида берилган молекулаларнинг зарбалари сони билан ўлчанади.

Молекула идиш деворига урилганда  $m\bar{u}$  миқдорда куч билан таъсир кўрсатади ва шунча миқдорда, лекин акс таъсир натижасида қарама-қарши ишорали ҳаракат кучини идиш деворидан олади. Демак, умумий ҳаракат миқдори ўзгариши  $m\bar{u} - (-m\bar{u}) = 2m\bar{u}$  бўлади. Ньютоннинг 2-қонунига мувофиқ, зарба вақтидаги ҳаракат миқдорининг ўзгариши ушбу зарбанинг кучини белгилайди. Агар 1 секунд давомидаги зарбалар миқдорини  $n$  билан белгиласак,  $p = n \cdot 2m\bar{u}$  келиб чиқади.

Молекулаларнинг ҳаракати тартибсиз бўлганлиги учун уларнинг ҳаракат йўналишларини бирортаси ҳам асосий бўлмайди. Шунинг учун  $1 \text{ см}^3$  ҳажмдаги молекулалардан кубнинг олтига ёнининг ҳар бири томонга ҳар бир ҳаракат моментида  $N/6$  та молекула ҳаракатланади. Молекулаларнинг тезлиги  $\bar{u} \text{ см/сек}$  га тенг бўлганлиги учун, 1 секунд давомида  $1 \text{ см}^2$  юзага  $1/6N\bar{u}$  та зарба тўғри келади. Ҳар бир молекуладан 1 секунд давомида кубнинг ҳар бир томонига тўғри келадиган ҳаракат миқдорининг ортиб бориши  $1/6N\bar{u}2m\bar{u}$  га тенг бўлади. Бу идиш деворига бериладиган босим  $p$  нинг ўзидир.

$$p = \frac{1}{6} N\bar{u} \cdot 2m\bar{u} \quad (2)$$

1 мол газ учун

$$NV = N_A \quad N = N_A / V$$

Бундан

$$p = \frac{1}{3} \frac{N_A}{V} m\bar{u}^2 \quad \text{ёки} \quad pV = \frac{1}{3} N_A m\bar{u}^2 \quad (3)$$

(3) тенглама кинетик назариянинг асосий тенгламаси ҳисобланади.

$N_A m$  моляр масса  $M$  га тенг бўлганлиги учун,



$$pV = \frac{1}{3} M \bar{u}^2 = RT \quad (4)$$

(4) тенглама ёрдамида газ молекуласининг ўртача кинетик энергиясини, молекулаларнинг ўртача тезлигини ҳисоблаб топиш мумкин.

**Мисол.** Қуруқ музнинг, яъни кристалл ҳолатдаги карбонат ангидриднинг зичлиги  $1,56 \text{ г/см}^3$  га тенг. Унинг молекуляр ҳажмини ва 1 та молекуласининг ҳажмини топинг.

*Ечиш.* Карбонат ангидриднинг молекуляр массаси 44 га, демак, 1 моль қуруқ музнинг массаси ҳам 44 га тенг. 1 моль модданинг ҳажмини топиш учун унинг молекуляр массасини зичлигига бўламиз:

$$V = \frac{44}{1,56} = 28,2 \text{ см}^3$$

Ушбу ҳажми Авогадро доимийсига бўлсак битта молекуланинг ҳажми келиб чиқади:

$$V = \frac{28,2}{6,022 \cdot 10^{23}} = 4,68 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 / \text{молекула}$$

$1 \text{ см} = 10^7 \text{ нм}$  бўлганлиги учун қаттақ ҳолатдаги битта  $\text{CO}_2$  молекуласининг ҳажми  $4,68 \text{ нм}^3$  бўлади.

**Мисол.** Нормал шароитда газсимон карбонат ангидриднинг зичлиги  $1,977 \text{ г/л}$  га тенг. Газнинг моляр ҳажмини ва битта молекуланинг ҳажмини топинг.

*Ечиш.* 1 моль карбонат ангидрид нормал шароитдаги ҳажмини топамиз:

$$V = \frac{44}{1,977} = 22,26 \text{ л} = 22260 \text{ см}^3$$

1 молекула карбонат ангидриднинг ҳажми

$$V = \frac{22260}{6,022 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{10^{23} \text{ нм}^3}{1 \text{ см}^3} = 3690 \text{ нм}^3 / \text{молекула}$$

Демак, газсимон карбонат ангидриднинг моляр ҳажми қуруқ музнинг моляр ҳажмидан 790 марта катта экан.

**Газ молекуласининг кинетик энергияси.** Агар (3) тенгламадаги  $\frac{1}{3} N_A \bar{m} \bar{u}^2$

ифодани 2 га кўпайтирсак ва бўлсак  $\frac{2}{3} N_A \frac{\bar{m} \bar{u}^2}{2} = RT$  (5) келиб чиқади. Бу ерда

$\frac{\bar{m} \bar{u}^2}{2}$  газ молекуласининг ўртача кинетик энергиясидир. Уни  $\bar{\epsilon}$  билан

белгиласак,  $\frac{2}{3} N_A \bar{\varepsilon} = RT$  (6) ҳосил бўлади. Бундан  $\bar{\varepsilon} = \frac{3RT}{2N_A}$  (7), ёки  $R/N_A$  ни  $k$  га алмаштирсак, у ҳолда (7) тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{3} kT \quad (8)$$

(8) тенгламадаги  $k$  **Больцман доимийси** дейилади. Унинг қиймати:

$$k = R/N_A = 8,314/6,02 \cdot 10^{23} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ (ж/град)}.$$

(8) тенглама газ молекуласининг кинетик энергияси абсолют температурага боғлиқлигини, газнинг табиати, ўлчамлари ёки молекуляр массасига боғлиқ эмаслигини кўрсатади. (5) тенгламадан температуранинг қиймати қуйидагича аниқланади:

$$T = \frac{2}{3} \frac{N}{R} \cdot \frac{1}{2} m u^2 = \frac{M u^2}{3R} \quad (9)$$

Хулоса қилиб айтганда, температура молекулалар ҳаракати интенсивлигининг ўлчови ҳисобланади. Газни қиздириб унинг температураси оширилганда амалда газ молекулаларининг ҳаракат тезлиги ортади. Газ совутилганда эса, аксинча молекулалар ҳаракат тезлиги камаяди. Молекулаларнинг ҳаракати нафақат уларнинг бир нуқтадан иккинчисига илгарланма ҳаракати натижасидагина эмас, балки айланма, ҳамда тебранма ҳаракати содир бўлади.

Молекуляр-кинетик назарияга кўра, абсолют (мутлак) нол температура молекулаларнинг кинетик энергияси нолга тенг бўлган температура

сифатида қаралади. Ўзгармас температурада  $\bar{\varepsilon}$  нинг қиймати ҳам доимий бўлади. Демак, берилган температурада барча газларнинг алоҳида молекулаларини ўртача кинетик энергиялари ўзаро тенг.  $N_A$  молекуладан

иборат газнинг кинетик энергияси  $N_A \bar{\varepsilon} = E$  га тенг. (6) тенгламадан келиб

чиқиб,  $E = \frac{3}{2} RT$  (10) ҳосил бўлади.

Агар бир хил босим ва температурада тенг ҳажмда икки хил газ олинса,

$$\frac{1}{3} N m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} N m_2 u_2^2 \quad m_1 u_1^2 = m_2 u_2^2 \quad \text{ёки} \quad \text{Бундан,}$$

$$\frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{m_2}{m_1} \quad \text{ва} \quad \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad \text{келиб чиқади.}$$

Демак, иккита газнинг ҳаракат тезликлари нисбати уларнинг массалари нисбатининг квадрат илдизига тескари пропорционал.

(3) тенгламадан келиб чикиб доимий температурада;  $T_1$  учун

$$\frac{1}{3} N m \bar{u}_1^{-2} = RT_1 \quad \text{ва } T_2 \text{ учун}$$

$$\frac{1}{3} N m \bar{u}_2^{-2} = RT_2$$

Биринчи ифода иккинчисига бўлинса

$$\frac{\bar{u}_1^{-2}}{\bar{u}_2^{-2}} = \frac{T_1}{T_2} \quad \bar{u}_1 = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad (11)$$

Демак, газ молекулаларининг ўртача ҳаракат тезлиги унинг абсолют температурасидан олинган квадрат илдизга тўғри пропорционал.

(4) тенгламадан

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (12) \text{ келиб чиқади.}$$

Ушбу ифода ёрдамида ҳар хил газларни турли температуралардаги ўртача квадрат тезликларини ҳисоблаб топиш мумкин. Агар тезлик *см/сек* да ифодаланса универсал газ доимийси *эрг/моль·К* ифодаланиши керак. Мисол учун 0 °С да водород молекулаларининг тезлиги

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 273}{2}} = 1845 \text{ (м / сек)}$$

(12) тенглама нормал шароит учун қуйидагича ифодаланади:

1 Ж = 1 кг · м<sup>2</sup> · с<sup>-2</sup> бўлганлиги учун  $3RT/M$  нисбат

$$\frac{(\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})}{\text{кг} \cdot \text{мол}^{-1}} = \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$$

ўлчамга эга бўлиши керак. Бундан ўртача

квадратик тезлик:

$$\bar{u} = \frac{2610}{M^{1/2}} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \quad (13) \text{ га тенг бўлади.}$$

**Мисол.** Нормал шароитда Н<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ва НВг молекулаларининг ўртача квадратик тезликларини ҳисобланг.

*Ечили.* (13) тенгламадан фойдаланиб водород учун ўртача квадратик 1840 м/сек, азот учун 493 м/сек, кислород учун 461 м/сек ва водород бромид учун 290 м/сек эканини топамиз.

Таъкидлаш лозимки, молекулалар қанчалик оғир бўлса, бир хил температурада улар шунчалик секин ҳаракат қилади. Катта молекуляр массали молекулалар бир хил кинетик энергияга эга бўлишлари учун кичик молекуляр массали молекулаларга қараганда пастроқ тезлик билан

ҳаракатланиши керак. Айнан молекулаларнинг кинетик энергияси газнинг температураси билан бевосита боғлиқ.

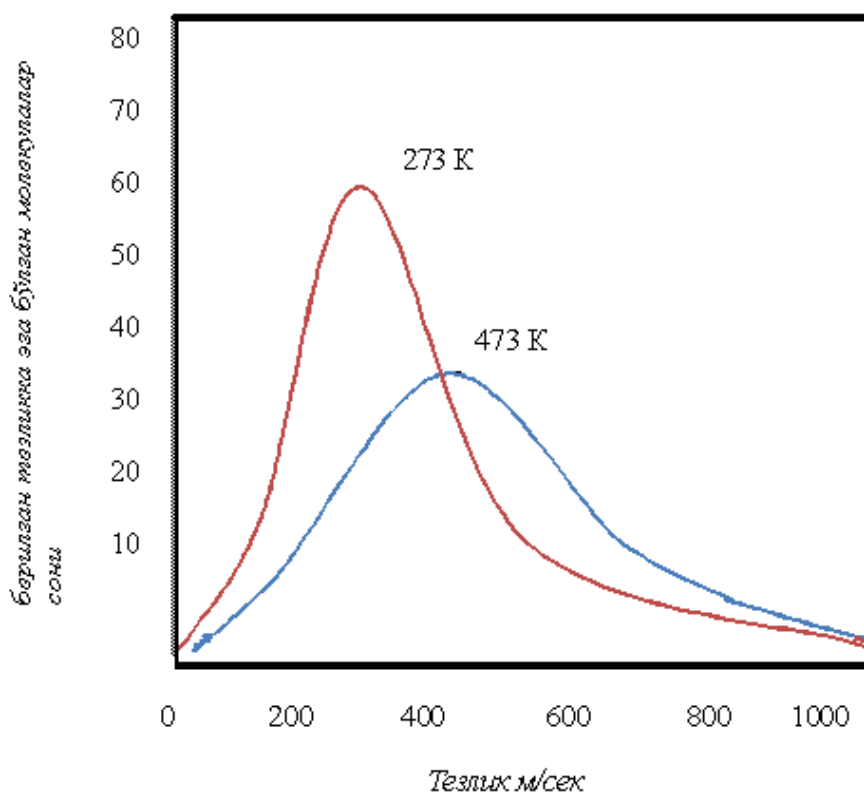
Нормал шароитда молекулаларнинг ўртача квадрат тезликларини ҳисоблаб топиш мумкин бўлсада, газнинг барча молекулалари бир хил тезликда ҳаракатланади деб бўлмайди. Молекулаларнинг тартибсиз ҳаракати туфайли айни вақтда ҳар бир молекуланинг тезлигини аниқлаб бўлмайди, бироқ эҳтимоллар назариясини татбиқ қилган ҳолда молекулаларни тезликлари бўйича тақсимланишини, яъни берилган шароитларда молекулаларнинг умумий сонидан қанчаси ўртача тезликка эга бўлишини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

1860 йилда Д.Максвелл ҳисоб-китоблар натижасида *тезликлар бўйича тақсимланиш қонунини* кашф қилди: **ҳамма молекулалар ҳам бир тезликда ҳаракатланмайди, температура ортиши билан юқори тезликка эга бўлган молекулалар сони ортади.**

Қуйидаги жадвалда кислород молекулаларининг тезликлари бўйича тақсимланишини ҳисоблаш натижалари келтирилган.

Тезлик оралиғи <i>м/сек</i>	Берилган тезликка эга бўлган молекулалар улуши %	Тезлик оралиғи <i>м/сек</i>	Берилган тезликка эга бўлган молекулалар улуши %
100 дан кам	1,4	400÷500	20,3
100÷200	8,1	500÷600	15,1
200÷300	16,7	600÷700	9,2
300÷400	21,5	700 дан юқори	7,7

Жадвалдаги маълумотлардан кўринадик, барча молекулаларнинг тахминан ярми ўртача тезликка (300÷500) яқин тезликка эга.



Расм. Молекулаларнинг тезликлар бўйича тақсимланиши

Юқоридаги графикдан исталган температурада молекулаларнинг бир қисми бошқа молекулаларга қараганда кўпроқ кинетик энергияга эга бўлиши маълум бўлади. Тақсимланиш эгри чизиғи аниқ максимумга (юқори қийматга) эга. Мазкур максимум нуқтага тўғри келувчи тезлик эҳтимоллиги кўпроқ тезлик дейилади.

Нормал шароитларда кислород учун эҳтимоллиги кўпроқ тезлик  $461 \text{ м/сек}$  ни, азот учун  $493 \text{ м/сек}$  ни ташкил қилади. Температура ортиши билан эгри чизиклар максимуми ўнг томонга силжийди, яъни ўртача тезлик ортади. Демак, молекулаларнинг тезликлар бўйича тақсимланиши температурага боғлиқдир.

Молекулаларнинг ўлчамларини, ҳаракат тезликларини ва берилган молекула атрофидаги фазода мавжуд бўлган бошқа молекулаларнинг сонини билган ҳолда молекуланинг иккита кетма-кет тўқнашувлари орасидаги масофани ва тўқнашувлар частотасини ҳисоблаб топиш мумкин.  $\text{N}_2$ , ва  $\text{O}_2$  типидagi молекулалар иккита тўқнашув орасида ўртача  $100 \text{ нм}$  масофани босиб ўтади ва нормал шароитларда секундига тахминан  $5 \text{ млрд}$  тўқнашувга учрайди.

Молекулаларнинг ҳаракат тезликлари кинетик энергияга боғлиқ бўлганлиги боис, молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланиши ҳам максимум нуқтали эгри чизик билан тавсифланиши мумкин. Л.Больцман молекулаларни энергиялари бўйича тақсимланиш қонунининг математик ифодасини таклиф қилган бўлиб, қонун қуйидагича таърифланади:

**Мувозанат системада энергияси  $\varepsilon$  га тенг ва ундан катта бўлган молекулалар улуши Больцман фактори деб аталувчи катталиқка тенг.**

$$\frac{N_{\varepsilon}}{N} = e^{-\varepsilon/kT} \quad N_{\varepsilon} = N e^{-\varepsilon/kT} \quad (14)$$

$N_{\varepsilon}$  – энергияси  $\varepsilon$  га тенг ва ундан катта бўлган молекулалар сони;  $N$  – молекулаларнинг умумий сони;  $k$  – Больцман доимийси;  $e$  – натурал логарифмлар негизи.

Агар даража кўрсаткичидаги сурат ва махражни Авогадро доимийсига кўпайтирсак

$$N_{\varepsilon} = N e^{-E/kT} \quad (15) \text{ хосил бўлади.}$$

Бу ерда  $E = N_A \cdot \varepsilon$  1 моль газ учун кинетик энергия;  $kN_A = R$  универсал газ доимийси.

## КИМЁВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА

**Asosiy tushunchalar:** *termodinamik sistema, izolyatsiyalangan sistema, yopiq sistema, ochiq sistema, gomogen va geterogen sistemalar, uzluksiz sistema, sistemaning xolati, termodinamik parametrlar, termodinamik jarayon, xolat funksiyasi, aylanma jarayon, izobar, izoterm, adiabat, izoxor, izobar-izoterm va izoxor-izoterm jarayonlar, qaytar va qaytmas jarayonlar. Intensiv va ekstensiv kattaliklar. Ideal gaz qonunlari: Klapeyron-Mendeleev, Boyle-Mariott, Sharl-Gey-Lyussak. Universal gaz doimiysi. Xolat tenglamalari va termik koeffitsientlar: termik kengayish koeffitsienti, bosim ortishining koeffitsienti, izotermik siqilish koeffitsienti. Termik koeffitsientlarning o‘zaro bog‘lanishi.*

Термодинамика физикавий кимёнинг асосий бўлимларидан бири бўлиб, 19-асрнинг ўрталарида иссиқликнинг механик кучга айланиш жараёнларини ўрганиш натижасида пайдо бўлган. Кейинчалик термодинамиканинг ўрганиш соҳалари кенгайиб, кимёвий жараёнларга қўлланилиши натижасида кимёвий термодинамика вужудга келган. Термодинамика қонунларини мантиқий ривожланиши асосида математик усуллар билан

келтириб чиқарилган қонуниятлар тўплами *классик (феноменологик)* термодинамиканинг мазмунини ташкил қилади.

Классик термодинамика қонунларини кимёвий ва физик-кимёвий жараёнларга татбиқ қилиш кимёвий термодинамиканинг предмети ҳисобланади. Кимёвий термодинамика кимёвий реакцияларнинг, алоҳида моддалар ва аралашмаларнинг фазавий ўзгаришларини иссиқлик эффектларини, ҳамда кимёвий мувозанатларни ўрганади. Кимёвий термодинамика кимёвий ва физик-кимёвий жараёнлар боришидаги иссиқлик балансининг энг мақбул методларини ишлаб чиқади; мувозанат ҳолатида кузатиладиган қонуниятларни очиқ беради; термодинамик жиҳатдан мумкин бўлган жараёнларни ўтказиш учун мақбул шароитларни аниқлайди; мумкин бўлган ёнаки жараёнлар эҳтимолини энг паст даражагача камайтириш шароитларини аниқлаштиради; индивидуал моддаларнинг термодинамик барқарорлигини аниқлайди.

Термодинамикада тадқиқот объектлари макроскопик системалар, яъни жуда кўп заарачалардан ташкил топган системалар ҳисобланади. Термодинамик тадқиқотларда моддаларнинг молекуляр структураси, заррачаларнинг ўзаро таъсирлашув кучлари табиати, жараён механизми ва тезлиги муҳокама қилинмайди.

Термодинамиканинг ўрганиш объекти **термодинамик система** ҳисобланади.

*Система* деб амалда ёки фаразан атроф муҳитдан ажратилган алоҳида жисм ёки жисмлар гуруҳига айтилади.

Реакция кетаётган идиш, галваник элемент каби объектларни ситема деб ҳисоблаш мумкин. Агар системанинг таркибий қисмлари бўлган жисмлар ва модда ўртасида иссиқлик алмашиниши кечаётган бўлса, ҳамда система тўла термодинамик параметрлар билан тавсифланадиган бўлса, бундай система *термодинамик система* дейилади.

Система билан бевосита ёки билвосита таъсирлашадиган ҳар қандай нарса *атроф муҳит* бўлади. Атроф муҳит шундай катта ўлчамга эгаки, иссиқлик берилиши ёки иссиқлик олиниши натижасида унинг температураси ўзгармайди деб ҳисобланади.

*Атроф муҳит* ҳам система каби тегишли хоссаларга, яъни параметрларга эга. Фарқи шундаки, атроф муҳит параметрлари ташқи параметрлар ҳисобланади. Кўпинча ташқи параметрлардан фақат иккитаси-босим ва температура ҳисобга олинади. Босим система бажарадиган, ёки система

устида бажариладиган иш билан боғлиқ, температура эса иссиқлик алмашинувини белгилайди.

Атроф муҳит билан ўзаро муносабатига кўра системалар очиқ, ёпиқ ва изоляцияланган системаларга бўлинади.

*Очиқ системалар* атроф муҳит билан модда ва энергия алмашина олади. Мисол учун эритма солинган очиқ колбадан эритувчи буғланиши, колба атроф муҳит таъсирида исиши ёки совуши мумкин.

*Ёпиқ системалар* атроф муҳит билан модда алмашмайди, лекин энергия ва иш алмашиниши мумкин. Масалан зич ёпилган колбадан эритувчи буғланиб чиқиб кетмайди, лекин атроф муҳит таъсирида исиши ёки совуши мумкин.

*Изоляцияланган системалар* атроф муҳит билан модда ҳам, энергия ҳам алмашмайдиган системалардир.

Системанинг ичида унинг иссиқроқ ва совуқроқ қисмлари орасида иссиқлик алмашинуви, энергиянинг ўзаро ички айланиши, концентрацияларнинг тенглашуви содир бўлиши мумкин, лекин системанинг ички энергияси доимий бўлади. Айрим системаларни изоляцияланган ҳолатга ўтказиш мумкин. Масалан реакцион колбани термостатга жойлаштириб, кимёвий реакция давомида энергия ўзгаришини киздириш ускунасини ёқиб ёки ўчириб бошқариш мумкин, бунда системанинг умумий энергияси доимий бўлади.

Система бир хил фазадан ташкил топса *гомоген*, ҳар хил фазалардан ташкил топса *гетероген* дейилади.

*Фаза* гетероген системанинг бўлиниш сиртлари билан ажратилган ва барча нуқталарида бир хил физик хоссаларга эга бўлган қисмидир.

Ҳар қандай системанинг ҳолати алоҳида хоссаларининг йиғиндиси ва термодинамик параметрларнинг қийматлари билан характерланади.

Системанинг барча кимёвий ва физик хоссалари йиғиндиси *системанинг ҳолати* дейилади. Системанинг ҳолати системанинг тажриба йўли билан ўлчанадиган интенсив хоссалари орқали ифодаланадиган термодинамик параметрлар ёрдамида характерланади.

Системанинг *интенсив хоссалари* деб, массага боғлиқ бўлмаган ва системалар ўзаро туташганда тенглашадиган хоссаларига айтилади. Бунга температура, босим, зичлик, концентрация, кимёвий потенциал киради. Системанинг массага боғлиқ хоссалари *экстенсив хоссалар* дейилади. Бунга масса, ҳажм, иссиқлик сифими, ички энергия, энталпия, энтропия, термодинамик потенциаллар киради.



Интенсив хоссалар системанинг табиатига боғлиқ ва аддитив хоссага эга эмас. Экстенсив хоссалар эса системанинг таркибий қисмларини экстенсив хоссалари йиғиндисига тенг, яъни аддитив хоссага эга.

Бевосита ўлчаш мумкин бўлган параметрлар *ҳолатнинг асосий параметрлари* дейилади. Бевосита ўлчаб бўлмайдиган параметрлар (ички энергия, энталпия, энтропия, термодинамик потенциаллар) *ҳолатнинг асосий параметрлари функциялари (ҳолат функциялари)* дейилади.

Шуни ҳам таъкидлаш керакки, термодинамик параметрлар системанинг аввалги ҳолатларини эмас, балки айна вақтдаги ҳолатини характерлайди.

Шунинг учун система бир ҳолатдан иккинчисига ўтганда унинг хоссаларини ўзгариши ўтиш йўлига (жараён) боғлиқ бўлмайди, балки, бошланғич ва охириги ҳолатлари билан, яъни мазкур икки ҳолатнинг термодинамик параметрлари қийматлари билан ифодаланади.

Аксарият системалар бажарадиган бирдан-бир иш-кенгайиш ишидир. Газларнинг кенгайиш иши амалий аҳамиятга эга. Бинобарин, кўплаб газлар нисбатан паст босим шароитида ва юқори температураларда идеал яқинлаштирилган ҳолда газ қонунларига бўйсундилар.

Идеал газнинг ҳажми ва босимни ўзаро боғлиқлигини ифодаловчи тенглама Меделеев-Клапейрон тенгламаси ҳисобланади.

$$PV = nRT$$

Реал газларнинг ҳолат тенгламалари бошқача шаклда ифодаланади. Масалан,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$a$ -молекулаларнинг ўзаро тортишувини ифодаловчи катталиқ;

$b$ -молекулаларнинг ўлчамларига боғлиқ доимий катталиқ,  $b=4NV_m$ ,  $V_m=\pi d^3/6$ -битта молекуланинг ҳажми.

Ушбу тенглама Ван-дер Ваальс тенгламаси ҳам дейилади.

Ван-дер Ваальс тенгламасини температура ва босимнинг катта оралиғида қўллаш мумкин. Бундан ташқари, тенглама ёрдамида газнинг суюқликка конденсатланишини ҳам ифодалаш мумкин.

Агар системада маълум вақт мобайнида термодинамик параметрлардан биттаси бўлса ҳам ўзгарса, термодинамик жараён содир бўлган деб

ҳисобланади. Агар жараён давомида системанинг кимёвий таркиби ўзгарса бундай жараён **кимёвий реакция** дейилади.

Фараз қилайликки, бир ўртаси тўсиқ билан ажратилган идишнинг бир томонида водород иккинчи томонида кислород бўлсин. Агар тўсиқ олинса газлар диффузия сабабли бир-бири билан аралашади. Аралашуш натижасида системанинг термодинамик параметрлари, яъни газларнинг босими ва концентрациялари ўзгаради. Демак, икки газнинг ўзаро аралашуши термодинамик жараёндир. Агар идишнинг иккала қисмида ҳам бир газ бўлса, уларнинг макроскопик хоссалари, масалан босим ва температураси бир хил бўлганлиги учун тўсиқ олинганда термодинамик жараён содир бўлмайди. Система дастлабки ҳолатига қайтиши билан борадиган жараён **айланма жараён** дейилади.

Аксарият системалар бажарадиган ягона иш – кенгайиш иши ҳисобланади. Бунда энергиянинг сақланиш қонуни ифодаси қуйидагича ёзилади:

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

Жараёнлар турли шароитларда бориши мумкин.

1. Изохор жараён. Бундай жараён доимий ҳажмда содир бўлади:  $dV=0$ . Изохор жараёнда элементи кенгайиш иши  $\delta W = p dV = 0$  бўлади. Шунинг учун

$$\delta Q_v = dU \quad (2) \text{ ва } Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (3)$$

Демак, ўзгармас ҳажмда системага берилган системанинг ички энергиясини ортишига сарфланади. Юқоридаги тенгламадан келиб чиқадики, ўзгармас ҳажмда  $Q_v$  иссиқлик функция хоссаларига эга бўлади, яъни жараён йўлига боғлиқ бўлмайди.

2. Изобар жараён. Бундай жараёнда босим доимий бўлади.

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH, \quad (4)$$

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

Энтальпия ҳолат функцияси бўлганлиги боис, ўзгармас босимда  $Q_p$  иссиқлик функция хоссаларини олади. Системага иссиқлик доимий босим шароитида берилса, иссиқлик нафақат ички энергияни ортишига, балки ташқи босимга нисбатан иш бажаришга, яъни кенгайиш ишига ҳам сарф бўлади.

Газнинг квазистатик (лотинча “*гўёки*” деган маънони билдиради. Бу ибора 1955 йилда Каратеодори томонидан киритилган) изобар жараёнда кенгайиш иши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad (6)$$

3. Изотермик жараён. Ўзгармас температурада иссиқликни бир жисмдан иккинчисига берилиши квазистатик жараён ҳисобланади. Идеал газ учун, ҳамда реал газ учун унчалик юқори бўлмаган босимда ички энергия фақат температуранинг функцияси ҳисобланади. Бундан изотермик жараёнларда ички ўзгармас бўлади ва (1) тенглама

$$\delta Q_T = \delta W = p dV \quad (7) \text{ ва } Q_T = W \quad (8)$$

кўринишини олади.

Демак, изобар жараёнда системага берилган иссиқлик тўлалигича кенгайиш ишига айланади. Бир мол идеал газ учун  $p = RT/V$ . Ушбу ифода (7) тенгламага қўйилса ва кейин интегралланса бир мол идеал газнинг изотермик кенгайиш иши ифодаси ҳосил бўлади.

$$W = RT \ln(V_2 / V_1) = RT \ln(p_1 / p_2) \quad (9)$$

4. Адиабатик жараён. (1) тенгламага мувофиқ газнинг адиабатик ( $\delta Q = 0$ ) кенгайишида

$$\delta W = -dU \quad (10) \text{ ва } W = -\Delta U = U_1 - U_2 \quad (11).$$

Демак, адиабатик жараёнда система ички энергиянинг камайиши ҳисобига иш бажаради.

Табиатдаги барча жараёнларни **ўз-ўзидан борадиган** (табиий) ва **ўз-ўзидан бормайдиган** жараёнларга бўлиш мумкин. Биринчи тур жараёнларга ташқаридан энергия ютмасдан борадиган жараёнлар киради. Иккинчи тур жараёнлар эса, аксинча, ташқаридан энергия ютилиши билан боради.

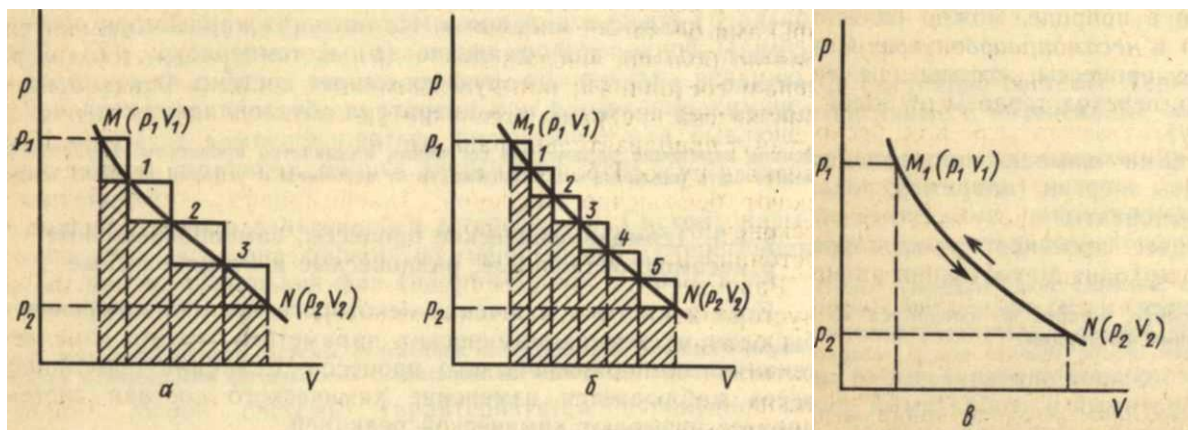
Агар ўз-ўзидан борадиган жараён изоляцияланган системада кетаётган бўлса, охир-оқибат мувозанат ҳолатига етишади.

*Мувозанат ҳолат деб, вақт давомида ўзгармайдиган ва ташқи омиллар таъсирисиз мавжуд бўла оладиган ҳолатга айтилади.*

Кимёвий термодинамикада *мувозанат ва номувозанат, қайтар ва қайтмас жараёнлар* тушунчалари катта аҳамиятга эга.

Агар тўғри ёки қайтар йўналишлардаги жараёнда атроф муҳитда ёки системада бирор ўзгариш содир бўлса, бундай жараён номувозанат жараён дейилади.

Мувозанат (квазистатик) жараён эса чексиз секин боради ва чексиз кўп миқдордаги мувозанат ҳолатлари орқали ўтади. Мувозанат жараён максимал иш бажаради ва қайтар бўлади.



Номувзанат (а, б) ва мувзанат (в) жараёнларда газларнинг кенгайиш ва сиқилиш эгри чизиклари

Қайтар жараён деб атроф мухитда ёки системанинг ўзида бирор энергия сарфисиз бошланғич ҳолатига қайта оладиган мувзанат жараёнга айтилади.

Мисол учун, идишдаги газни поршен билан ушлаб турилган бўлса ва ташқи босим ички босимдан чексиз миқдорда кичик бўлса, газ кенгайди. Аксинча ташқи босим ички босимдан чексиз кичик миқдорда бўлсада оширилса, газ тораяди.

Қайтмас жараён деб системага берилган таъсирлар натижасида борадиган ва чексиз кичик куч таъсирида йўналишини ўзгартирмайдиган жараёнга айтилади. Қайтмас жараён кам иш бажаради ва бир томонлама кетади.

Термодинамик қайтарлик билан кимёвий қайтарлик орасида фарқ бор. Кимёвий қайтарлик жараён йўналишини характерласа, термодинамик қайтарлик реакцияни ўтказиш усули (йўли) ни характерлайди. Термодинамик жараён системада энергетик ўзгаришларни келтириб чиқаради. Бундай ўзгаришлар ички энергия, энталпия, иссиқлик, бажарилган иш шаклида ифодаланади.

## 2-мавзу. Термодинамиканинг нолинчи ва биринчи қонунлари.

Мувзанат. Термодинамиканинг нолинчи қонуни. Жараён иши. Термодинамиканинг биринчи қонуни. Калорик коэффициентлар. Кимёвий ўзгарувчи. Гесс қонуни. Кирхгоф тенгламаси. Иссиқлик сиғимлари. Мувзанатдаги ва қайтар жараёнлар.

Термодинамиканинг нолинчи, ёки умумий қонуни температуранинг термометр ёрдамида ўлчашга асосланган. Иссиқлик ҳақидаги таълимотга температура иссиқлик ёки термодинамик мувзанат тушунчалари орқали киритилади. Ушбу тушунчаларни мантиқий таърифлаш қийин.

Агар температуралари сезги аъзолари орқали ўлчанганда бир-биридан кескин фарқ қиладиган иккита жисм, масалан қизиб турган металл ва совук сув, ўзаро туташтирилса, системада ҳар қандай макроскопик ўзгаришлар тўхтагунча уларнинг бири совийди, иккинчиси эса исийди. Бундай ҳолатда иккита жисм ўзрао термодинамик мувозанатда турубди ва улар бир хил температурага эга деб ҳисобланади. Иккита эмас, бир нечта жисм ўзаро туташганда ҳам термодинамик мувозанат қарор топади.

1931 йилда Р.Фаулер термодинамик мувозанат қонунини, яъни термодинамиканинг нолинчи қонунини қуйидагича ифодалади:

*Агар А ва В системаларнинг ҳар бири D система билан иссиқлик мувозанатида турган бўлса, А ва В системалар ўзаро иссиқлик мувозанатида бўлади деб ҳисоблаш мумкин.*

Термодинамиканинг биринчи қонуни (биринчи бошланиши) бир нечта шаклда ифодаланади. Улар қуйидагилар:

*Изоляцияланган системанинг энергияси доимий.*

Агар изоляцияланган системанинг энергияси атроф муҳит таъсирисиз ортиши мумкин бўлганда эди, биринчи тур абадий двигателни, яъни энергия сарфламайдиган двигателни яшаш мумкин бўлар эди. Лекин биринчи қонуннинг иккинчи таърифига кўра:

*Биринчи абадий двигателни бўлиши мумкин эмас.*

Изоляцияланган система энергиясининг домийлиги энергияни бир турдан иккинчисига ўтишига монеълик қилмайди. Бундай ўтишлар натижасида энергия йўқолмайди ва пайдо бўлмайди. Бундан биринчи қонуннинг учинчи таърифи келиб чиқади:

*Энергия иссиқлик йўқолиб кетмайди ва йўқдан бор бўлмайди, балки қатъий эквивалент миқдорларда бир турдан иккинчисига ўтади.*

Энергиянинг сақланиш қонунидан қуйидаги тенглама келиб чиқади.

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

Бу ерда Q – системага берилган иссиқлик,  $\Delta U$  – ички энергиянинг ортиши, W- система бажарган иш.

Чексиз кичик элементар жараёнлар учун (1) тенглама қуйидаги кўринишда ифодаланади:

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

Бу ерда  $pdV$  – системанинг кенгайиш иши,  $\delta W'$  – бошқа турдаги элементар ишлар йиғиндиси.  $\delta W'$  катталиқ фойдали иш ҳам дейилади. Кимёвий термодинамикада фақат кенгайиш иши ҳисобга олинади,  $\delta W'$  эса нолга тенг деб ҳисобланади. Бундан,

$$\delta W = p dV \quad (3) \text{ ва}$$

$$\delta Q = dU + p dV \quad (4)$$

келиб чиқади.

1 ва 4 тенгламалар термодинамика биринчи қонунининг математик ифодасидир. Мазкур тенгламалардан келиб чиқадики, системага берилган ёки системадан олинган иссиқлик системанинг ички энергиясини ўзгаришига ва система бажарадиган ёки система устида бажариладиган ишга сарфланади.

### **Термодинамик жараёнлар.**

Агар системада маълум вақт мобайнида термодинамик параметрлардан биттаси бўлса ҳам ўзгарса, термодинамик жараён содир бўлган деб ҳисобланади. Агар жараён давомида системанинг кимёвий таркиби ўзгарса бундай жараён кимёвий реакция дейилади.

Табиатдаги барча жараёнларни **ўз-ўзидан борадиган** (табиий) ва **ўз-ўзидан бормайдиган** жараёнларга бўлиш мумкин. Биринчи тур жараёнларга ташқаридан энергия ютмасдан борадиган жараёнлар киради. Иккинчи тур жараёнлар эса, аксинча, ташқаридан энергия ютилиши билан боради.

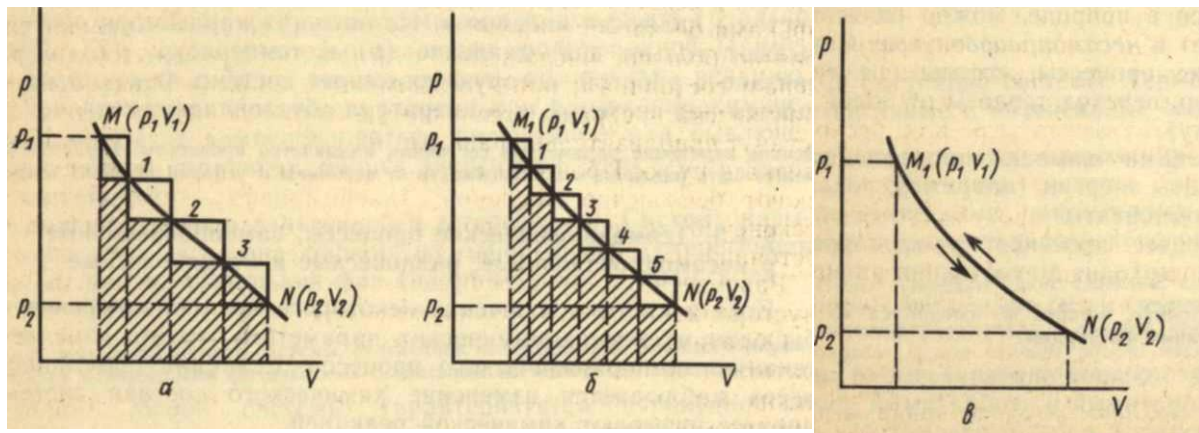
Агар ўз-ўзидан борадиган жараён изоляцияланган системада кетаётган бўлса, охир-оқибат мувозанат ҳолатига етишади.

*Мувозанат ҳолат деб, вақт давомида ўзгармайдиган ва ташқи омиллар таъсирисиз мавжуд бўла оладиган ҳолатга айтилади.*

Кимёвий термодинамикада *мувозанат ва номувозанат, қайтар ва қайтмас жараёнлар* тушунчалари катта аҳамиятга эга.

Агар тўғри ёки қайтар йўналишлардаги жараёнда атроф муҳитда ёки системада бирор ўзгариш содир бўлса, бундай жараён номувозанат жараён дейилади.

Мувозанат жараён эса чексиз секин боради ва чексиз кўп миқдордаги мувозанат ҳолатлари орқали ўтади. Мувозанат жараён максимал иш бажаради ва қайтар бўлади.



Номувзанат (а, б) ва мувзанат (в) жараёнларда газларнинг кенгайиш ва сиқилиш эгри чизиклари

Қайтар жараён деб атроф мухитда ёки системанинг ўзида бирор энергия сарфисиз бошланғич ҳолатига қайта оладиган мувзанат жараёнга айтилади.

Мисол учун, идишдаги газни поршен билан ушлаб турилган бўлса ва ташқи босим ички босимдан чексиз миқдорда кичик бўлса, газ кенгайди. Аксинча ташқи босим ички босимдан чексиз кичик миқдорда бўлсада оширилса, газ тораяди.

Қайтмас жараён деб системага берилган таъсирлар натижасида борадиган ва чексиз кичик куч таъсирида йўналишини ўзгартирмайдиган жараёнга айтилади. Қайтмас жараён кам иш бажаради ва бир томонлама кетади.

Термодинамик қайтарлик билан кимёвий қайтарлик орасида фарқ бор. Кимёвий қайтарлик жараён йўналишини характерласа, термодинамик қайтарлик реакцияни ўтказиш усули (йўли) ни характерлайди. Термодинамик жараён системада энергетик ўзгаришларни келтириб чиқаради. Бундай ўзгаришлар ички энергия, энталпия, иссиқлик, бажарилган иш шаклида ифодаланади.

Система ва атроф мухит ўртасидаги энергия алмашинуви иссиқлик  $Q$  ва бажарилган иш  $W$  шаклида содир бўлади.

Молекулаларнинг тартибсиз (хаотик) ҳаракати натижасида системани бир қисмидан иккинчи қисмига энергиянинг ўтказилиш шакли *иссиқлик* дейилади. Иссиқликнинг миқдори деб, бир системани иккинчисидан ажратиб турган тўсиққа молекулаларнинг урилиши натижасида ўтказилган энергия миқдorigа айтилади.

Бундан кўринадики, иссиқлик системанинг ҳолати билан эмас, жараён билан боғлиқ. Шунинг учун иссиқлик ҳолат функцияси ҳисобланмайди ва жараён йўлига боғлиқ.

Иссиқликнинг якуний миқдори  $Q$  билан, чексиз кичик миқдори  $\delta Q$  билан ифодаланади.

Система атроф муҳитдан олган иссиқлик миқдори шартли равишда мусбат (эндотермик жараён), атроф муҳитга берган иссиқлик миқдори эса манфий (экзотермик жараён) ҳисобланади. Одатда иссиқлик миқдори Жоулларда ифодаланади.

Бажарилган иш ички ва ташқи босимлар орасидаги фарқдан ва гбунинг натижасида газ ҳажмининг ўзгаришидан келиб чиқади. Физика курсидан маълумки, бажарилган иш  $dW = -Fdx$  ( $F$  –куч,  $dx$ - масофа) кўринишда ифодаланади. Газ бажарган иш  $dW = -pAdx$  ( $p$ -ташқи босим,  $A$ -поршен юзаси) бўлади.  $Adx = dV$  бўлганлиги учун  $dW = -pdV$ . Ушбу тенглама система бажарган ишни ифодалайди. Агар система устида иш бажарилса  $dW' = -pdV$  ёки  $W = -pdV$  бўлади ва бажарилган иш манфий ҳисобланади.

Агар  $p_{\text{ташқи}} = 0$  бўлса, газ кенгайиш билан иш бажармайди.

Иссиқлик ва бажарилган орасидаги фарқ шуки, иш бажарилишида энергия ўтказилиши муайян куч таъсирида молекулаларнинг тартибланган ҳаракатланиш йўли билан амалга ошади. Агар бажарилган иш иссиқликка айланса, молекулаларнинг тартибли ҳаракати тартибсиз ҳаракатга айланади.

Бажарилган иш кимёвий жараёнларга татбиқ қилиниши мумкин.

### **Ички энергия.**

Ҳар қандай термодинамик система доимий ҳаракатда бўлган атомлар ва молекулалардан иборат. Энергия ҳаракатнинг миқдорий характеристикаси ҳисобланади.

Ички энергия  $U$  ҳарфи билан белгиланади ва системанинг умумий энергия запасини ифодалайди.  $U$  системани ташкил қилувчи заррачаларнинг барча турдаги ҳаракат ва ўзаро таъсирлашув энергияларини: молекуляр ҳаракатнинг (илгарланма ва айланма) кинетик энергиясини, молекулалараро ўзаро тортишув ва итарилиш энергияси, ичкимолекуляр ёки кимёвий энергияни, электронни қўзғолиш энергиясини, ичкиядровий ва нур энергияларини ўз ичига олади.  $U$  нинг қиймати модданинг табиати, массаси ва системанинг ҳолат параметрларига боғлиқ. Одатда  $U$  1 мол моддага нисбатан ҳисобланади (моляр ички энергия) ва Ж/мол да ифодаланади. Модда тўлиқ энергия захирасини аниқлаш мумкин эмас, чунки системани ички энергиясиз ҳолатга ўтказиб бўлмайди. Шунинг учун



термодинамикада системанинг охири ва бошланғич ҳолатлардаги ички энергиялари қийматларининг фарқи ( $\Delta U$ ) ҳисобга олинади:

$$\Delta U = U_{\text{охир}} - U_{\text{боши}} \quad (5)$$

Ички энергиянинг чексиз кичик ўзгариши  $dU$  билан белгиланади. Ички энергия ҳолат функцияси бўлганлиги ва унинг ўзгариши жараён йўлига боғлиқ бўлмаганлиги ҳамда системанинг бошланғич ва охири ҳолатлари билан аниқланганлиги учун,  $dU$  тўлиқ дифференциал бўлади.

Агар жараён бориши давомида ички энергия ортса ( $\Delta U$ ) ва  $dU$  катталиклари мусбат, камайса манфий ҳисобланади.

### **Энталпия.**

Термодинамикада энталпия тушунчаси ҳам кенг қўлланилади. *Энталпия*-доимий босимда турган системанинг энергиясидир. Энталпия сон жиҳатдан ички энергия ва потенциал энергия йиғиндисига тенг:

$$H = U + pV \quad (6)$$

Энталпия ҳам ички энергия каби ҳолат функцияси ҳисобланади. Тенгламадаги  $U$ ,  $p$  ва  $V$  системанинг хоссаларидир. Энталпиянинг ўзгариши жараён йўлига эмас, балки бошланғич ва охири ҳолатларга боғлиқ. Энталпия кимёда катта аҳамиятга эга, чунки кимёвий реакция давомида иссиқлик доимий босимда ўтказилади. Шунинг учун кимёвий жараёнларда ички энергияни эмас, энталпияни аниқлаш зарурроқ, чунки ички энергия система ҳажмини ўзгаришига сарф бўлган энергияни ҳисобга олмайди. Газларда ички энергия ва энталпия орасидаги фарқ суяқликлар ва қаттиқ моддалардагига қараганда каттароқ, чунки суяқликлар ва қаттиқ моддалар қиздирилган уларнинг ҳажми кам ўзгаради. Энталпия ҳолат функцияси бўлганлиги учун  $dH$  тўлиқ дифференциал ҳисобланади. Термодинамикада асосан энталпия ўзгариши ҳисобга олинади.

$$\Delta H = H_{\text{охир}} - H_{\text{боши}} \quad (7)$$

$\Delta H$  нинг қиймати Ж/мол да ифодаланади. Жараён давомида энталпия ортса унинг қиймати мусбат деб олинади.

Ёпиқ системалар учун

$$U = U(T, V, \xi) \quad (8)$$

Бу ерда  $\xi$ -жараённинг тўлиқ бориш даражаси.

Ички энергия тўлиқ дифференциалланса

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi \quad (9)$$

Ушбу тенгламадан

$$dQ = C_{V,\xi} dT + l_{T,\xi} dV + u_{T,V} d\xi$$

Бунда,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = C_{V,\xi}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} = l_{T,\xi} - p$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = u_{T,V}$$

$C_{V,\xi}$ ,  $l_{T,\xi}$  ва  $u_{T,V}$  лар  $T, V, \xi$  ўзгарувчилардаги калорик коэффициентлар дейилади.

Доимий  $V$ , ва  $\xi$  да  $dQ = C_{V,\xi} dT$

$C_{V,\xi}$  - доимий ҳажм ва таркибдаги системанинг температурасини бир градусга ошириш учун зарур бўлган иссиқлик миқдори.  $C_{V,\xi}$  доимий ҳажм ва таркибдаги иссиқлик сизими дейилади.

Иссиқлик сизими экстенсив системанинг хоссаси ҳисобланади. Агар система бир хил физик (агрегат) ҳолатда бўлган бир мол қандайдир тоза моддадан иборат бўлса, унинг доимий ҳажмдаги иссиқлик сизими тоза модданинг доимий ҳажмдаги моляр иссиқлик сизими дейилади ва  $c_V^0$  билан белгиланади.

$n$  мол бир компонентдан иборат гомоген система учун  $C_V = nc_V^0$ .

Системада кимёвий реакция содир бўлмаганлиги учун  $\xi$  ифода бу ерда тушириб қолдирилган.

## ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Термодинамик системаларнинг муҳим хоссаларидан бири иссиқлик сизими ҳисобланади. Агар  $m$  массали моддага  $Q$  миқдордаги иссиқлик берилса унинг температураси  $T_1$  дан  $T_2$  га ўзгаради.  $Q$  нинг,  $m$  нинг (ёки модда миқдори  $n$  нинг) температура ўзгариши билан ўзаро боғлиқлигини қуйидаги тенглама ёрдамида ифодалаш мумкин:

$$Q = m\bar{C}(T_2 - T_1) = n\bar{C}_m(T_2 - T_1) \quad (10)$$

Бу ерда  $\bar{C}$  - ўртача солиштирма иссиқлик сиғими;  $\bar{C}_m$  - ўртача моляр иссиқлик сиғими.

$m\bar{C} = n\bar{C}_m$  ифода системанинг берилган температуралар оралиғидаги ўртача иссиқлик сиғими дейилади. Одатда физик-кимёвий жараёнларда моляр иссиқлик сиғими қўлланилади.  $n = 1$  бўлганда

$$Q = \bar{C}_m(T_2 - T_1) \quad (11).$$

$$\text{Бундан } \bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (12)$$

келиб чиқади.

Кўплаб моддаларнинг доимий босимдаги ва 298 К дан Т гача температура оралиғидаги иссиқлик сиғимлари жадваллар шаклида берилган. Бундай маълумотлар ёрдамида бир қатор термокимёвий параметрларни осон ҳис облаб топиш мумкин.

Агар 1 моль моддага чексиз кичик миқдордаги  $\delta Q$  иссиқлик берилса, унинг температураси ҳам чексиз кичик  $dT$  га ўзгаради. Демак,

$$\delta Q = C dT \quad (13). \text{ Бундан}$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = (\lim \bar{C})_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0} \quad (14) \text{ келиб чиқади.}$$

Бу ерда  $C$  – ҳақиқий иссиқлик сиғими.

(12) ва (14) тенгламаларга мувофиқ, моляр иссиқлик сиғими 1 моль модданинг температурасини 1 К га ошириш учун берилган иссиқлик миқдорига тенг. Моляр иссиқлик сиғими Ж/(моль·К) бирлигида ифодаланади. (11) ва (13) тенгламалардан

$$Q = \bar{C}_m(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (15)$$

келиб чиқади. Бундан эса

$$\bar{C}_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (16).$$

### Иссиқлик эффекти.

Кимёвий термодинамиканинг кимёвий реакциялар иссиқлик эффектларини ўрганувчи бўлими термокимё деб юритилади. Термокимёвий ҳисоблашлар кимёвий жараёнлар иссиқлик балансларини

келтириб чиқаришда ва кимёвий мувозанат жараёнларни ўрганишда муҳим аҳамиятга эга.

Кимёвий жараёнлар одатда доимий ҳажмда ёки доимий босимда ўтказилади. Ўзгармас ҳажмдаги жараённинг иссиқлик эффекти  $Q_V$  *изохор иссиқлик эффекти*, ўзгармас босимдаги жараённинг иссиқлик эффекти  $Q_P$  *изобар иссиқлик эффекти* дейилади.

Реакция давомида ҳажм ёки босим ўзгармаса,  
 $Q_V = \Delta U$ ;  $Q_P = \Delta H$  (1)

**Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти деб доимий ҳажмда ёки доимий босимдаги қайтмас жараёнда ютиладиган ёки ажралиб чиқадиган максимал иссиқлик миқдорига айтилади.** Бу таъриф бошланғич моддалар ва реакция маҳсулотлари жараён давомида бир хил температурага эга бўлган, ҳамда кенгайиш ишидан бошқа иш бажармайдиган системалар учун қўлланилади. 1936 йилда рус олими Г.Гесс тажрибалар асосида қуйидаги қонуниятни аниқлади:

**Реакциянинг иссиқлик эффекти реакциянинг йўлига боғлиқ эмас, балки жараённинг бошланғич ва охириги ҳолатларига боғлиқ.**

Гесс қонунини термохимиянинг асосий қонунидир. Юқоридаги (1) ифодадан келиб чиқиб,

$$Q_P - Q_V = p\Delta V \quad (2)$$

эканлиги маълум бўлади.

Демак, изобар ва изохор иссиқлик эффектлари орасидаги фарқ кенгайиш ишига тенг. Клапейрон-Менделеев тенгламасига мувофиқ

$$p\Delta V = \Delta nRT \quad (3)$$

бу жойда  $\Delta n$  – реакцияда иштирок этаётган газсимон моддалар моль миқдорининг ўзгариши.

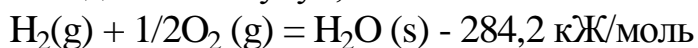
2 ва 3 ифодалардан қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$Q_P - Q_V = \Delta nRT \text{ ёки } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (4)$$

Агар  $\Delta n=0$  бўлса,  $\Delta H = \Delta U$ . Агар реакцияда суюқ ёки қаттиқ моддалар иштирок этаётган бўлса  $\Delta n$  ни ҳисоблашда улар ҳисобга олинмайди, чунки суюқ ёки қаттиқ моддаларнинг ҳажми деярли ўзгаришсиз қолади. Кимёвий реакцияларнинг бориши давомида моддалар моль миқдорининг ўзгариши  $\Delta n$  реакция тенгламасидаги стехиометрик коэффициентлар фарқи  $\Delta \nu$  га тенг.

Термохимёда реакцияларнинг термохимёвий тенгламалари қўлланилади. Термохимёвий тенгламаларда иссиқлик эффектлари

келтирилади, ҳисоблашлар ўтказиладиган барча моддаларнинг моляр миқдорлари кўрсатилади. Реакциянинг иссиқлик эффекти реагентларнинг табиатига ва уларнинг агрегат ҳолатларига боғлиқ бўлганлиги учун моддаларнинг ҳолати символлар (г-газ), (с-суюқлик), (қ-қаттиқ) билан ифодаланади. Мисол учун,

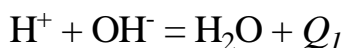


Гесс қонунини қўллаб тажриба йўли билан аниқлаб бўлмайдиган бир қатор реакцияларнинг иссиқлик эффектларини ҳисоблаб топиш мумкин. Масалан, бир қатор тузлар кристаллгидратларининг ҳосил бўлиш иссиқликларини тажрибада аниқлаш қийин, чунки кристаллгидрат ҳосил бўлиш жараёнида ҳар хил таркибли бирикмалар ҳосил бўлади.

**Гидрат ҳосил бўлиш иссиқлиги деб 1 моль қаттиқ ҳолдаги сувсиз тузни тегишли миқдордаги кристаллизация сувини бириктириб барқарор кристаллогидрат ҳосил қилиши натижаси ажарилиб чиқадиган иссиқликка айтилади.**

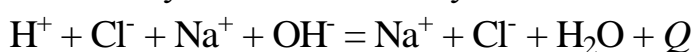
Гесс қонуни кучли кислоталар ва кучли асосларни нейтралланиш иссиқликларини аниқлаш имконини ҳам беради.

**Нейтралланиш иссиқлиги деб водород ва гидроксил ионларидан 1 моль сув ҳосил бўлиш реакциясининг иссиқлик эффектига айтилади.**



Кучли кислоталар ва кучли асослар нейтралланганда нейтралланиш иссиқлиги деярли бир хил бўлади. Реагентлар суюлтирилганда нейтралланиш иссиқлиги 298 К да энг юқори қийматига, яъни – 55,9 кЖ/моль га яқинлашади.

Хлорид кислотани ўювчи натрий билан нейтраллаш реакцияси тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



$Q$  ни тажриба йўли билан аниқлаб, эриш ва суюлтириш иссиқликлари йиғиндисини ҳисоблаб нейтралланиш иссиқлигини топиш мумкин:

$$Q_1 = Q - (Q_{\text{эриш}} + Q_{\text{суюл.}})$$

Кучсиз кислота ёки кучсиз асоснинг нейтралланишида диссоцияланиш ҳам содир бўлиб, диссоцияланиш иссиқлик эффектининг ишораси ва қиймати электролит табиатига боғлиқ бўлади. Шунинг учун бундай ҳолатларда нейтралланиш иссиқлиги одатдаги қийматдан фарқ қилади. Масалан, цианид кислотани натрий гидроксид эритмаси билан нейтралланиш иссиқлик эффекти – 10,29 кЖ/моль га тенг.

**Стандарт ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари.** Ҳар хил кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектларини таққослаш ҳамда термокимёвий ҳисоблашлар учун стандарт шароитлардаги иссиқлик эффекти тушунчаси қўлланилади.

**Стандарт шароитдаги иссиқлик эффекти деб 101,3 кПа босим ва 298 К температурадаги реакциянинг иссиқлик эффектига айтилади.**

Стандарт шароитдаги иссиқлик эффекти стандарт ҳосил бўлиш ва стандарт ёниш иссиқликлари бўйича ҳисобланади.

**Стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги деб стандарт шароитда 1 моль модданинг оддий моддалардан ҳосил бўлиш иссиқлик эффектига айтилади.** Бунда реакцияда қатнашаётган моддалар барқарор агрегат ҳолатда бўлиши шарт.

Стандарт ҳосил бўлиши иссиқлиги  $\Delta H_f^o$  тарзида ифодаланади ( $f$  – инглизча *formation* сўзидан олинган). Ҳосил бўлиш иссиқлиги 1 моль моддага нисбатан олинади.

Суюқ ёки қисқалла модданинг стандарт ҳолати сифатида унинг берилган температура ва нормал атмосфера босими шароитидаги энг барқарор физик ҳолати олинади. Газнинг стандарт ҳолати сифатида эса нормал атмосфера босими шароитида фаразан идеал газ қонунларига бўйсунди ва унинг энталпияси реал газ энталпиясига тенг.

Оддий моддаларнинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги 0 га тенг деб қабул қилинган.

**Стандарт ёниш иссиқлиги деб стандарт шароитда 1 моль модданинг кислород атмосферасида оддий оксидларгача ёниши натижасида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорига айтилади.**

Ёниш маҳсулотлари  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  ва бошқа оксидлар бўлиши мумкин. Оддий оксидларнинг ёниш иссиқлари 0 га тенг деб олинади. Стандарт ёниш иссиқлиги  $\Delta H_c^o$  ( $c$  – инглизча *combustion* ёниш сўзидан олинган) тарзида ифодаланади.

Физикавий кимё, ноорганик кимё бўйича ўқув қўлланмаларда ва махсус маълумотномалар (справочноиклар) да кўплаб моддаларнинг стандарт ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари қийматлари жадвал шаклида берилган.

Стандарт ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликларидан фойдаланиб реакциянинг стандарт шароитдаги иссиқлик эффектини ҳисоблаб топиш мумкин. Бунда қуйидаги қоидалардан фойдаланилади:

1. Стандарт шароитдаги реакциянинг иссиқлик эффекти реакция маҳсулотлари ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғидисининг стехиометрик коэффициентларга кўпайтмасидан бошланғич моддалар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғидисининг стехиометрик коэффициентларга кўпайтмасининг айримасига тенг.

$$\Delta H_r^o = \sum \nu \Delta H_f^o (r.m.) - \sum \nu \Delta H_f^o (b.m.) \quad (5)$$

2. Стандарт шароитдаги реакциянинг иссиқлик эффекти бошланғич моддалар ёниш иссиқликлари йиғидисининг стехиометрик коэффициентларга кўпайтмасидан реакция маҳсулотлари ёниш иссиқликлари йиғидисининг стехиометрик коэффициентларга кўпайтмасининг айримасига тенг.

$$\Delta H_r^o = \sum \nu \Delta H_c^o (b.m.) - \sum \nu \Delta H_c^o (r.m.) \quad (6)$$

Гесс қонуни билан бир қаторда термокимёда Лаплас-Лавуазье қонуни (1780-1784 й.) ҳам катта аҳамиятга эга. Бу қонун қуйидагича таърифланади:

Мураккаб модданинг оддий моддаларга парчаланишида қанчалик иссиқлик ютилса (ёки ажралиб чиқса) айнан шу модданинг оддий моддалардан ҳосил бўлишида шунча миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади (ёки ютилади).

Гесс ва Лаплас-Лавуазье қонунлари энергиянинг сақланиш қонунидан келиб чиқади ва бир қатор муҳим вазифаларни ҳал қилиш имконини беради. Термодинамик жараёнларнинг энтальпиялари ҳам шу қонунларга бўйсунди. Лаплас-Лавуазье қонун бўйича мураккаб модданинг парчаланиш энтальпияси оддий моддалардан шу модданинг ҳосил бўлиш энтальпиясига тенг, фақат ишораси қарама-қарши бўлади. Демак, ҳисоблашларда ушбу катталиқларнинг қийматларидан ихтиёрий фойдаланиш мумкин.

Жисмнинг **ҳақиқий иссиқлик сиғими** жисмга ютилган иссиқликнинг чексиз кичик миқдорининг жисмнинг температурасини ортишига нисбатидир:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (7)$$

Иссиқлик сиғими солиштирма, моляр ва ўртача иссиқлик сиғимлари тарзида ифоаланиши мумкин. Солиштирма иссиқлик сиғими 1 гр модданинг иссиқлик сиғимидир. Моляр иссиқлик сиғим эса 1 моль

модданинг температурасини 1 бирликка ошириш учун модда томонидан ютилган иссиқлик миқдори ҳисобланади.

Баъзан ўртача иссиқлик сифими  $\bar{C}$  дан, яъни 1 моль модданинг  $T_1$  ва  $T_2$  температура оралиғида ўлчанган иссиқлик сифимидан фойдаланилади.

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (8)$$

Ҳақиқий иссиқлик сифими ўртача иссиқлик сифими билан қуйидагича боғланади:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \lim C_p = \lim_{T_1 \rightarrow T_2} \frac{Q_p}{T_2 - T_1} \quad (9)$$

Моляр иссиқлик сифими Ж/моль•К да ифодаланади. Ҳақиқий иссиқлик сифими модданинг табиатига, температурага ва иссиқликнинг берилиши шароитига боғлиқ. Доимий ҳажмдаги системанинг иссиқлик сифими изохор иссиқлик сифими дейилади ва қуйидагича ифодаланади:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad (10)$$

Агар система доимий босим шароитида турган бўлса унинг иссиқлик сифими изобар иссиқлик сифими дейилади.

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (11)$$

Агар ўзгарувчилардан бирининг доимийлиги сақланса ва бошқалари ўзгариб турса, олинган ҳосила ўзгарувчига нисбатан олинган **хусусий ҳосила** дейилади. Иссиқлик сифими ифодасига иссиқлик эффектларини қўлласак қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (12)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (13)$$

Изохор ва изобар иссиқлик сифимлари бир-биридан системанинг ҳажмини ўзгартириш учун зарур бўлган иш қийматига тенг. Изобар шароитда иш бажарилиши инобатга олинса, системанинг температурасини ошириш учун кўпроқ миқдорда иссиқлик талаб этилади. Шунинг учун:

$$C_p = C_V + R \quad (14)$$

Бунда  $R$  – универсал газ доимийси бўлиб, у температура бир бирликка оширилганда 1 моль идеал газнинг изобар кенгайиш ишига тенг. Суюқ ва қаттиқ моддаларнинг ҳажми қиздирилган жуда кам ўзгарганлиги учун уларда изохор ва изобар иссиқлик сифимлари деярли бир хил бўлади.

5 ва 6 тенгламалар ёрдамида стандарт шароитдаги реакцияларнинг иссиқлик эффекти ҳисоблаш мумкин. Бироқ, кўпинча ҳар хил



температурада реакция иссиқлик эффектини аниқлаш керак бўлади. Бундай ҳолатларда изохор ва изобар иссиқлик сифимларидан (12, 13 тенгламалар) фойдаланилади.

$$\Delta C_V = \left( \frac{\partial \Delta U_r}{\partial T} \right)_V \quad (15)$$

$$\Delta C_p = \left( \frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

Ушбу тенгламалар Кирхгоф тенгламалари дейилади. Мазкур тенгламалар кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектларини температурага канчалик даражада боғлиқлигини кўрсатади. Температуранинг иссиқлик эффектига таъсири  $\Delta C_p$  (ёки  $\Delta C_V$ ) нинг ишораси билан белгиланади. Агар  $\Delta C_p$  нолдан катта бўлса температура ортиши билан иссиқлик эффекти ҳам ортади, агар нолдан кичик бўлса, аксинча температура ортиши билан иссиқлик эффекти камаяди.  $\Delta C_V=0$  бўлганда эса иссиқлик эффекти температурага боғлиқ бўлмайди.

Ҳисоблашлар учун Кирхгоф тенгламаси 298 –  $T$  температура оралиғида интегралланади:

$$\Delta H_T = \Delta H_r^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (17)$$

17 тенглама бўйича кичик температура оралиғидаги иссиқлик эффектини топиш мумкин. Каттароқ ораликдаги Кирхгоф тенгламаси  $0 - T$  да интегралланади ҳамда иссиқлик сифимини температурага боғлиқлиги:

$$C_p = aT + bT^2 + cT^3 \quad \text{ёки} \quad \Delta C_p = \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3$$

тарзида ифодаланади. Бунда,

$$\Delta a = \sum (v_i a_i)_{r.m.} - \sum (v_i a_i)_{b.m.}$$

$$\Delta b = \sum (v_i b_i)_{r.m.} - \sum (v_i b_i)_{b.m.}$$

$$\Delta c = \sum (v_i c_i)_{r.m.} - \sum (v_i c_i)_{b.m.}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T (\Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3 \dots) dT$$

$a, b, c$  коэффициентлар спектроскопик усул билан тажрибада топилади,  $\Delta H_0$  – интеграллаш доимийси.

### **Термодинамиканинг иккинчи қонуни**

Термодинамиканинг биринчи қонуни ҳар хил жараёнларда моддалар ёки жисмлар ўртасида энергия алмашинуви эҳтимоли ҳақида маълумот

беради, лекин жараён бориши мумкинлиги ва жараён йўналиши ҳақида ҳеч қандай маълумот бермайди. Мисол учун, биринчи қонун бўйича барча жараёнларда системанинг энергияси доимий бўлиши керак. Амалдаги (реал) жараёнлар маълум йўналишда боради ва шароитни ўзгартирмасдан туриб уни қайтар жараёнга айлантириш мумкин эмас. Шунинг учун жараёнларнинг мумкин бўлган йўналишлари ҳақида тасаввурга эга бўлиш назарий ва амалий аҳамиятга эга.

Реал жараёнлар номувозанат жараёнлар ҳисобланади. Иссиқликни иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўтиши, газларни аралашishi каби номувозанат жараёнларнинг тезлиги одатда юқори бўлади. Лекин бу ҳолат жараён мувозанат ҳолатга яқинлашгунча давом этади. Мувозанат ҳолатга юзага келганда эса жараён тўхтади.

Агар жараённи тажрибада текшириб кўрмасдан бирор аломати бўйича ўз-ўзидан борадиган ёки ўз-ўзидан бормайдиган жараёнларга ажратиш мумкин бўлса, ушбу жараённинг йўналишини **термодинамиканинг иккинчи қонуни** ёрдамида олдиндан айтиш мумкин.

Иккинчи қонуннинг кашф этилиши франциялик олим С.Карнонинг ишлари билан боғлиқ. У ўзининг иссиқликни ишга айланиш шароитларини ўрганиш бўйича тажрибаларидан келиб чиқиб қуйидаги хулосага келган:

*Иссиқлик машиналарида манбадан олинган иссиқлик тўлиқ ишга айланмайди, балки унинг бир қисми совитгичга ўтади.*

Юқоридаги хулосадан келиб чиқадики, бажарилган иш манбадан олинган умумий иссиқлик ва совитгичга берилган иссиқлик миқдорларининг фарқига тенг:  $W = Q - Q_1$ .

Бажарилган ишнинг умумий иссиқлик миқдорига нисбати **фойдали иш коэффиценти** (ФИК) дейилади.

$$\eta = \frac{Q - Q_1}{Q} = \frac{W}{Q} \quad (1)$$

Карно-Клаузиус теоремасига мувофиқ, иссиқлик машинасининг ФИК и ишчи жисмнинг табиатига боғлиқ эмас, балки фақат температуралар интервали билан белгиланади. Мазкур теоремага кўра ФИК қуйидагича ифодаланади:

$$\eta = \frac{T - T_1}{T} \quad (2)$$

Бу ерда  $T$  иссиқлик манбаининг температураси,  $T_1$  совитгичнинг температураси.

2 ифода иккинчи қонуннинг 1850 йилда Клаузиус таклиф этган таърифи (постулат) га мувофиқ келади:

**Иссиқлик ўз-ўзидан совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтмайди.**

Иссиқликни иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўтиши одатий (табиий) номувозанат иссиқлик ўтказилиши жараёнидир. Бу жараёни айна кетма-кетликда қайтар жараёнга айлантириб бўлмайди. Шундай қилиб иссиқлик ўтказилиши жараёни қайтмас жараёндир.

Тажриба натижаларадан келиб чиққан ҳолда қуйидаги умумий хулосага келиш ҳам мумкин:

Жараёнларнинг ягона натижаси фақат иссиқликни ишга айланишидан иборат бўлмайди. Демак, ишқаланиш натижасида ишнинг ўз-ўзидан иссиқликка айланиш жараёни қайтмасдир. Бу хулоса иккинчи қонуннинг Томсон берган таърифи (постулати) мувофиқ келади:

**Жараёнда иштирок этаётган жисмлардан энг совуқ жисмнинг иссиқлиги иш манбайи бўла олмайди.**

Иссиқликни ишга айланиши жараёнинг ягона натижаси эканлиги, иссиқлик алмашинувида иштирок этаётган система жараён давомида дастлабки ҳолатига қайтишини тақозо этади. Бундай айланма жараёнда ички энергия ўзгармайди.

Агар иккинчи қонуннинг юқоридаги икки таърифини нотўғри деб ҳисобласак, унда айланма тарзда ишлайдиган, ишчи қисми даврий равишда дастлабки ҳолатига қайтадиган машинани яшаш мумкин бўлар эди. Бу машина ташқаридаги совуқроқ жисмдан олинадиган иссиқлик ҳисобига ишлайди. Бундай жараён биринчи қонунга мувофиқ иссиқлик ҳисобига боради. Бироқ, амалда айна машинанинг ишлаши ҳеч нарсадан иш ҳосил қилиш бўлиб, атроф муҳит чексиз энергия манбайи бўлиб хизмат қилади. Мисол учун денгизда сузиб кетаётган кема ёқилғисиз, денгиз сувидан энергия олиб ҳаракатланиши мумкин бўлади. Бундай машина иккинчи тур абадий двигател (*perpetuum mobile*) дейилади. Мазкур ҳолатдан келиб чиқиб иккинчи қонунни қуйидагича таърифлаш ҳам мумкин, яъни **иккинчи тур абадий двигателнинг бўлиши мумкин эмас.**

## ПАРЦИАЛ-МОЛЯР КАТТАЛИКЛАР. ГИББС-ДЮГЕМ ТЕНГЛАМАСИ

Бошқа системалар каби эритмаларнинг хоссалари ҳам *интенсив* ва *экстенсив* хоссаларга бўлинади. Агар эритмадаги барча компонентларнинг массалари доимий босим ва температурада  $n$  марта орттирилса, эритманинг интенсив хоссалари (концентрация, зичлик, қовушоклик) ўзгармайди, экстенсив хоссалари (ҳажми, иссиқлик сифими, ички энергия, энталпия) эса  $n$  марта ортади. Агар система битта компонентдан иборат бўлса, яъни индивидуал модда бўлса, унинг ҳолати массага боғлиқ бўлмаган экстенсив хоссаларнинг моляр катталиклари билан характерланади. Агар система икки ва ундан ортиқ компонентлардан ташкил топган бўлса, ҳар бир компонентнинг экстенсив хоссаларни моляр катталиклари барча компонентларнинг массасига, яъни эритма таркибига боғлиқ. Шунинг учун кўп компонентли системалар ҳолатини характерлаш учун парциал моляр катталиклар қўлланилади. Уларнинг маъносини тушуниш учун қуйидаги мисолдан тушуниб олишимиз мумкин: эритма  $n_1$ ,  $n_2$  ва  $n_3$  мол миқдордаги компонентлардан иборат бўлсин (компонентларнинг умумий сони  $i$  га тенг). Агар ушбу эритмага доимий температура ва босимда 1 мол биринчи компонент қўшилса,  $z$  экстенсив хоссаси  $\left(\frac{\partial z}{\partial n_i}\right)_{p,T,n-1} = \bar{z}_i$  марта ортади.  $\bar{z}_i$  - бирор экстенсив хоссанинг парциал моляр катталиги ( $z = G, A, H, U, V$  ва бошқ.).

Жуда кўп миқдордаги эритмага бирор компонентдан 1 мол қўшилганда таркиб доимий ҳисобланади.

Кўришиб турибдики, бирор  $i$ -компонентнинг экстенсив хоссаларини парциал моляр катталиги-ташқи омиллар ва бошқа барча компонентлар миқдори доимий бўлганда,  $i$ -компонентнинг миқдори 1 молга орттирилганда бутун системанинг экстенсив хоссаларини ўзгаришидир. Масалан,  $i$ -компонентнинг парциал моляр катталиги сифатида қуйидагилар бўлиши мумкин:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n-1} = \bar{G}_i, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n-1} = \bar{H}_i, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n-1} = \bar{V}_i \quad (3) \text{ ва бошқалар.}$$

Фараз қиламизки, катта массали системага ҳар компонентдан чексиз кичик  $dn_1$ ,  $dn_2$ ,  $dn_3$  миқдорда қўшилди. Бундай шароитда экстенсив хоссаларнинг, масалан,  $\bar{G}_i$  нинг парциал моляр катталиги доимий бўлади, лекин системанинг умумий хоссалари ўзгаради. Шунинг учун

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots \quad (4)$$

Ушбу тенглама интегралланса Гиббс-Дюгем тенгламаси келиб чиқади.

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \bar{G}_3 n_3 + \dots \text{ ёки } G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \dots \quad (5)$$

Парциал моляр Гиббс ёки Гелмголдц эркин энергиясининг қиймати бир вақтнинг ўзида кимёвий потенциал ҳисобланади. Шуни ҳам таъкидлаш керакки, парциал моляр катталиқ эритманинг хоссаси эмас, балки унга доимий босим, температура ва таркибда 1 мол компонент кўшилганда хоссаларининг ўзгаришидир.

5 тенгламадан келиб чиқадики, эритманинг экстенсив хоссаси алоҳида компонентларнинг айна хоссаларини парциал моляр катталиқларини эритманинг ҳар компонентини моляр миқдорига кўпайтмасига тенг.

Эритма тайёрлаш амалиётида парциал моляр ҳажм  $\bar{V}_m$  дан фойдаланишга тўғри келади. Бунда Гиббс-Дюгем тенгламасини ҳисобга олиш керак.

Мисол учун, кўп миқдордаги сувга 1 мол сув кўшилса, сувнинг умумий ҳажми 18 см<sup>3</sup> га ортади. 1 мол сув кўп миқдордаги тоза этил спиртига кўшилганда спиртниң ҳажми 14 см<sup>3</sup> га ортади. Бу сувнинг тоза спиртдаги парциал моляр ҳажмидир. Сувнинг моляр ҳажми ва парциал моляр ҳажми орасидаги 4 см<sup>3</sup> фарқ ҳосил бўлган эритманинг структураси ўзгарганлиги билан боғлиқ.

### **Парциал моляр катталиқларни аниқлаш методлари**

Бинар системаларнинг парциал моляр катталиқлари аналитик ёки график методлар ёрдамида аниқланиши мумкин.

Аналитик методда доимий температура ва босимда бир хил миқдордаги эритувчида ҳар моль миқдорда олинган модда ( $n_2$ ) эритмасининг экстенсив хоссалари тажриба йўли билан ўлчанади. Эритманинг экстенсив хоссаларини эриган модда моль миқдорига боғлиқлиги қуйидагича кўринишдаги эмпирик тенглама билан ифодаланади:

$$z = a + bn_2 + cn_2^2 + dn_2^3 + \dots \quad (6)$$

Парциал моляр катталиқ тенгламани  $n_2$  бўйича дифференциаллаш билан аниқланади.

$$\left( \frac{\partial z}{\partial n_2} \right)_{p,T,n-1} = \bar{z}_2 = b + 2cn_2 + 3dn_2^2 + \dots \quad (7)$$

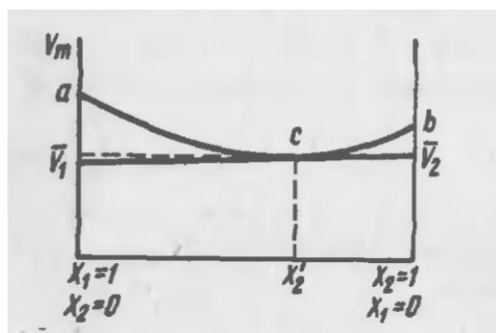
$n_2$  ушбу тенгламага қўйилса берилган таркибли эритма учун парциал моляр катталиқ топилади.

Аналитик метод нисбатан аниқ натижалар беради. Методнинг асосий камчилиги кўп меҳнат талаб қилишидир. Электрон ҳисоблаш техникасини қўллаб эритмаларнинг парциал моляр катталиқларини ва бошқа термодинамик кўрсаткичларини аналитик метод ёрдамида ҳисоблаш имкониятини янада оширади.

График методнинг икки хил шакли мавжуд. Биринчи шакли кесмалар методи деб юритилади. Бу метод ёрдамида бир вақтнинг ўзида ҳам эритувчини, ҳам эрувчи моддани парциал моляр катталиғи аниқлаш мумкин. Бир моль модданинг таркибга боғлиқ равишда экстенсив хоссаси аниқланади. Бир моль модда учун  $n_1=x_1$  ва  $n_2=x_2$ . Бундан Гиббс-Дюгем тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$G = \bar{G}_1 x_1 + \bar{G}_2 x_2$$

$\bar{G}_1$  ва  $\bar{G}_2$  ни аниқлаш учун экстенсив хоссанинг, масалан моляр ҳажмнинг таркибга боғлиқлик графиги чизилади.



Эгри чизикдаги  $c$  нукта  $x_2'$  концентрацияли 1 моль эритманинг моляр ҳажмини ифода қилади. Ушбу эритма компонентларининг парциал ҳажмларини  $\bar{V}_1$  ва  $\bar{V}_2$  ни топиш учун  $ab$  эгри чизикқа  $c$  нуктада уринма ўтказиш керак. Уринманинг ордината ўқларида ҳосил

қилган кесмалари эритувчининг парциал моляр ҳажмларини кўрсатади.

График методнинг *иккинчи шакли* парциал моляр катталиқни уринма чизикнинг оғиш бурчаги тангенси бўйича аниқлашга асосланган. Бунда доимий температура ва босимда бир хил миқдордаги эритувчида ҳар моль миқдорда олинган модда ( $n_2$ ) эритмасининг экстенсив хоссалари тажриба йўли билан ўлчанади ва  $z = f(n_2)$  боғлиқлик графиги чизилади.

$\bar{z}$  ни аниқлаш учун  $z = f(n_2)$  эгри чизикқа  $c$  нуктада ( $n_2 = n_2'$  да) уринма ўтказилади.  $n_2'$  моль эриган модда тутувчи эритмада  $\bar{z} = tg \alpha$ .

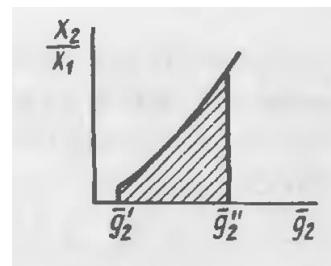
График методнинг учинчи шакли биринчи компонентнинг маълум бўлган парциал моляр катталигидан иккинчи компонентнинг парциал моляр катталиғи аниқланишига асосланган.

$$x_1 dz_1 + x_2 dz_2 = 0 \quad (8) \text{ бўлганлигидан } d\bar{z}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{z}_2 \quad (9)$$

Ушбу тенглама интегралланса

$$z_1'' = z_1' - \int_{\bar{z}_2'}^{\bar{z}_2''} \frac{x_2}{x_1} d\bar{z}_2$$

Интеграл қиймати  $x_2 / x_1 = f(\bar{z}_2)$  графикдан топилади. Графикнинг штрих билан белгиланган қисми интеграл қийматини кўрсатади.



**Парциал ва нисбий парциал моляр энталпия.** Энталпиянинг абсолют қийматини топиш имконияти бўлмаганлиги учун берилган эритмадаги модданинг энталпияси бошқа ҳолатдагидан ёки бошқа эритмадагидан қанчалик ўзгарганлигини аниқлаш мумкин. Ҳисоблаш стандарт ҳолатдан келтириб чиқарилади.

Берилган эритмадаги модданинг парциал моляр энталпияси ва шу модданинг стандарт ҳолатдаги парциал моляр энталпияси орасидаги тафовут модданинг айти эритмадаги нисбий парциал моляр энталпияси дейилади. Агар чексиз суюлтирилган эритма модданинг стандарт ҳолати сифатида қабул қилинса, айти эритмадаги модданинг парциал моляр энталпияси ва шу модданинг чексиз суюлтирилган эритмадаги парциал моляр энталпияси орасидаги тафовут модданинг айти эритмадаги нисбий парциал моляр энталпияси дейилади.

$$\bar{H}_1 - \bar{H}_1^* = \bar{L}_1$$

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^* = \bar{L}_2$$

$\bar{H}_1$  ва  $\bar{H}_1^*$  - эритувчининг эритмадаги ва тоза ҳолатдаги парциал моляр энталпиялари,

$\bar{L}_1$  ва  $\bar{L}_2$  - эритувчи ва эриган модданинг нисбий парциал моляр энталпиялари.

Юқоридаги иккита ифодани умумий тарзда қуйидагича ёзиш мумкин.

$$H - H^* = L$$

Чексиз суюлтирилган эритмада эритувчининг парциал моляр энталпияси тоза эритувчининг моляр энталпиясига тенг.

Баъзан термодинамик ҳисоблашларда эритмадаги модданинг парциал моляр энталпиясини ва парциал моляр Гиббс энергиясини температура бўйича ҳосиласини боғловчи тенгламадан фойдаланилади.

Эритувчи ва битта эриган моддадан иборат эритманинг ҳолати температура, босим ва концентрация ўзгарувчилари бўйича қуйидаги формула асосида аниқлаш мумкин:

$$(1-x) \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} = 0$$

Шуни таъкидлаш керакки, компонентларнинг парциал босимлари умумий босимга боғлиқ, лекин одатдаги босим шароитларида парциал босимнинг умумий босимга боғлиқ равишда ўзгариши жуда кам. Бунга сабаб конденсирланган фазаларнинг моль ҳажмлари кичик бўлганлигидир. Бундан парциал босимларни боғовчи Дюгем-Маргулес тенгламаси келиб чиқади:

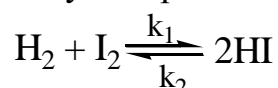
$$(1-x_2) \left( \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_2} \right)_T + x_2 \left( \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} \right)_T = 0$$

Дюгем-Маргулес тенгламаси идеал ҳолатдан ҳар қандай чекланишларда ҳам амал қилади.

### **Таъсирлашувчи массалар қонуни. Мувозанат константаси.**

Деярли барча кимёвий реакциялар икки йўналишда боради: реакция маҳсулотлари ҳосил бўлиш томонига (тўғри реакция) ва уларни қайта дастлабки моддаларга айланиши томонига (қайтар реакция). Реакциялар қайтар бўлганлиги боис кўпинча охиригача бормайди. Реакция тезлиги концентрацияга тўғри пропорционал бўлганлиги учун тўғри реакциянинг тезлиги вақт ўтиши билан камаяди, қайтар реакциянинг тезлиги эса ортади. Иккала реакциянинг тезлиги тенглашганда мувозанат қарор топади. Кимёвий мувозанат-динамик табиатга эга, ташқи шароитларни доимийлиги ва Гиббс ёки Гелмголтц энергияларининг минимал қийматида реакцияда қатнашаётган барча моддаларнинг мувозанат концентрациялари доимийлиги билан характерланади.

Масалан, водород иодид ҳосил бўлиш реакциясида





Тўғри ва қайтар реакцияларнинг тезлиги қуйидагича ифодаланади:

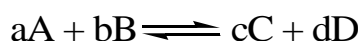
$v_1 = k_1 c_{H_2} c_{I_2}$     $v_2 = k_2 c_{H_2} c_{I_2}$ . Мувозанат қарор топганда  $v_1 = v_2$  бўлади, концентрация ҳам мувозанатга ( $c^*$ ) келади. Бунда  $k_1 c_{H_2}^* c_{I_2}^* = k_2 c_{HI}^{*2}$  ёки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{HI}^{*2}}{(c_{H_2}^* c_{I_2}^*)}.$$

Мазкур катталиқлар концентрацияга боғлиқ эмас ва доимий температурада ўзгармасдир. Шунинг учун уларнинг нисбати кимёвий мувозанат константаси деб аталадиган доимий катталиқдир.

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{HI}^{*2}}{c_{H_2}^* c_{I_2}^*} \quad (1)$$

Умумий ҳолатда



кўринишидаги реакция учун

$$K_c = \frac{(c_C^*)^c (c_D^*)^d}{(c_A^*)^a (c_B^*)^b} \quad (2)$$

$K_c$  классик константа дейилади. Реал системалар учун концентрациялар мувозанат фаоллигига алмаштирилади.

$$K_c = \frac{(a_C^p)^c (a_D^p)^d}{(a_A^p)^a (a_B^p)^b} \quad (3)$$

Тенгламадаги  $K_a$  кимёвий мувозанатнинг термодинамик константаси.

Кимёвий мувозанат константаси мувозанат парциал босим ёки фугитивлик билан ифодаоанса  $a_i^p$  ўрнига  $p_i^p$  ёки  $f_i^p$  га ёзилади.

2 ва 3 тенгламалар таъсир этувчи массалар қонунини ифодалайди:

*Берилган температурада реакция маҳсулотларининг стехиометрик коэффициентларга тенг даражада олинган мувозанат концентрациялари (фаоллиги) кўпайтмасининг реакцияга киришувчи моддаларнинг худди шундай кўпайтмасига нисбати кимёвий мувозанат константаси деб аталадиган доимий катталиқдир.*

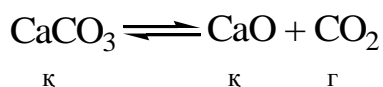
Мувозанат константалари реагентларнинг табиатига, температурага боғлиқ ва концентрацияга, фаолликка, босимга, фугитивликка боғлиқ эмас.  $K_c$  ва  $K_p$  газсимон реагентларнинг моллар сони ўзгармасдан борадиган рақциялар учун ўлчовсиз. Бошқа ҳолатларда  $K_c \Delta v$  даражасидаги концентрация,  $K_p$  босим ўлчамига эга.

$$\Delta v = \sum v_{\text{макс.}} - \sum v_{\text{б.м}} = (v_C + v_D) - (v_C + v_D)$$

$\Delta\nu$ - стехиометрик коэффициентлар йиғиндиси. Агар 3 тенгламада мувозанат парциал босим Менделеев-Клапейрон тенгламаси ёрдамида  $p=nRT/V$  кўринишида ифодаланса ва  $n/V$  ни  $c^*$  га алмаштирилса,  $K_p$  ва  $K_c$  орасидаги ўзаро боғлиқлик келиб чиқади:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} \quad (4)$$

Гетероген реакциялар учун кимёвий мувозанат константалари ифодасига фақат газсимон моддаларнинг парциал босимлари (концентрациялари) киради. Индивидуал ҳолатдаги суюқ ёки қаттиқ моддаларнинг парциал босимлари бирга тенг деб қабул қилинади, чунки уларнинг кимёвий потенциаллари доимийдир. Масалан, қуйидаги реакция учун



$$K_p = p_{\text{CO}_2}^p$$

### Кимёвий реакция изотермаси тенгламаси

Реакцияга киришувчи моддаларнинг дастлабки таркибидан келиб чиққан ҳолда ўз-ўзидан тўғри ёки қайтар реакция боради. Изотерма тенгламаси реакцияга киришувчи моддаларнинг дастлабки таркибини реакциянинг мумкин бўлган йўналиши билан боғлаш имконини беради.

Изотерма тенгламасини келтириб чиқаришни  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  типдаги доимий босим ва доимий температурада газ фазасида борадиган реакция мисолида кўриш мумкин. Фараз қиламизки, мувозанат силжиши вақтида  $a$  мол А ва  $b$  мол В моддаларнинг камайиши натижаси  $c$  мол С модда ва  $d$  мол D модда ҳосил бўлсин. Системанинг умумий босими ва таркиби доимий деб қабул қилинади. Бунда Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидагича ифодаланadi:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{ва} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i^* \quad \text{дан келиб чиқиб}$$

$$\Delta G = \sum (\mu_i \nu_i)_{\text{п.м.}} - \sum (\mu_i \nu_i)_{\text{б.м.}} = (\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) =$$

$$(\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0) + RT(\nu_C \ln p_C + \nu_D \ln p_D - \nu_A \ln p_A + \nu_B \ln p_B) \quad (1)$$

Агар системада мувозанат қарор топган деб фараз қилсак,  $dG=0$  бўлади ва юқоридаги ифода

$$(\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0) = -RT(\nu_C \ln p_C^p + \nu_D \ln p_D^p - \nu_A \ln p_A^p + \nu_B \ln p_B^p) \quad (2)$$

Тенгламанинг ўнг томони –  $RT \ln K_p$  дир. Бу ифода (1) га қўлланилса Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{P_c^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p \right) \quad (3)$$

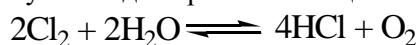
Шунга ўхшаш тенглама доимий ҳажмда борадиган реакциялар учун Гелмголтц энергиясининг ўзгариши бўйича ёзилиши мумкин:

$$\Delta A = RT \left( \ln \frac{P_c^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} - \ln K_c \right) \quad (4)$$

3 ва 4 тенгламалар *кимёвий реакция изотермаси тенгламалари* ёки *Вант-Гофф тенгламалари* (1886 й.) дейилади. Ушбу тенгламалар термодинамик потенциаллар ўзгариши, кимёвий мувозанат константаси ва реакция ўтказиш муҳити орасидаги боғлиқликни кўрсатади.

Кимёвий реакция изотермаси тенгламалари бўйича тегишли шароитларда Гиббс ва Гелмголтц энергияларининг ўзгаришини ҳисоблаш мумкин, яъни ўз-ўзидан борадиган жараённинг эҳтимоллиги, йўналиши ва чегарасини аниқлаш имконини беради.

**Мисол.** Агар температура 1000 К, босим  $1,033 \cdot 10^5$  Па ва  $\lg K_p = 7,8$  бўлса, 1 молдан хлор, кислород, водород хлорид ва 2 мол сув буғи аралаштирилганда қуйидаги реакция қайси йўналишда боришини аниқланг:



Ечиш: Далтоннинг парциал босимлар қонунига мувофиқ, реакцияда қатнашаётган модданинг парциал босими унинг моляр улушига ва умумий босимга пропорционал:  $p_i = p(n_i / \sum n_i)$ , бу ерда  $n_i$ - реакцияда қатнашаётган модданинг мол сони,  $\sum n_i$ - реакцияда қатнашаётган барча моддаларнинг мол сони,  $p$ -умумий босим;  $\sum n_i = 1+1+1+2=5$  мол.

5 тенгламага мувофиқ ўнли логарифмдан фойдаланилса

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

Демак, реакция тўғри йўналишда боради.

Ташқи шароитлар ўзгарганда кимёвий мувозанат силжиши мумкин. Бу ўзгариш кимёвий мувозанат константасининг ўзгаришида ўз аксини топади. Мувозанат константасининг температурага боғлиқлиги Вант-Гоффнинг изотерма тенгламаси ва Гиббс-Гелмголтц тенгламасидан келтириб чиқарилади. Натижада қуйидаги тенгламалар келиб чиқади:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7) \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (8)$$

7 тенглама кимёвий реакция изобарасининг тенгламаси, 8 тенглама кимёвий реакция изохорасининг тенгламаси дейилади.

Тенгламаларнинг чап томони кимёвий мувозанат константаси логарифмининг *температура коэффициентлари* дейилади. Тенгламаларнинг ўнг томонида кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти берилган. Бундан келиб чиқадики, мувозанат константасининг температурага боғлиқлиги реакция иссиқлик эффектининг ишораси ва катталигига боғлиқ. Агар реакциянинг иссиқлик эффекти 0 га тенг бўлса ( $\Delta H=0$ ), мувозанат константаси температурага боғлиқ бўлмайди. Агар реакция эндотермик бўлса ( $\Delta H>0$ ), температура ортиши билан мувозанат константаси ҳам ортади. Экзотермик реакцияларда эса ( $\Delta H<0$ ), температура ортиши билан мувозанат константаси камаяди. Температуранинг мувозанат константасига таъсирини миқдорий баҳолаш учун изобара ёки изохора тенгламаси тегишли температура орлиғи бўйича интегралланади. Натижада қуйидаги кўринишдаги тенглама келиб чиқади:

$$\ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1} \quad (9)$$

Агар кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти ва бирор температурадаги мувозанат константаси маълум бўлса, ушбу тенглама ёрдамида иккинчи температурадаги мувозанат константасини ҳисоблаб топиш мумкин.

Мисол. 400 К да,  $\lg K_p = 2,13$  ва реакциянинг иссиқлик эффекти 24688 Ж/мол га тенг бўлса ацетон ҳосил бўлиши реакциясининг мувозанат константасини ҳисобланг.

Ечиш: 9 тенгламага кўра,

$$\lg K_{p(T_2)} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1} + \lg K_{p(T_1)} = \frac{24688(400 - 298)}{2,3 \cdot 8,3 \cdot 298 \cdot 400} + 2,13 = 3,23 \quad \ln K_p = 1,7 \cdot 10^3$$

9 тенглама тахминий бўлиб, аниқ ҳисоблаш учун иссиқлик эффектини температурага боғлиқлигини Кирхгоф тенгламаси бўйича ҳисобга олиш керак.

Кимёвий мувозанат константасини стандарт шароитларда ҳисоблаш учун Гиббс энергиясини стандарт шароитларда топиш тенгламасидан фойдаланилади.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow \lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{2,3R298} \quad (10)$$

$\Delta G^0$  нинг қийматлари қуйидаги тенгламалар ёрдамида топилади:

$$\Delta G^0 = \sum (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{maxe}} - \sum (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{б.м}} \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298\Delta S^0 \quad (12)$$

Гиббс энергиясини стандарт шароитдан бошқа температурада ҳисоблаш учун тегишли қийматларни температурага боғлиқлигини ҳисобга олиш керак.

Мисол. Агар  $\Delta H_{f(CO)}^0 = -105,6$  кЖ/мол,  $\Delta H_{f(CH_3OH)}^0 = -192,4$  кЖ/мол,  $S_{(CO)}^0 = 189,2$   
 $S_{(CH_3OH)}^0 = 227,2$  ва  $S_{(H_2)}^0 = 124,8$  Ж/(мол·град) бўлса, стандарт шароитларда қуйидаги  
 реакция бўйича метил спирти ҳосил бўлиш реакциясидаги мувозанат константасини ҳисобланг.  
 $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$  (г)

Ечиш: дастлаб реакциянинг иссиқлик эффекти ва энтропияси топилади:

$$\Delta H_r = \Delta H_{f(CH_3OH)}^0 - \Delta H_{f(CO)}^0 = -192,4 - (-105,6) = -86800 \text{ Ж / мол}$$

$$\Delta S_r = \Delta S_{(CH_3OH)}^0 - \Delta S_{(CO)}^0 - 2S_{(H_2)}^0 = 227,2 - 189,2 - 2 \cdot 124,8 = -207,6 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298\Delta S^0 = -86800 + 298 \cdot 207,6 = -24935,2 \text{ Ж / мол}$$

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

### Мувозанат аралашма таркибини бошланғич таркиб ва мувозанат константаси бўйича ҳисоблаш.

Фараз қиламизки, доимий босимда  $A + 4B \rightleftharpoons C$  бораётган бўлсин. Бошланғич моддалар аралашмаси 1 мол А модда ва 4 мол В моддалардан иборат.  $K_p=65$  да мувозанат аралашманинг таркибини ҳисоблаш талаб қилинади. Мувозанат қарор топган вақтга келиб  $x$  мол А модда реакцияга киришган деб ҳисоблаймиз. Бошланғич аралашмада 1 мол А модда бўлганлиги учун мувозанат аралашмада А модданинг миқдори  $1 - x$  га тенг. Реакция тенгламасига мувофиқ, В модда 4 марта кўпроқ сарфланади. Демак, мувозанат қарор топган вақтда  $4x$  мол В модда реакцияга киришган бўлади ва мувозанат аралашмада унинг миқдори  $5 - 4x$  мол бўлади. Мувозанат қарор топганда С модда миқдори  $x$  мол бўлади. Мувозанат таркибни тўғри аниқланганлигини текшириш учун қуйидаги кўринишдаги жадвал тузилади. Агар  $x=1$  бўлса, натижа  $6 - 4 = 2$ . Бу берилган шартга мувофиқ келади, чунки, бошланғич таркибда В модда мўл миқдорда олинганлиги учун мувозанат моментида  $x=1$  мол С модда ҳосил бўлади. Кейин аралашма компонентларининг моляр улуши  $x_i = n_i / \sum n_i$  ва компонентларнинг парциал босимлари  $p_i = x_i p$  топилади. Сўнгра  $K_p$  учун фақат газсимон реагентлар парциал босимларга кирадиган ифода ёзилади:

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

Жадвал

$A + 4B \rightleftharpoons C$  реакциядаги бошланғич ва мувозанат аралашмалар таркиби

Модда	Бошланғич таркиб	Мувозант вақтига реакцияга киришган модда	Мувозанат таркиб	$p_i^p$
А	1	$x$	$1 - x$	$\frac{1-x}{6-4x} p$
В	5	$4x$	$5 - 4x$	$\frac{5-x}{6-4x} p$
С	0	$x$	$x$	$\frac{x}{6-4x} p$
	$\Sigma = 6$		$\Sigma = 6 - 4x$	

Фараз қиламизки, тенглама ечими  $x=0,975$ . Демак, мувозанат қарор топган вақтда 0,975 мол А модда реакцияга киришган ва 0,975 мол С модда ҳосил бўлган. С модданинг унуми 97,5 %. Мувозанат қарор топган вақтда  $1 - 0,975 = 0,025$  мол А модда ва  $5 - 0,975 \cdot 4 = 1,1$  мол В модда реакцияга киришмай қолган.

Мисол. Бошланғич аралашмада водород ва хлор 1 молдан бўлса,  $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl}$  реакциянинг унумини ҳисобланг.

Ечиш. Юқоридаги каби жадвал тузилади. Мувозанат қарор топган вақтдаги водород хлориднинг моллар сони  $x$  билан белгиланади.

Модда	Бошланғич таркиб	Мувозант вақтига реакцияга киришган модда	Мувозанат таркиб	$p_i^p$
$\text{H}_2$	1	$1/2x$	$1 - 1/2x$	$\frac{1-1/2x}{2} p$
$\text{Cl}_2$	1	$1/2x$	$1 - 1/2x$	$\frac{1-1/2x}{2} p$
$\text{HCl}$	0	$x$	$x$	$\frac{2}{x} p$
	$\Sigma = 2$		$\Sigma = 2$	

Реакция тенгламаси коэффицентларига мувофиқ, мувозанат аралашмада  $1/2x$  молдан водород ва хлор, ҳамда  $x$  мол водород хлорид бўлади:

$$\sum n_i = 1/2x + 1/2x + x = 2x$$

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^p}{(p_{\text{Cl}_2}^p)^{1/2} (p_{\text{H}_2}^p)^{1/2}} = \frac{x}{1-x/2} = 1 \cdot 10^{16}$$

Демак,  $K_p$  нинг киймати жуда катта бўлганлиги учун бошланғич моддалар деярли тўла реакцияга киришган, яъни  $x=1$ , унум 100 %.

### Газ фазасида бораётган реакциялардаги мувозанатга босимнинг таъсири.

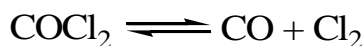
Газ фазасида кетаётган реакциянинг мувозанат константаси босимга боғлиқ эмас, лекин реакциянинг тўлиқ бориши босимга боғлиқ. Бундай боғлиқлик хар хил реакцияларда турлича акс этади.

1. Реакцияда қатнашувчи моддаларнинг моляр миқдори ўзгармасдан борадиган реакцияларда босим мувозанат константаси ифодасига кирмайди, шунинг учун мувозанатга таъсир этмайди. Масалан, қуйидаги реакция учун



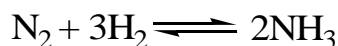
$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}}^p)^2}{p_{\text{H}_2}^p p_{\text{I}_2}^p} = \frac{(x_{\text{HI}}^p)^2}{x_{\text{H}_2}^p x_{\text{I}_2}^p}$$

2. Реакцияда қатнашувчи моддаларнинг моляр миқдори ортиши билан борадиган реакцияларда босим ортиши натижасида мувозанат чапга силжийди. Масалан қуйидаги реакция учун,



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^p p_{\text{Cl}_2}^p}{p_{\text{COCl}_2}^p} = \frac{x_{\text{CO}}^p x_{\text{Cl}_2}^p}{x_{\text{COCl}_2}^p} p$$

3. Реакцияда қатнашувчи моддаларнинг моляр миқдори ортиши билан борадиган реакцияларда босим ортиши натижасида мувозанат ўнгга силжийди. Масалан қуйидаги реакция учун,



$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3}^p)^2}{p_{\text{N}_2}^p (p_{\text{H}_2}^p)^3} = \frac{(x_{\text{NH}_3}^p)^2 p^2}{x_{\text{N}_2}^p p (x_{\text{H}_2}^p)^3 p^3} = \frac{(x_{\text{NH}_3}^p)^2}{x_{\text{N}_2}^p (x_{\text{H}_2}^p)^3 p^2}$$

Босим ортиши билан тенгламанинг махражи ортади, яъни реакция маҳсулотининг миқдори ортади.

### Термодинамик потенциаллар.

Энтропия изоляцияланган системада ўз-ўзидан жараённи бориши эҳтимоллини белгиловчи функция ҳисобланади. Ёпиқ системалар учун шунга ўхшаш функциялар термодинамик потенциаллар: Гелмголтц

энергияси  $A$  (изохор-изотермик потенциал) ва Гиббс энергияси  $G$  (изобар-изотермик потенциал) ҳисобланади. Кимёда кўпроқ Гиббс энергияси аҳамиятлироқ, чунки кимёвий реакциялар кўпроқ доимий босимда кетади. Гелмголд энергияси ва Гиббс энергиялари қуйидагича ифодаланади:

$$A = U - TS \quad (14)$$

$$G = H - TS \quad (15)$$

Гелмголд энергиясининг физик маъносини тушуниш учун қуйидаги тенглама

доимий ҳажм ва температурада дифференциалланади.

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W' \quad (16)$$

$$W' \leq T(S_{\text{охир}} - S_{\text{бошл}}) - (U_{\text{охир}} - U_{\text{бошл}}),$$

$$W' \leq T(U_{\text{бошл}} - TS_{\text{бошл}}) - (U_{\text{охир}} - TS_{\text{охир}}),$$

$$W' \leq A_{\text{бошл}} - A_{\text{охир}} \text{ ёки } W' \leq - (A_{\text{охир}} - A_{\text{бошл}}), \quad W' \leq -\Delta A \quad (17)$$

Тенглик белгиси қайтар жараёнларга, тенгсизлик белгиси қайтмас жараёнларга тегишли.

17 тенгламадан кўринадикки, Гелмголд энергиясининг камайиши жараённинг фойдали ишига тенг ёки катта. Гелмголд энергияси системанинг иш бажариш қобилиятини кўрсатади, яъни изохор-изотермик жараёнда энергиянинг ишга айланган қисмини белгилайди.

Гиббс энергиясини Гелмголд энергияси орқали ифодалаш мумкин.

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

$$-\Delta G = -\Delta A - p\Delta V \quad (19)$$

Гиббс энергиясининг камайиши жараённинг максимал фойдали ишига тенг ёки ундан катта. Гиббс энергияси ҳам системанинг иш бажариш қобилиятини кўрсатади, яъни изобар-изотермик жараёнда энергиянинг ишга айланган қисмини белгилайди. Гиббс ва Гелмголд энергиялари *эркин энергия* ҳам дейилади.

Шундай қилиб, иккита муҳим ҳолатда кимёвий реакциянинг фойдали иши 0 га тенг: 1) реакция тўла қайтмас йўл билан бораётган бўлса; 2) реакция бораётган система барқарор мувозанат ҳолатида бўлса.

Иккала термодинамик потенциал ҳам ҳолат функциялари бўлиб, реагентлар табиатига, массасига ва температурага боғлиқ. Бундан ташқари, Гиббс энергияси босимга, Гелмголд энергияси ҳажмга боғлиқ. Термодинамик потенциалларнинг абсолют қийматлари маълум эмас, ҳисоблашларда уларнинг ўзгаришидан фойдаланилади.

Гиббс энергияси изобар-изотермик шароитда қайтар жараёнда ўзгармайди ва қайтар жараёнда камаяди. Демак, Гиббс ва Гелмголд энергияларининг



Ўзгариш катталикларидан доимий температура ва доимий босимда ҳамда доимий температура ва доимий ҳажмда ўз-ўзидан борадиган жараёнлар йўналиши ҳақида хулоса чиқариш мумкин. Термодинамик потенциаллар – жараёнлар йўналганлигини баҳолашнинг энг мақбул мезонидир. Агар ёпик системаларда ўз-ўзидан борадиган жараёнлар боришининг мезони  $dA \leq 0$  ва  $dG \leq 0$  бўлса, жараёнларнинг бориши чегараси шарти қуйидагилар ҳисобланади:

$$dA = 0 \text{ ва } A = \min$$

$$dG = 0 \text{ ва } G = \min$$

Ушбу ифодалардан келиб чиқадики, мувозанат ҳолати термодинамик потенциалларнинг минимал ва доимий қийматлари билан характерланади. Агар жараённинг термодинамик потенциаллари ўзгариши ҳисобланса, уларнинг ишоралари бўйича жараён бориш эҳтимоли ва йўналиши ҳақида фикр юритиш мумкин.

Изотермик жараёнда изохор ёки изобар потенциалнинг ўзгариши қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

14 ва 15 тенгламалардан Гиббс-Гелмголтц тенгламасини келтириб чиқариш мумкин:

$$\Delta A = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V \quad (20)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (21)$$

Мазкур тенгламалар Гиббс-Гелмголтц тенгламаси дейилади.

$\left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V = -\Delta S$  ва  $\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$  бўлганлиги учун 20 ва 21 тенгламалар

қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (22)$$

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

22 ва 23 тенгламалардан кўпинча реакция давомида Гиббс ва Гелмголтц энергияларининг ўзгаришини ҳисоблашда фойдаланилади.

Очиқ системаларда борадиган кимёвий реакциялар давомида ҳар бир компонентнинг массаси ўзгаради. Бу ўзгариш ҳар бир компонентнинг ва бутун системанинг энергетик ҳолатига таъсир этади. Шунинг учун очик системалар учун термодинамик потенциаллар ташқи омилларгагина эмас, балки ҳар бир компонентнинг миқдорига ҳам боғлиқ.

$$A = f(T, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$$

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

$n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  – реакцияда қатнашувчи ҳар бир компонентнинг моллар сони.  $A$  ва  $G$  функциялар реакциянинг барча қатнашчилари бўйича дифференциалланса умумий тарзда қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{i-1}} = \bar{A}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{i-1}} = \bar{G}_i = \mu_i \quad (1)$$

Тенгламадаги  $\mu_i$  реакцияда қатнашаётган  $i$  модданинг *кимёвий потенциали* дейилади.

Кимёвий потенциалнинг физик маъносини тушуниш учун энергиянинг ҳар бир турини иккита катталиқнинг кўпайтмаси деб қараш керак: 1) интенсивлик омили (интенсив хосса) ни; 2) ҳажм омили (экстенсив хосса) ни. Кимёвий энергия кимёвий потенциални масса ўзгаришига кўпайтмаси билан аниқланади, яъни  $\mu dn$ . Шундай қилиб кимёвий потенциал  $\mu$  кимёвий энергиянинг интенсивлик омили ҳисобланади. Иккита ҳар хил потенциалга эга бўлган система ўзаро таъсирлашганда, ҳажм омили сабабли потенциаллар тенглашади, яъни кимёвий потенциал массани бир системага ўтказилишида ҳарактантирувчи куч вазифасини бажаради ва натижада мувозанат қарор топади. Бундан келиб чиқадики, очиқ системалар учун термодинамик потенциалларнинг тўлиқ дифференциаллари қуйидагича ифодаланади:

$$dA \leq -pdV - SdT + \sum_1^i \mu_i dn_i$$

$$dG \leq Vdp - SdT + \sum_1^i \mu_i dn_i$$

Изобар-изотермик ва изохор-изотермик шароитларда борадиган жараёнлар учун ушбу ифодалар қуйидагича соддалаштирилади:

$$dA \leq \sum_1^i \mu_i dn_i$$

$$dG \leq \sum_1^i \mu_i dn_i$$

1 тенглама индивидуал модданинг энергетик ҳолатини характерловчи термодинамик потенциаллардан фарқли равишда кимёвий потенциал кўп компонентли системадаги модданинг энергетик ҳолатини характерлайди. Кимёвий потенциалнинг катталиги модданинг табиатига, босимга, температурага ва концентрацияга боғлиқ. Алоҳида (индивидуал) моддалар учун термодинамик ва кимёвий потенциал бир қийматга эга, яъни  $\mu_i = G_i$  ёки  $d\mu_i = dG_i$ . Индивидуал ҳолатдаги идеал газнинг кимёвий потенциали ифодасини қуйидаги тенгламадан чиқариш мумкин:

$dG \leq Vdp - SdT$   $T=\text{const}$  бўлганда  $dG \leq Vdp$

Менделеев-Клапейрон тенгламасига мувофиқ,  $V=RT/p$ ,

шунинг учун  $dG = d\mu_i = RTdp_i/p_i$ . Ушбу ифода доимий температура бўйича интегралланса ва стандарт шароит ( $p=1,033 \cdot 10^5$  Па) га татбиқ қилинса куйидаги ифода келиб чиқади:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i^*$$

Тенгламадаги  $\mu_i^0$  - стандарт кимёвий потенциал,  $p_i^0$  - индивидуал газнинг босими.

Индивидуал ҳолатдаги реал газнинг кимёвий поенциали куйидагича ифодаланади:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i^*$$

$f_i^*$ -фугитивлик (учувчанлик). Фугитивлик реал газнинг босимини ифодалайди. У идеал газ тенгламасига қўйилганда тенгламани реал газларга нисбатан қўллаш имкониятини беради. Фугитивлик босим ўлчамларига эга ва берилган температурада босимга пропорционал:  $f=\gamma p$ .  $\gamma$  - фугитивлик коэффиценти дейилади.  $p \rightarrow 0$  бўлганда  $\gamma \rightarrow 1$ . Тенглама газлар аралашмасига қўлланилганда фугитивлик ўрнига фаоллик  $a_i$  дан фойдаланилади. Фаоллик концентрация билан куйидагича боғлиқ:  $a=\gamma c$ , бу ерда  $\gamma$ -фаоллик коэффиценти.

У ҳолда кимёвий потенциални куйидагича ифодалаш мумкин:

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

Фаоллик коэффиценти реал ҳолатдаги газлар аралашмасининг хоссаларини идеал ҳолатдагисидан четланишини кўрсатади.

### **Фазавий мувозанатлар.**

Термодинамик системага кирувчи моддалар битта ёки бир нечта фазалар ҳосил қилиб, ҳар хил агрегат ҳолатларда бўлиши мумкин. Бир нечта фазадан ташкил топган система *гетероген фаза* ва бундай системада вужудга келган мувозанат *гетероген ёки фазавий мувозанат* дейилади.

Гетероген системаларда фазавий мувозанат шартлари куйидагилар:

Системанинг барча фазаларида бир хил температура бўлиши (термик шарт, I);

Ҳар бир компонент барча фазаларда бир хил босимга эга бўлиши (механик шарт, II);

Ҳар бир компонент барча фазаларда бир хил кимёвий потенциалга эга бўлиши (кимёвий шарт, III).

$$T^I = T^{II} = \dots = T^{\Phi} \text{ (I)}$$

$$p^I = p^{II} = \dots = p^{\Phi} \text{ (II)}$$

$$\mu^I = \mu^{II} = \dots = \mu^{\Phi} \text{ (III)}$$

*Фаза (Ф)-гетероген системанинг ажратиш сирти билан чегараланган ва ташқи таъсир бўлмаганда ўзининг ҳар бир нуқтасида бир хил кимёвий, физик ва термодинамик хоссаларга эга бўлган қисмидир. Ҳар бир фаза гомоген бўлади, лекин узлуксиз бўлмайди, яъни алоҳида кристаллардан ташкил топган бўлиши мумкин.*

Системадаги фазалар сонига кўра бир фазали, икки фазали, уч фазали ва кўп фазали системалар фарқланади.

Суюқ ва қаттиқ фазалар конденсирланган фазалар дейилади. Система бир ёки бир нечта компонентдан ташкил топган бўлиши мумкин.

*Компонент деб, системанинг таркибий қисми бўлган, системадан ажратиб олиш мумкин бўлган ва мустақил мавжуд бўла оладиган индивидуал кимёвий моддага айтилади.*

Компонентлар сони ( $K$ ) деб термодинамик системанинг барча фазаларини ҳосил қилиш ва исталган фазанинг таркибини математик ифодалаш учун зарур бўлган индивидуал кимёвий моддаларнинг энг кичик сонига айтилади. Компонент таърифидан ва компонентлар сонидан қуйидаги хулосалар келиб чиқади:

1. Ҳар бир компонент бошқа компонентларда мустақил равишда ўзгара олади ва мавжуд бўла олади.
2. Компонентлар сонини аниқлашда системанинг барча таркибий қисми ҳисобга олинмайди. Масалан, ош тузининг сувли эритмасида бир нечта турдаги заррачалар ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) бўлишига қарамасдан иккита компонент -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  мавжуд, чунки бошқа заррачалар мустақил мавжуд бўла олмайди ва уларни алоҳида ажратиб олиб ҳам бўлмайди.
3. Агар системани ташкил қилувчи моддалар ўзаро таъсирлашмаса, компонентлар сони  $K$  системадаги моддалар сони  $R$  га тенг. Кимёвий реакцияларда  $K$  нинг қиймати  $R$  дан  $g$  бирликка кичик.  $g$  реакциянинг мустақил тенгламалари сонига тенг. Масалан,  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  системада  $g=1$ ,  $K=3-1=2$ .

Кимёвий реакция мавжуд бўлганда системадаги компонентлар сони системадаги моддалар сонининг ушбу моддалар мувозанат концентрацияларини боғловчи тенгламалар сони айримасига тенг бўлади. Водород, азот

ва аммиакдан иборат мувозанат системани мисол тариқасида келитириш мумкин:



Тўғри реакцияда уччала компонентнинг мувозанат концентрациялари ва ёки парциал босимлари битта тенглама билан ўзаро боғланган.

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3}^*)^2}{p_{\text{N}_2}^* (p_{\text{H}_2}^*)^3}$$

Бу ерда  $p^* = p/p^0$  – парциал босим,  $p$  – умумий босим,  $p^0$  – стандарт босим. Мазкур ҳолатда мувозанат системанинг ҳосил бўлиши учун системани ташкил қилувчи учта моддadan иккитасини ихтиёрий ўзгартириш мумкин. Учинчи модданинг концентрацияси маълум аҳамиятга эга бўлади холос.

Компонентлар сонига кўра *биркомпонентли*, *иккикомпонентли* ва ҳ.к. системалар мавжуд.

Системанинг ҳолати эркинлик даражалари (вариантлиги) сони билан характерланади.

*Эркинлик даражалари сони (C) – бу системанинг ҳолатини белгиловчи термодинамик параметрлар сони бўлиб, уларни системадаги фазалар сонини ўзгартирмаган ҳолда ихтиёрий (бир-биридан мустақил равишда) ўзгартириш мумкин.*

Бундай параметрларга ташқи омиллар (температура, босим) ва ички омиллар (компонентлар концентрацияси) киради. Эркинлик даражалари сони бўйича системалар инвариант ( $C=0$ ), моновариант ( $C=1$ ), бивариант ( $C=2$ ) ва ҳ.к.ларга бўлинади. Масалан доимий босимда тузнинг тўйинган эритмаси битта эркинлик даражасига эга. Ҳар бир исталган температурага тўйинган эритманинг қатъий белгиланган концентрацияси мувофиқ келади. Ташқи параметрлар ўзгартирилганда системадаги мувозанат бузилади, бунда компонентлар концентрацияси ўзгаради ёки эски фазалар йўқолади ва янгилари пайдо бўлади. Компонентлар сонига ва ташқи параметрлар ўзгаришига боғлиқ равишда системадаги эркинлик даражаларини ҳисоблаш 1876 йилда Гиббс томонидан таклиф этилган фазалар қонундаси бўйича амалга оширилади.

$$C = K - \Phi + 2 \quad (1)$$

Мувозанатдаги системага ташқи омиллардан босим ва температура таъсир этаётга бўлса, эркинлик даражалари сони компонентлар сонидан фазалар сони +2 нинг айирмасига тенг.

Агар ташқи омиллардан фақат температура таъсир этаётга бўлса, босим доимий ёки аксинча бўлса, фазалар қондаси қуйидагича ифодаланади:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (2)$$

Биркомпонентли икки фазали системалар катта амалий аҳамиятга эга. Бундай системалар моддаларнинг суюқланишида, буғланишида ва сублимацияда, яъни фазавий ўтишларда (ўзгаришларда) ҳосил бўлади.

Фазавий ўтишлар фазавий ўзгариш температурасини ташқи босимга ёки тўйинган буғ босимини система температурасига боғлиқлиги билан характерланади. Бундай боғлиқликларни ифодаловчи тенгламани 1834 йилда Клапейрон таклиф қилган, 1836 йилда Клаузиус ушбу тенгламани такомиллаштирган.

Мисол тариқасида сув  $\Leftrightarrow$  буғ, яъни сувнинг буғга ўтиши ва аксинча жараёндан иборат системадаги мувозанатни кўриб чиқиш мумкин.

$dG \leq Vdp - SdT$  тенгламага мувофиқ, температура ва босимнинг ўзгариши билан сув учун Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидагича ифодаланади:

$$dG_{H_2O}^c = -S_{H_2O}^c dT + V_{H_2O}^c dp \quad (3)$$

$$dG_{H_2O}^{\delta} = -S_{H_2O}^{\delta} dT + V_{H_2O}^{\delta} dp \quad (4)$$

$S_{H_2O}^c$ ,  $S_{H_2O}^{\delta}$  - сувнинг суюқ ва буғ фазадаги моляр энтропияси;

$V_{H_2O}^c$ ,  $V_{H_2O}^{\delta}$  - сувнинг суюқ ва буғ фазадаги моляр ҳажми.

Мувозанат қарор топганда  $dG_{H_2O}^c = dG_{H_2O}^{\delta}$ . Демак,

$$-S_{H_2O}^c dT + V_{H_2O}^c dp = -S_{H_2O}^{\delta} dT + V_{H_2O}^{\delta} dp \quad \text{ёки} \quad (S_{H_2O}^{\delta} - S_{H_2O}^c) dT = (V_{H_2O}^{\delta} - V_{H_2O}^c) dp \quad (5),$$

бундан

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{H_2O}^{\delta} - S_{H_2O}^c}{V_{H_2O}^{\delta} - V_{H_2O}^c} = \frac{\Delta S_{\phi, \dot{y}}}{\Delta V_{\phi, \dot{y}}} \quad (6)$$

1 моль модданинг фазавий ўтиши давомида энтропиянинг ўзгариши  $\Delta S_t$  билан белгиланади ва фазавий ўтишнинг моляр иссиқлиги  $\Delta H_t$  ҳамда фазавий ўтиш температураси  $T_t$  орқали ифодаланади.  $\Delta S_t$  б тенгламага қўйилса, Клапейрон тенгламаси ҳосил бўлади:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T_t \Delta V_t} \quad \text{ёки} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T_t \Delta V_t}{\Delta H_t} \quad (7)$$

Мазкур тенглама мувозанат ҳолатидаги бир компонентли фазали системаларнинг барча фазавий ўтишлари учун амал қилади.  $dp/dT$  нисбат

буғланиш ва сублиматланиш жараёнларида температура бир бирликка ўзгарганда тўйинган буғ босими қандай ўзгаришини кўрсатади.  $dT/dp$  нисбат эса, суюқланиш, кристалланиш ва полиморф ўзгаришларда босим бир бирликка ўзгарганда температура неча градусга ўзгарганини кўрсатади. 7 тенглама бўйича кўпинча ҳар хил босимлардаги фазавий ўтишлар температураси аниқланади, чунки фазавий ўтиш температурасини аниқлаш катта амалий аҳамиятга эга.

Ҳисоблашларда  $\Delta H_t$  ва  $\Delta V_t$  моляр (Ж/моль ва м<sup>3</sup>/моль) ёки солиштирма (Ж/кг ва м<sup>3</sup>/кг) бўлиши керак.  $\Delta H_t$  Ж/молда,  $\Delta V_t$  м<sup>3</sup>/моль,  $T_t$  Келвинда ифодаланади. Тенгламанинг чап қисмини ўлчами ўнг қисмига мувофиқ келади.

$$\left[ \frac{\Delta H_t}{T_t \Delta V_t} \right] = \left[ \frac{\text{Ж} \cdot \text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^3} \right] = \left[ \frac{\text{Ж}}{\text{К} \cdot \text{м}^3} \right] = \left[ \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{К} \cdot \text{м}^3} \right] = \left[ \frac{\text{Па}}{\text{К}} \right]$$

7 тенгламада  $\Delta H_t$  ва  $\Delta V_t > 0$  дан катта, демак, суюқланиш жараёнларида  $dp/dT$  нинг ишораси  $\Delta V_t = V_c - V_k$  нинг ишораси билан белгиланади. Аксарият моддалар учун  $V_c > V_k$ , яъни  $\Delta V_t > 0$ , демак  $dp/dT > 0$ . Бу, босим ортиши билан суюқланиш температураси ортишини кўрсатади. Лекин айрим ҳолатларда бунинг акси кузатилади. Масалан сув, чўян, висмут учун  $V_c < V_k$ , шунинг учун босим ортиши билан уларнинг суюқланиш температураси камаяди.

7 тенглама бўйича  $dp/dT$  нинг қийматларини ҳисоблаш учун моддаларнинг моляр ҳажмларини билиш керак. Аксарият ҳолатларда моддаларнинг моляр ҳажмлари номаълум бўлади. Бундан келиб чиқиб, Клаузиус буғланиш, конденсация ва сублиматланиш жараёнлари учун мазкур тенгламага ўзгартириш киритган. У буғ идеал газ қонунларига бўйсунди, суюқ ва каттиқ моддаларнинг моляр ҳажмларини ҳисобга олмаса ҳам бўлади деб фараз қилган. Чунки суюқликлар ва каттиқ моддаларнинг ҳажми газларнинг ҳажмига қараганда кичик бўлади. Бундан келиб чиқиб,  $\Delta V_t \approx V_g$ . Буғ ҳажмини Менделеев-Клапейрон тенгламаси орқали ифодалаб Клаузиус қуйидаги тенгламани келтириб чиқарди:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} p \quad \text{ёки} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{RT^2}{\Delta H p} \quad (8)$$

Ушбу тенглама *Клапейрон-Клаузиус тенгламаси* дейилади. Тенглама мувозанатдаги фазалардан бири буғ бўлган фазавий ўзгаришлар жараёнларини тахминий ифодалайди.  $\Delta H$  катталиқ тегишли равишда моляр буғланиш, конденсация ёки сублиматланиш иссиқлиги ҳисобланади. 8

тенглама бўйича  $\Delta H$  катталиқ ёки  $\Delta H=f(T)$  боғлиқлик топилади. Бунинг учун тажриба йўли билан  $p=f(T)$  ва кейин  $dp/dT$  аниқланади.

Справочник маълумотлари бўлмаганда  $\Delta H$  ни Трутон қоидаси бўйича тахминий ҳисоблаш мумкин:  $\Delta H_6/T_6=88$ ,

Бу ерда  $\Delta H$ -Ж/моль,  $T_6$ -нормал босимдаги қайнаш температураси.

Юқоридаги тенгламалар кутбсиз суюқликларга нисбатан қўлланилади ва кутбланган ассоцияланган суюқликларга қўлланилмайди. Шунга ўхшаш тенгламалар органик моддаларнинг  $\Delta H_{\text{суюқл.}}$  ни топиш учун ҳам белгиланган:  $\Delta H_{\text{суюқл.}}/T_{\text{суюқл.}}=55$ .

Трутон тенгламасининг коэффиценти муайян физик маънога эга:  $\Delta H/T=\Delta S$ , яъни фазавий ўтишда энтропиянинг ўзгаришидир. Унинг ўлчами энтропия ўлчамига мувофиқ келади.

**Мисол.** Агар нормал қайнаш температурасида  $dp/dT = 3,53 \cdot 10^3$  Па/К бўлса, диэтил эфирнинг буғланиш иссиқлигини ҳисобланг.

Ечиш: 8 тенгламага мувофиқ,

$$\Delta H = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} = 3,53 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 307,9^2 \frac{1}{1,013 \cdot 10^5} = 2,74 \cdot 10^4 \text{ Ж / моль}$$

Мисол. Хлорбензолни 132 °С қайнаш температурасидаги буғланиш иссиқлигини ҳисобланг.

Ечиш: Трутон тенгламасига мувофиқ,

$$\Delta H_6 = T_6 \cdot 88 = (273,15 + 132)88 = 35600 \text{ Ж / моль}.$$

## **Фазавий ўтишлар. Фазалар қоидасини бир компонентли системаларга қўллаш**

Фазавий ўтиш деб модданинг термодинамик мувозанатни характерловчи ҳолат параметрларининг ўзгариши натижасида бир фазавий ҳолатдан иккинчисига ўтишидир. Бир компонентли системадаги фазавий ўтиш содир бўлаётган босим, температура ёки бошқа физик катталиқларнинг қиймати *ўтиш нуқтаси* дейилади. 1-тур фазавий ўтишда Гиббс энергиясининг босим, температура ва параметрлар бўйича биринчи ҳосилалари ушбу параметрлар ўзгариши билан сакраб ўзгаради. Бунда ўтиш иссиқлиги ютилади ёки чиқади. Бир компонентли системада  $T_1$  ўтиш температураси  $p_1$

босим билан Клаузиус-Клапейрон тенгламаси орқали боғланган:  $\frac{dp_1}{dT_1} = \frac{Q}{T_1 \Delta V}$

, бу ерда  $Q$ -ўтиш иссиқлиги,  $\Delta V$ -ҳажм ўзгариши (“сакраши”). 1-тур фазавий ўтишлар учун бошқа фаза “муртаги” ҳосил бўлиши ва охиригиз тезлик билан фазавий ўтиш содир бўлиши учун зарур бўлган ҳодисалар (гистерезис



ходисалар), масалан фазалардан бирининг ўта совиши ёки қизиб кетиши хосдир.

1-тур фазавий ўтишлар табиатда кўп учрайди. Масалан, газ фазасидан суюқ фазага буғланиш ва конденсатланиш, суюқланиш ва қотиш, газ фазасидан қаттиқ фазага сублимация ва конденсация (десублимация), кўплаб полиморф ўзгаришлар, айрим қаттиқ жисмлардаги структура ўзгаришлари ва б. Тоза ўтаўтказувчилар кучли магнит майдони таъсирида 1-тур фазавий ўтиш бўйича нормал ҳолатга ўтади.

2-тур фазавий ўтишларда Гиббс энергияси ва унинг температура, босим ва бошқа параметрлар бўйича биринчи ҳосилалари узликсиз ўзгаради, иккинчи ҳосилалари эса (иссиқлик сиғими, сиқилувчанлик ва термик кенгайиш коэффициентлари) параметрларни узликсиз ўзгаришида сакраш билан ёки сингуляр ўзгаради. Бунда иссиқлик ютилмайди ҳам, чиқмайди ҳам, гистерезис ва метастабил ҳолат кузатилмайди. 2-тур фазавий ўтишларга парамагнит ҳолатдан спонтан магнитланиш пайдо бўлиши билан ферромагнит ёки антиферромагнит ҳолатга ўтиши, спонтан қутбланиш пайдо бўлиши билан диэлектрик-сегнетоэлектрик ўтиши, иссиқлик сиғимини аномал ортиши билан кечадиган смектик суюқ кристалларни нематик суюқ кристалларга ўтиши каби жараёнлар киради. Фазавий ўтишлар босимга боғлиқ бўлиши ҳам мумкин. Кўплаб моддалар кичик босимларда зич бўлмаган структурали кристаллар ҳосил қилиши мумкин. Масалан графит структураси ана шундай тузилишга эга. Керакли даражада юқори босимда бундай структуралар учун Гиббс энергияси қийматлари катта бўлади. Кичик қийматлар эса, зич жойлашган мувозанат фазалар учун хосдир. Шунинг учун юқори босимда графит олмосга айланади.

Бир компонентли системалар учун фазалар қоидаси  $C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$  шаклида ифодаланади. Агар система эркинлик даражасига эга бўлмаса (инвариант бўлса)  $\Phi = 3$  бўлади. Бир компонентли мувозанат системада учтагача фаза бўлиши мумкин. Системанинг максимал эркинлик даражаси 2 дан кичик бўлмаслиги керак. Демак,  $\Phi = 1$  да  $C_{max} = 1 - 1 + 2 = 2$ . Ушбу эркинлик даражалари температура ва босимдир.

Босимни температурага ёки босимни таркибга ва температуранинг таркибга боғлиқлиги графиги **ҳолат диаграммаси** дейилади. Ҳолат диаграммалари ёрдамида фазалар сонини, фазалар мавжуд бўладиган чегараларни, компонентларнинг ўзаро таъсири характерини, янги ҳосил бўладиган бирикмалар ва уларнинг таркибини аниқлаш мумкин. Ҳолат диаграммалари

индивидуал моддаларни ажратиб олмасдан таҳлил ўтказиш имкониятини ҳам беради.

Расмда сувнинг ҳолат диаграммаси берилган. Диаграмма сувнинг қаттиқ, суюқ ва буғ ҳолатига тегишли учта қисмга бўлинган. Ҳар бир қисм чегарасида фазалар сонини ўзгартирмасдан туриб босим ва температуранинг ихтиёрий ўзгартириши мумкин, чунки  $\Phi = 1$  бўлганда  $C = 1 - 1 + 2 = 2$ . АО, ВО ва СО эгри чизиқлар системада мувозанатда иккита фаза мавжуд бўлганда босим ва температуранинг характерлайди. Ҳар бир эгри чизиқ фазавий ўтиш температурасини ташқи босимга боғлиқлигини кўрсатади. Эгри чизиқларнинг оғиш бурчаги Клапейрон тенгламаси бўйича аниқланади:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{c \leftrightarrow b} = \frac{\Delta H_t}{T_t(V_b - V_c)}$$

$V_b > V_c$  бўлганлиги учун  $\Delta V > 0$ . Сувнинг буғ ҳолатига ўтиши жараёнида иссиқлик ютилгани учун  $\Delta H_t > 0$ . Демак, температура ортиши билан босим ҳам ортади ва эгри чизиқ ўнг томонга оғади. ОА чизиқ сувнинг музлаш температурасини ташқи босимга боғлиқлигини кўрсатади. Ушбу жараён қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{m \leftrightarrow c} = \frac{\Delta H_t}{T_t(V_c - V_m)}$$

Сув мисолида  $V_m > V_c$  бўлганлиги учун  $\Delta V < 0$  (аксарият моддалар учун эса  $\Delta V > 0$ ). Агар  $\Delta V < 0$  бўлса тенгламанинг чап томони ҳам 0 дан кичик бўлади, шунинг учун ОА чизиқ чап томонга оғади.

Уччала эгри чизиқдан бирида берилган нуқтада система моносариант бўлади, яъни эркинлик даражаси 1 га тенг ( $C = 3 - 2 = 1$ ). Демак, ихтиёрий равишда босим ёки температура ўзгартирилиши мумкин. Иккинчи параметр эса биринчисига боғлиқ равишда ўзгаради. Масалан берилган  $T_1$  температурада суюқлик-буғ мувозанати фақат  $p_1$  босимда мавжуд бўлиши мумкин (диаграммадаги  $b$  нуқта). Агар  $T_1$  температурада босим ўзгартирилса система икки фазали ҳолатдан бир фазали ҳолатга ўтади.

Диаграммадаги О нуқтада уччала фаза бир вақтда мавжуд бўлиб, бунда система инвариант бўлади ( $C = 1 - 3 + 2 = 0$ ). Бу нуқта сувнинг учламчи нуқтаси дейилади. Учламчи нуқтада температура  $0,0076$  °С га ва босим  $1,033 \cdot 10^5$  Па га тенг бўлади. Параметрлардан бирортасининг ўзгариши ҳам мувозанатнинг бузилишига сабаб бўлади ва фазалардан йўқолади.

## ЭРИТМАЛАР

*Эритмалар деб, икки ёки ундан ортиқ компонентлардан ташкил топган термодинамик барқарор гомоген системаларга айтилади.*

Эритмалар газсимон, суюқ ва қаттиқ эритмаларга бўлинади. Газсимон эритмаларга газлар аралашмалари киради. Суюқ эритмаларга газлар, суюқ моддалар ва қаттиқ моддаларнинг суюқликлардаги эритмалари, қаттиқ эритмаларга эса суюқланмаларни совутилганда ҳосил бўладиган қаттиқ фазалар киради. Амалда кўпроқ суюқ эритмалар учрайди.

Эритма эритувчи ва эриган моддадан иборат, лекин термодинамик нуқтаи назардан эритманинг барча таркибий қисмлар бир хил бўлади. Эритувчи деб, одатда эритмадаги миқдори кўпроқ моддага айтилади. Эритманинг муҳим кўрсаткичларига унинг таркиби ва компонентлар таркиби киради.

### **Эритмалар концентрацияларини ифодалаш усуллари.**

Эритмалар билан ишлаганда турли концентрациядаги эритмалар тайёрлаш зарур бўлади. Ишлатилиш мақсадига кўра турли хил концентрациядаги эритмалар тайёрлаш мумкин. Амалда концентрацияларни ифодалашнинг куйидаги усуллари мавжуд:

1. Моляр улуш ( $x_i$ ) – берилган модданинг моль миқдорини системадаги умумий моллар миқдорига нисбати.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}; x_i(\%) = \frac{n_i \cdot 100}{\sum n_i} \quad (1)$$

2. Ҳажмий улуш ( $\varphi_i$ ) – берилган модданинг ҳажмини системанинг умумий ҳажмига нисбати.

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}; \varphi_i(\%) = \frac{V_i \cdot 100}{V} \quad (2)$$

3. Масса улуши ( $\omega_i$ ) – берилган модданинг массасини системанинг умумий массасига нисбати.

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}; \omega_i(\%) = \frac{m_i \cdot 100}{\sum m_i} \quad (3)$$

4. Компонентнинг моляр концентрацияси ( $c$ )–системадаги модда миқдорининг (моль) шу системанинг ҳажмига нисбати.

$$c_M = \frac{n}{M} = \frac{m}{MV} \quad (4)$$

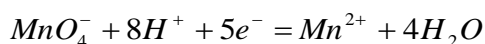
5. А компонентнинг моляр концентрацияси ( $m_A$ ) – системадаги модда миқдорининг (моль) эритувчи массасига (кг) нисбати.

$$m_A = n / m_э \quad (5)$$

Мисол учун, 1 молялли эритма дейилганда 1 кг эритувчида 1 моль модда эриганда ҳосил бўлган эритма тушунилади. Моляр концентрация кўпроқ изотермик шароитда борадиган реакциялар учун қўлланилади.

6. Эквивалент моляр концентрацияси – А модданинг массасини (эквивалентнинг моляр массаларида) шу модда мавжуд бўлган системанинг ҳажмига нисбати.

Модда эквивалентининг моляр массаси деганда модданинг моляр массасини эквивалентлик факторига кўпайтмасига тенг бўлган айни модданинг 1 моль эквиваленти тушунилади. Масалан,  $KMnO_4$  нинг кислотали муҳитдаги эквивалент моляр массаси



тенгламага мувофиқ қуйидагича ёзилади:

$KMnO_4$ нинг 1 моль эквиваленти  $KMnO_4 = f_{эқв} M_{KMnO_4} = 1/5 M_{KMnO_4} = 31,6$  г/моль.

Эквивалентлик фактори  $f_{эқв}$  модда моляр массасининг қанча улуши берилган кислота-асос реакциясида битта водород ионига ёки оксидланиш-қайтарилиш реакциясидаги битта электронга эквивалент бўлишини кўрсатувчи сондир.  $f_{эқв}$  қиймати реакциянинг стехиометрик тенгламаси асосида ҳисобланади. Мисол учун юқоридаги реакцияда 5 та электрон иштирок этганлиги учун  $KMnO_4$  нинг эквивалентлик фактори 1/5 га тенг.

Эквивалент моляр концентрацияси қуйидагича ифодаланади:

$$c_э = \frac{n[f_{эқв}M]}{V} \quad (6)$$

Эквивалент моляр концентрация *моль/л* да, *моль/м<sup>3</sup>* ва *моль/дм<sup>3</sup>* да ифодаланади, лекин “нормаллик” ишлатилмайди.

**Эриш жараёни механизми ҳақида тушунча.** Суюқ эритмалар табиати ва хоссалари жиҳатидан хилма-хил бўлганлиги учун уларни миқдорий жиҳатдан тавсифлаш қийин. Эритмалар ҳақидаги тушунчаларни ривожланиши натижасида икки хил назария вужудга келган.

1) *Физик назария* (С.Аррениус, В.Оствалд, Я.Вант-Гофф) га кўра эриш жараёни эриган модда заррачаларини эритувчи ҳажмида бир текис тарқалишидан иборат. Эритувчи индифферент муҳит вазифасини ўтайди.

2) *Кимёвий назария* (Д.Менделеев, И.Каблуков, Н.Курнаков) га мувофиқ эритма эритувчи, эриган модда заррачалари ва уларнинг ўзаро

водород боғлар ёки электростатик тортишув кучлари орқали боғланишидан ташкил топган беқарор кимёвий бирикмалардан иборат системадир.

Замонавий эритмалар назарияси юқоридаги икки назарияни бирлаштириб, эриш жараёнини ҳар хил қутбланган заррачаларнинг ўзаро таъсирлашуви сифатида қарайди. Молекулаларнинг қутблилиги электр зарядини нотекис тарқалишидан келиб чиқади. Молекуланинг қутблилиги дипол электр моменти билан характерланади.

Эритувчилар ва эриган моддалар қутбли ёки қутбсиз бўлиши мумкин. Спиртлар, кислоталар, эфирлар, кетонлар ва бошқалар қутбли эритувчилардир. Сув нисбатан катта дипол моментига эга ( $\mu=0,610 \cdot 10^{-29}$  Кл·м) бўлганлиги учун қутбли моддаларни яхши эритади. Қутбсиз моддалар қутбли эритувчилар ёмон, қутбсиз эритувчиларда яхши эриши аниқланган.

Қаттиқ моддаларни суюқликларда эриш механизми асосан уч босқичдан иборат: 1) эритувчининг қутбли молекулаларини эриган модда заррачалари атрофида ориентацияси ва ион-дипол боғининг ҳосил бўлиши; 2) эриётган моддадаги боғларнинг узилиши, яъни кристалл панжаранинг бузилиши; 3) ионларнинг эритмада солватланиши.

1- ва 2-босқичларда энергия сарфланади, 3-босқичда эса энергия ажралиб чиқади. Эриш иссиқлиги мазкур энергияларнинг нисбатига боғлиқ. Агар ютилган энергия ажралиб чиққан энергиядан катта бўлса, эриш жараёнида эритма совийди (эндотермик жараён), аксинча бўлса эритма исийди (экзотермик жараён).

Эритмалар ҳосил бўлишининг *термодинамик ва молекуляр-кинетик* шартлари мавжуд. Компонентлардан эритма ҳосил бўлиши босим ва температура таъсирида очиқ системада ўз-ўзидан борадиган жараён ҳисобланади. Бундай жараён давомида Гиббс энергияси камаяди. Идеал эритма ҳосил бўлишида Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\Delta G_a = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7)$$

$x_A$ -эритувчининг моляр улуши,  $x_B$ -эриган модданинг моляр улуши.

$x_A$  ва  $x_B$ нинг қийматлари бирдан кичик бўлганлиги учун  $\ln x_A$  ва  $\ln x_B$ ,  $\Delta G_a$  нинг қийматлари манфий бўлади.  $\Delta G_a$  нинг қиймати ўз-ўзидан эритма ҳосил бўлиш эҳтимолини кўрсатади.

Мисол. Ингаляцион наркоз учун 1 мол азот (I)-оксиди, 2 мол кислород ва 0,4 мол циклопропан 298 К да ва  $1,033 \cdot 10^5$  Па босимда аралаштирилганда  $\Delta G_a$  ни ҳисобланг. Бунда эритма ҳосил бўладими?

Ечиш: ҳар бир компонентнинг моляр улуши аниқланади:

$$x_{N_2O} = \frac{1 \text{ мол}}{(1 \text{ мол} + 2 \text{ мол} + 0,4 \text{ мол})} = \frac{1}{3,4}$$

$$x_{O_2} = \frac{1 \text{ мол}}{(1 \text{ мол} + 2 \text{ мол} + 0,4 \text{ мол})} = \frac{2}{3,4}$$

$$x_{C_3H_6} = \frac{1 \text{ мол}}{(1 \text{ мол} + 2 \text{ мол} + 0,4 \text{ мол})} = \frac{0,4}{3,4}$$

1 тенгламага мувофиқ

$$\Delta G_a = 3,4 \cdot 8,31 \cdot 298 [1/3,4 \ln(1/3,4) + 2/3,4 \ln(2/3,4) + 0,4/3,4 \ln(0,4/3,4)] = -7,78 \text{ кЖ}$$

Демак, ўз-ўзидан эритма ҳосил бўлиши мумкин.

Идеал эритма ҳосил бўлишида энтропиянинг ўзгариши куйидагича ифодаланади:

$$\Delta S_a = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (8)$$

$\ln x$  нингқиймати манфий бўлганлиги учун  $\Delta S_a$  мусбат бўлади. Бу эритма ҳосил бўлишида моддалар аралаштирилган тартибсизланишни ортишига қиёсий тўғри келади.

Шундай қилиб, Гиббс энергиясининг камайиши ва энтропиянинг ортиши эритмалар ҳосил бўлишининг термодинамик шартлари ҳисобланади.

Эритма ҳосил бўлишининг молекуляр-кинетик шарти эритмада эриган модда заррачаларининг диффузияси, эритувчи структурасининг ўзгариши ва молекулалараро таъсир билан белгиланади. Диффузия жараёни эритма ҳажмининг ҳар хил жойларида концентрациянинг бир хил эмаслиги билан белгиланади. Диффузия эритманинг концентрацияси эритманинг барча қисмларида бир хил бўлгунча давом этади. Ўз-ўзидан борадиган эриш жараёни тўйинган эритма ҳосил бўлгунча давом этади. Тўйинган эритмада индивидуал эриётган модданинг кимёвий потенциали шу модданинг эритмадаги кимёвий потенциалига тенг бўлган мувозанат қарор топади. Молекуляр-кинетик нуқтаи назардан, эритма тўйинган бўлади, қачонки, қаттиқ модда сиртидан эритмага ажралиб чиқаётган заррачалар тезлиги эритмадаги заррачаларни қаттиқ модда сиртига чўкиш тезлигига тенг бўлади. Ҳар қандай суяқ эритма ҳосил бўлишида эритувчининг структураси ўзгаради, заррачалар бошқача кўринишда жойлашган янги структуралар ҳосил бўлади, бунинг натижасида молекулалараро таъсир кучлари ҳам ўзгаради.

Эритмаларни умумий назариясининг вазифаси эритмалар хоссасини унинг таркиби ва компонентлар хоссаларига миқдорий боғлиқлигини аниқлашдан иборат. Бундай боғлиқлик мавжудлигини кўрсатувчи муҳим тенгламалардан бири Гиббс-Дюгем тенгламаси ҳисобланади.

### Парциал-моляр катталиклар. Гиббс-Дюгем тенгламаси.

Бошқа системалар каби эритмаларнинг хоссалари ҳам *интенсив* ва *экстенсив* хоссаларга бўлинади. Агар эритмадаги барча компонентларнинг массалари доимий босим ва температурада *n* марта орттирилса, эритманинг интенсив хоссалари (концентрация, зичлик, қовушоклик) ўзгармайди, экстенсив хоссалари (ҳажми, иссиқлик сифими, ички энергия, энталпия) эса *n* марта ортади. Агар система битта компонентдан иборат бўлса, яъни индивидуал модда бўлса, унинг ҳолати массага боғлиқ бўлмаган экстенсив хоссаларнинг моляр катталиклари билан характерланади. Агар система икки ва ундан ортиқ компонентлардан ташкил топган бўлса, ҳар бир компонентнинг экстенсив хоссаларни моляр катталиклари барча компонентларнинг массасига, яъни эритма таркибига боғлиқ. Шунинг учун кўп компонентли системалар ҳолатини характерлаш учун парциал моляр катталиклар қўлланилади. Уларнинг маъносини тушуниш учун қуйидаги мисолдан тушуниб олишимиз мумкин: эритма  $n_1, n_2$  ва  $n_3$  мол миқдордаги компонентлардан иборат бўлсин (компонентларнинг умумий сони  $i$  га тенг). Агар ушбу эритмага доимий температура ва босимда 1 мол биринчи компонент қўшилса,  $z$  экстенсив хоссаси  $\left(\frac{\partial z}{\partial n_i}\right)_{p,T,n-1} = \bar{z}_i$  марта ортади.  $\bar{z}_i$  -

бирор экстенсив хоссанинг парциал моляр катталиги ( $z = G, A, H, U, V$  ва бошқ.).

Жуда кўп миқдордаги эритмага бирор компонентдан 1 мол қўшилганда таркиб доимий ҳисобланади.

Кўришиб турибдики, бирор  $i$  -компонентнинг экстенсив хоссаларини парциал моляр катталиги-ташқи омиллар ва бошқа барча компонентлар миқдори доимий бўлганда,  $i$ -компонентнинг миқдори 1 молга орттирилганда бутун системанинг экстенсив хоссаларини ўзгаришидир. Масалан,  $i$ -компонентнинг парциал моляр катталиги сифатида қуйидагилар бўйлиши мумкин:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n-1} = \bar{G}_i, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n-1} = \bar{H}_i, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n-1} = \bar{V}_i \quad (9) \text{ ва бошқалар.}$$

Фараз қиламизки, катта массали системага ҳар компонентдан чексиз кичик  $dn_1, dn_2, dn_3$  миқдорда қўшилди. Бундай шароитда экстенсив хоссаларнинг, масалан,  $\bar{G}_i$  нинг парциал моляр катталиги доимий бўлади, лекин системанинг умумий хоссалари ўзгаради. Шунинг учун

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots \quad (10)$$

Ушбу тенглама интегралланса Гиббс-Дюгем тенгламаси келиб чиқади.

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \bar{G}_3 n_3 + \dots \text{ ёки } G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \dots \quad (11)$$

Парциал моляр Гиббс ёки Гелмголтц эркин энергиясининг қиймати бир вақтнинг ўзида кимёвий потенциал ҳисобланади. Шуни ҳам таъкидлаш керакки, парциал моляр катталиқ эритманинг хоссаси эмас, балки унга доимий босим, температура ва таркибда 1 мол компонент қўшилганда хоссаларининг ўзгаришидир.

5 тенгламадан келиб чиқадики, эритманинг экстенсив хоссаси алоҳида компонентларнинг айна хоссаларини парциал моляр катталиқларини эритманинг ҳар компонентини моляр миқдорига кўпайтмасига тенг.

Эритма тайёрлаш амалиётида парциал моляр ҳажм  $\bar{V}_m$  дан фойдаланишга тўғри келади. Бунда Гиббс-Дюгем тенгламасини ҳисобга олиш керак.

Мисол учун, кўп миқдордаги сувга 1 мол сув қўшилса, сувнинг умумий ҳажми 18 см<sup>3</sup> га ортади. 1 мол сув кўп миқдордаги тоза этил спиртига қўшилганда спиртнинг ҳажми 14 см<sup>3</sup> га ортади. Бу сувнинг тоза спиртдаги парциал моляр ҳажмидир. Сувнинг моляр ҳажми ва парциал моляр ҳажми орасидаги 4 см<sup>3</sup> фарқ ҳосил бўлган эритманинг структураси ўзгарганлиги билан боғлиқ.

**Вант-Гофф қонуни.** Юқорида таъкидланганидек, эритма ҳосил бўлишининг молекуляр-кинетик шарти эриган модда заррачаларининг диффузиясидир. Диффузия натижасида осмос деб аталадиган жараён содир бўлади.

Агар бирор идиш эритувчи молекулаларини ўтказадиган ва эриган модда молекулаларини ўтказмайдиган ярим ўтказгич парда билан икки қисмга ажратилиб, бир томнига тоза эритувчи, иккинчи томнига эритма қуйилса, идишнинг иккала томонида концентрация тенглашгунча эритувчи молекулалари ярим ўтказгич парда орқали эритма томонга ўтади.

*Эритувчини яримўтказгич парда орқали эриган модда концентрацияси кам томондан концентрация юқори бўлган томонга бир томонлама диффузияси осмос дейилади.*

Осмос ходисаси осмометр деб аталадиган ускунада ўрганилади. Энг содда осмометр каттароқ ҳажмли стакан ва унга туширилган найчали колбасимон идишдан иборат. Стакан эритувчи, масалан сув билан тўлдирилади, ички идишга эса бирор модданинг эритмаси қуйилади. Ички идишнинг туби ярим ўтказгич парда, масалан, целлофан, вискоза ёки бошқа юқори



молекуляр моддадан тайёрланган ярим ўтказгич парда билан беркитилади. Юқорида айтиб ўтилганидек, эритувчи молекулалари мембрана орқали ўта олади, шунинг учун эритувчи ички идишга ўта бошлайди. Натижада ички идишдаги сувнинг сатҳи аста секин кўтарилади. Бунда ички идишдаги эритмага нисбатан гидростатик босим ортади ва эритувчи ички идишдан ташқи идишга ўтиши тезлашади. Маълум вақт ўтгандан кейин икки томонлама диффузия жараёни тезлиги тезлашади ва ички идишдаги эритма сатҳининг кўтарилиш тўхтади.

Осмос жараёнида эритманинг меъёрини тоза эритувчи меъёрига келтириш учун зарур бўлган босим *осмотик босим* дейилади.

Осмотик босим мембрана ва модда табиатига боғлиқ эмас, балки, концентрацияга боғлиқ бўлиб, амалда катта бўлиши мумкин. Масалан, 293 К да концентрацияси 6 м/у га тенг бўлган шакар эритмасининг осмотик босими  $4,36 \cdot 10^5$  Па, денгиз сувининг осмотик босими  $2,83 \cdot 10^6$  Па га тенг. Ҳайвонот ҳужайраларида осмотик босим 300 кПа га етади. Табиатда осмотик босим жуда катта аҳамиятга эга. Ҳужайраларга озуқа моддаларининг кириши ва ҳужайралардан модда алмашинуви маҳсулотларининг чиқарилиши бевосита осмос ходисаси билан боғлиқ. Кўплаб дори моддаларнинг таъсир этиши ҳам осмосга боғлиқ. Мисол учун, бўшаштирувчи воситаларнинг таъсири ичакларда тузлар концентрациясини орттиришга асосланган бўлиб, бунинг натижасида ичакларга сувнинг сўрилиши кучаяди. Жароҳатларни ювиш учун ош тузининг 0,9 м/у концентрацияли изотоник эритмасидан фойдаланилади. Чунки бу эритма ҳужайра эритмалари билан бир хил осмотик босимга эга, шунинг учун ҳужайралар ювиш жараёнида парчаланиб кетмайди.

Осмотик босимни ўрганиш натижасида 1887 йилда Вант-Гофф қуйидаги хулосага келди: жуда суюлтирилган эритмаларда эриган модданинг табиати айни моддани худди шундай шароитларда газ ҳолатдаги табиати билан бир хил бўлади. Демак, суюлтирилган эритмаларга идеал газларнинг ҳолат тенгламасини татбиқ қилиш мумкин. Бунда тенглама қуйидаги кўринишда ифодаланади:

$$\pi V = nRT \quad (12)$$

Бу ерда  $\pi$ -осмотик босим,  $V$ -суюлтирилган эритманинг ҳажми,  $n$ -эриган модданинг моллар сони. Тенгламадаги  $n/V$  нисбат  $c$  га алмаштирилса Вант-Гофф қонунининг ифодаси келиб чиқади:

$$\pi = cRT \quad (13)$$

$c$ -эриган модданинг концентрацияси мол/л. Моляр концентрация молял концентрацияга алмаштирилиши ҳам мумкин.

Демак, осмотик босим концентрацияга тўғри пропорционал.  $\Pi = cR$ , ноэлектродит эритмаларда  $\Pi = f(c)$  боғлиқлик концентрация  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л дан тенг ёки кам бўлганда амал қилади.

### **Раул қонуни.**

Мувозанат буғ босими молкулаларни суюқ ҳолатдан буғ ҳолатига ўтиш қобилиятини кўрсатади. Молкулалар юқори температураларда буғ ҳолатига осонроқ ўтиши маълум. Молекулаларнинг буғ ҳолатига ўтадиган қисми қанча кам бўлса аксинча, буғланиш молекулаларнинг қобилияти шунча кам бўлади. Агар эритманинг ярмини сув, қолган ярмини бошқа модда ташкил қилса, у ҳолда сув буғининг босими тоза сув буғининг босимидан икки марта кам бўлиши керак.

Учувчан бўлмаган моддаларнинг эритмаларини тўйинган буғ босимини ўлчаш натижалари асосида 1848 йилда Раул қуйидаги қонуниятни аниқлади:

*Айни компонентнинг тўйинган буғини эритма устидаги парциал босими ушбу компонентни тоза ҳолатдаги тўйинган буғи босимини унинг эритмадаги моляр улишига кўпайтмасига тенг, яъни*

$$p_i = p_i^* x_i \quad (14)$$

$p_i$ -компонентнинг тўйинган буғини эритма устидаги парциал босими,  $p_i^*$ -тоза ҳолатдаги компонентнинг тўйинган буғи босими,  $x_i$  - компонентнинг эритмадаги моляр улуши.

Мазкур тенглама *Раул қонуни* деб юритилади.

Идеал газлар каби эритмалар ҳам идеал бўлиши мумкин. Барча компонентлари Рауль қонунига бўйсунувчи эритмалар *идеал эритмалар* дейилади.

Идеал эритмаларда бир турдаги ва ҳар хил турдаги молекулалар орасидаги ўзаро таъсирлашувчи кучлар бир хил бўлади. Масалан, А ва В компонентлардан ташкил топган эритмада А-А, А-В ва В-В молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари бир хил бўлса ҳосил бўлган эритма идеал эритма дейилади. Идеал эритмаларда алоҳида моддаларнинг хоссалари уларнинг тоза ҳолдаги хоссаларидан фарқ қилмайди, шунинг учун идеал эритмаларнинг табиати анча содда. Уларнинг табиатини идеал эритмалар қонунлари деб аталадиган Вант-Гофф ва Раул қонунлари аниқ ифодалайди.

Агар идеал эритма иккита учувчан компонентлардан ташкил топган бўлса, Раул қонуни эритувчига ҳам, эриган моддага ҳам татбиқ қилинади. Агар буғ идеал газ хоссаларига эга бўлса,

$$p_A = p_A^* x_A; \quad p_B = p_B^* x_B \quad (15)$$

(15) тенгламалардан ҳар бир компонент бўғининг идеал эритма устидаги парциал босими унинг эритмадаги моляр улушини чизиқли функцияси эканлиги келиб чиқади.

Бўғининг эритма устидаги умумий босими алоҳида компонентлар парциал босимларининг йиғиндисига тенг. Далтон қонуни бўйича бинар эритмалар учун

$$p = p_A + p_B \quad (16)$$

Ушбу ифодага (15) тенглама татбиқ қилинса,

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B \quad \text{ёки} \quad x_A + x_B = 1 \quad \text{бўлганлиги учун} \quad p = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B, \quad \text{бундан} \\ p = p_A^* + x_B (p_B^* - p_A^*) \quad (17)$$

Чекли суюлтирилган эритмаларда ( $c < 0,005$  н.) эритувчининг моляр улуши тахминан бирга тенг бўлганлиги учун эритувчи молкулаларини эритмада тутиб турувчи кучлар тоза эритувчидагидан деярли фарқ қилмайди. Демак Раул қонуни фақат эритувчига қўлланилади.

$$p_A = p_A^* x_A \quad (18)$$

Эриган модда чекли суюлтирилган эритмаларда бу қонунга ва бошқа идеал эритма қонунларига бўйсунмайди. Бу тўйинган буғ босими эриган модда концентрациясига чизиқли боғлиқ, лекин тўғри чизиқ Раул қонунига тўғри келувчи чизиққа мувофиқ келмайди. Эриган модданинг буғ босими Генри қонунига бўйсунди:

*Эриган модда бўғининг парциал босими унинг моляр улушига тенг.*

Бу қонун қуйидагича ифодаланади:

$$p_B = K_B x_B \quad (19)$$

$K_B$ -босим ўлчамига эга бўлган константа, ёки Генри коэффициентини.

Идеал эритмалар учун Генри қонуни барча концентрацияларда амал қилади ва қуйидаги кўринишга эга:

$$p_B = p_B^* x_B \quad (20),$$

яъни идеал эритмаларда Генри коэффициентини тоза компонент бўғининг босимига тенг. Чекли суюлтирилган эритмалар учун  $K_B$  тажриб йўли билан  $p_B = f(x_B)$  боғлиқликни ўрганиш орқали топилади.

## ЭРИТМАЛАРНИНГ КОЛЛИГАТИВ ХОССАЛАРИ

Чекли суюлтирилган эритмалар эритмалар назариясининг ривожланишида катта ўрин тутади. Бундай эритмалар коллигатив хоссаларга эга бўлганлиги боис амалда кенг қўлланилади.

Эритмаларнинг эриган модда табиатига боғлиқ бўлмаган, лекин эритмадаги заррачалар сони билан белгиланадиган хоссалари *коллигатив хоссалар* дейилади. Бундай хоссаларга осмотик босимнинг ортиши, эритувчининг тўйинган буғи босимини эритма устидаги босимини камайиши, эритмаларнинг қайнаш температурасини ортиши ва музлаш температурасининг пасайиши киради.

Эритмаларнинг коллигатив хоссаларини ўрганиш эритмалар ҳақидаги тасаввурларни ривожланишига катта аҳамиятга эга бўлган. Мисол учун Аррениус эритмаларнинг коллигатив хоссаларидан фойдаланиб эритмалар таркибидан эриган модданинг молекулаларидан кўра кўпроқ заррачалар бўлишини, демак эриган модда молекулалари эритмада ионларга ажралишини кўрсатиб берган. Хозирги пайтда эритмаларнинг коллигатив хоссалари асосан номаълум модданинг молекуляр массасини аниқлашда қўлланилади.

### Эритувчининг тўйинган буғи босимини пасайиши.

Иккита (А ва В) компонентдан иборат эритманинг моляр улушлари йиғиндиси  $x_A + x_B = 1$ , демак,  $x_A = 1 - x_B$ . Ушбу ифода 15 тенгламага қўйилса,

$$p_A^* - \frac{p_A}{p_A^*} = x_B \quad \text{ёки} \quad \frac{\Delta p}{p_A^*} = x_B \quad (21)$$

$\frac{\Delta p}{p_A^*}$  нисбат, яни учувчан бўлмаган модда эритмаси устидаги эритувчининг

тўйинган буғи босимини нисбий камайиши эриган модданинг моляр улушига тенг.

(21) тенглама Раул қонунининг иккинчи шакли ҳисобланади.

Раул қонунининг иккала шакли ҳам эритма устида эритувчининг тўйинган буғи босими эритма ва эриган модда табиатига боғлиқ эмаслигини, балки эриган модда концентрациясига боғлиқ эканлигини кўрсатади.

### Эритмалар қайнаш температурасининг ортиши.

Раул қонуни ихтиёрий температурада амал қилади. Қуйидаги графикда эритувчининг тўйинган буғини эритувчи устидаги босими ва эритувчининг тўйинган буғини ҳар хил концентрацияли эритмалар устидаги босимини

температурага боғилиқлиги тасвирланган. Бунда  $x_A > x'_A > x''_A$  ва  $x_B < x'_B < x''_B$ . Барча ҳолатларда суюқ фаза буғ фазаси билан мувозанатда бўлади. Тўйинган буғнинг суюқлик устидаги босими ва ташқи босим тенглашганда эритма қайнашни бошлайди. Эритманинг ва тоза эритувчининг қайнаш температураларини аниқлаш учун стандарт босимдаги изобарасини 1-, 2- ва 3- эгри чизиқлар билан кесишиш нуқтасини топиш ва абцисса ўқиға перпендикуляр чизиқлар тушириш керак. Топилган қайнаш температуралари эритмани тоза эритувчига қараганда юқорирок температураларда қайнашини кўрсатади.

Эритма ва эритувчининг қайнаш температуралари орасидаги тафовут *эритманинг қайнаш температурасини ортиши* дейилади ва  $\Delta T_q$  билан белгиланади. Эритманинг концентрацияси қанча юқори бўлса  $\Delta T_q$  ҳам шунча катта бўлади.

$\Delta T_q$  ва моляллик ўртасидаги миқдорий боғлиқлик Клапейрон-Клаузиус тенгламасидан келтириб чиқарилади. Бунинг учун тенгламанинг ўзгарувчилари ажратилади ва температура ( $T$ ) эритувчининг қайнаш температураси ( $T_q^*$ ), температуранинг ( $dT$ ) ва босимнинг ( $dp$ ) чексиз кичик ўзгариши эса  $\Delta T$  ва  $\Delta p$  га алмаштирилади. Шундай қилиб қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\frac{\Delta p}{p_A^*} = \frac{\Delta H}{R(T_q^*)^2} \Delta T \quad (22)$$

Тенгламада  $\Delta H$  – буғланиш иссиқлиги.

$$\frac{\Delta p}{p_A^*} = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B \quad \text{бўлганлиги учун}$$

$$x_B = \frac{\Delta H}{R(T_q^*)^2} \Delta T \quad \text{ва} \quad \Delta T_q = \frac{R(T_q^*)^2 x_B}{\Delta H} \quad (23)$$

Эриган модданинг ( $x_B$ ) моляр улуши моляллик  $m_B$  билан ифодаланади.

$$x_B = \frac{m_B}{(m_B + m_A)} \quad \text{ва эритувчининг моляллиги} \quad m_A = 1000/M_A \quad \text{бўлганлиги учун}$$

$$x_B = \frac{m_B M_A}{m_B M_A + 1000} \quad (24)$$

Тенгламадаги  $M_A$  – эритувчининг моляр массаси.

Жуда суюлтирилган эритмалар учун  $m_A \ll 1$  ва  $m_B M_A \ll 1000$  бўлганлиги учун  $m_B M_A + 1000 \approx 1000$ . Демак,  $x_B = m_B M_A / 1000$  (25).

(25) ифода (23) татбиқ қилинса

$$\Delta T_q = \frac{R(T_q^*)^2 M_A}{\Delta H \cdot 1000} m_B = \frac{R(T_q^*)^2}{l_b \cdot 1000} m_B \quad (26)$$

Тенгламадаги  $l_b = \Delta H / M_A$  – эритувчининг солиштирма буғланиш иссиқлиги.

$$\frac{R(T_q^*)^2}{l_b \cdot 1000} = K_{эб} \quad (27) \quad \text{катталиқ эритувчининг эбулиоскопик доимийси}$$

(константаси) дейилади. Бундан келиб чиқиб (26) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\Delta T_q = K_{эб} m_B \quad (28)$$

Агар  $m_B = 1$  бўлса  $\Delta T_q = K_{эб}$  лиги келиб чиқади.

Эбулиоскопик константа 1 моль модданинг 1000 гр эритувчидаги эритмаси қайнаш температурасини ортишига сон жиҳатдан тенг, шу шарт биланки, берилган концентрацияли эритма идеал эритма хоссасига эга бўлиши ва эриган модда диссоцияланмаслиги ёки ассоцияланмаслиги керак.

### **Эритмаларнинг музлаш температурасини пасайиши.**

Суюқликнинг тўйинган буғини қаттиқ фаза устидаги босими ва суюқ фаза устидаги босими бир хил бўлганда суюқлик музлайди. Босимнинг тенглашуви системанинг қаттиқ, суюқ ва ҳолатда модда узок вақт бўла оладиган мувозанат ҳолатини ифодалайди. Эритмаларнинг ( $T_m$ ,  $T_m$ ) ва эритувчининг ( $T_m^*$ ) музлаш температурасини аниқлаш учун 4 эгри чизиқни 1-

, 2- ва 3- эгри чизиқлар билан кесишиш нуқтасини топиш ва абцисса ўқиға перпендикуляр чизиқлар тушириш керак. 4 эгри чизиқ эритувчи тўйинган буғи босимини қаттиқ фаза устидаги босимини температураға боғлиқлигини ифодалайди. Қаттиқ фазани буғ фазасига ўтиши моляр сублиматланиш иссиқлиги  $\Delta H_c$  билан характерланади. Бу катталиқ моляр буғланиш иссиқлигидан катта бўлади. Агар  $\Delta H_c > \Delta H_b$  бўлса,  $(dp/dT)_{q \rightarrow b} > (dp/dT)_{s \rightarrow b}$  (Клапейрон-Клаузиус тенгламаси). Шунинг учун 4 эгри чизиқ 1, 2, 3 эгри чизиқларға қараганда қияроқ шаклга эга. График ёрдамида топилган музлаш температуралари эритмалар тоза эритувчига қараганда пастроқ температураларда музлашини ва концентрация қанчалик юқори бўлса эритманинг музлаш температураси ҳам шунча паст бўлишини кўрсатади. Эритманинг ва эритувчини музлаш температуралари ўртасидаги тафовут *эритманинг музлаш термпературасини пасайиши* ( $\Delta T_m$ ) дейилади.  $\Delta T_m$  нинг эритма концентрациясига боғлиқлиги ҳам Клапейрон-Клаузиус тенгламасидан келтириб чиқарилади.

$$\Delta T_m = K_m m_B \quad (29)$$

Эритманинг музлаш температурасини пасайиши эриган модданинг моляллигига тўғри пропорционал.

(29) даги  $K_M$  криоскопик константа дейилади.

$$\frac{R(T_m^*)^2}{l_m \cdot 1000} = K_M \quad (30)$$

$K_M$  эритувчининг табиатига боғлиқ, лекин эриган модданинг табиатига боғлиқ эмас.

(30) дан кўринадики,  $K_M$  эритувчининг музлаш температураси, қаттик фазанинг моляр суюқланиш иссиқлиги ёки солиштирма суюқланиш иссиқлиги ва эритувчининг моляр массаси билан аниқланади.

$$m_B=1 \text{ бўлганда } \Delta T_b = K_M.$$

Криоскопик константа 1 молялли эритманинг музлаш температурасини пасайишига сон жиҳатдан тенг, шу шарт биланки, ушбу эритма идеал эритма хоссасига эга бўлиши ва эриган модда диссоцияланмаслиги ёки ассоцияланмаслиги керак.

Эритувчиларнинг эбулиоскопик ва криоскопик константалари кимё маълумотномаларида (справочникларда) берилади.

### **Эриган модданинг молекуляр массасини осмотик, эбулиоскопик ва криоскопик усуллар билан аниқлаш.**

Ушбу усуллар бир қатор моддаларнинг молекуляр массаларини эритмада аниқлаш имконини беради. Бунинг учун (13), (28) ва (29) ифодалардан фойдаланилади. Дастлаб эбулиоскопик ёки криоскопик константаси маълум бўлган қулай эритувчи танланади ва тегишли суюлтирилган эритма тайёрланади. Кейин эритманинг осмотик босими ёки қайнаш температураси ёки музлаш температураси аниқ ўлчанади. Кўпинча криоскопик усулдан фойдаланилади, чунки эритманинг музлаш температурасини аниқ ўлчаш осонроқ.

Криоскопик усулда молекуляр масса қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланади:

$$M_B = K_M \frac{\omega_B 1000}{\omega_A \Delta T_M}$$

Тенгламада  $M_B$ — эриган модданинг молекуляр массаси;  $\omega_A$ — эритувчининг массаси;  $\omega_B$  — эриган модданинг массаси.

Юқоридаги каби эбулиоскопик усулда эриган модданинг молекуляр массасини ҳисоблаб топиш мумкин.

Осмотик усулда эриган модданинг молекуляр массасини топиш учун (13) тенглама ўзгартирилади. Аввал тенгламадаги концентрация  $c$  эриган модда моляллик  $m_B$ га алмаштирилади, яъни  $c = m_B$ . Кейин  $m_B = \frac{\omega_B 1000}{\omega_A M_B}$  бўлганлиги

учун  $M_B = \frac{\omega_B 1000}{\pi \omega_A} RT$  келиб чиқади.

Осмотик усул кўпинча юқори молекуляр массали бирикмаларнинг молекуляр массаларини аниқлашда фойдаланилади. Бунинг учун юқори молекуляр бирикманинг маълум концентрацияли эритмасини осмотик босимини ўлча кифоя.

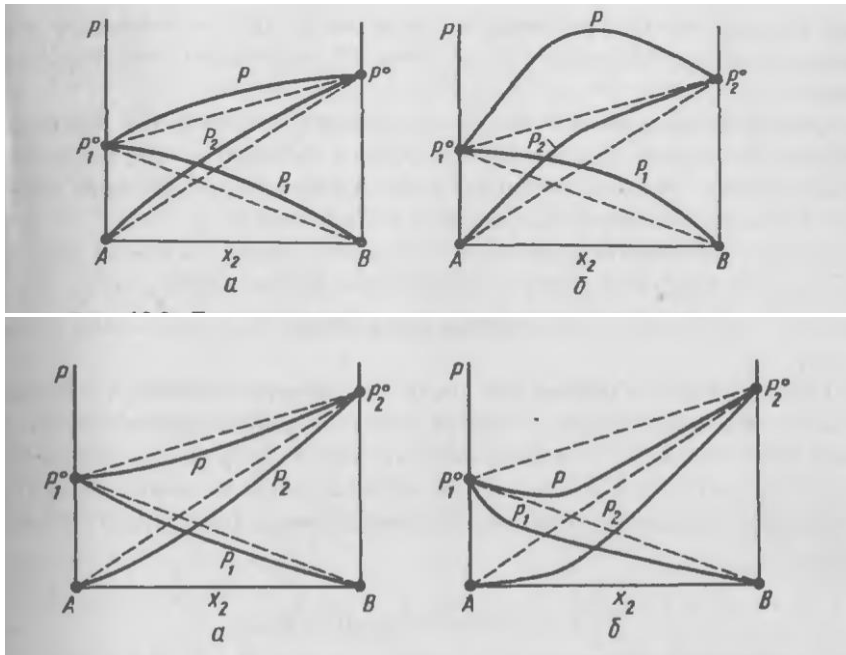
### **Ноидеал эритмалар.**

Ноидеал ёки реал эритмалар идеал эритмалар қонунларига бўйсунмайди, яъни қонунлардан четга чиқиш кузатилади. Агар буғнинг реал эритма устидаги босими идеал эритмадагига қараганда катта бўлса, Рауль қонунидан *мусбат четланиш*, аксинча кичик бўлса *манфий четланиш* дейилади. Четланишнинг ишораси ва катталиги эритувчининг ва эриган модданинг табиатига боғлиқ. Ҳар хил турдаги молекулаларнинг ўзаро таъсирлашув кучлари энергияси бир хил турдаги молекулаларнинг ўзаро таъсирлашув кучлари энергиясидан кичик бўлса мусбат четланиш кузатилади. Бунда молекулалараро тортишиув кучлари кам бўлади ва молекулалар буғ ҳолатига осон ўтади. Осон учувчан моддаларнинг эритмаларида шундай ҳодиса кузатилади.

Ҳар хил турдаги молекулаларнинг ўзаро таъсирлашув кучлари энергияси бир хил турдаги молекулаларнинг ўзаро таъсирлашув кучлари энергиясидан катта бўлганда манфий четланиш кузатилади.

Идеал ҳолатдан четланиш ҳам физикавий, ҳам кимёвий омилларга, масалан, дипол таъсирлашув, қутбланиш, ассоциялани, солватланиш ва бошқа омилларга боғлиқ.





Эритма ҳосил бўлишида молекулаларнинг ўлчамлари ўзгариши мумкин. Кўплаб суюқликларда молекулалар каттароқ бирикмалар, яъни бир нечта молекуладан иборат ассоциатлар ҳосил қилади. Масалан водород боғлар сабабли сирка кислотаси димер шаклидаги, фторид кислота эса гексамер шаклидаги заррачалардан иборат. Эритма ҳосил бўлганда ассоциатлар парчаланиши ёки янгилари ҳосил бўлиши мумкин. Бунинг оқибатида молекулаларнинг ўлчамлари ўзгаради. Агар эритма ҳосил бўлишида ассоциатларнинг парчаланиши сабабли заррачаларнинг ўлчамлари кичрайса эриш жараёни Рауль қонунидан мусбат четланиш билан боради. Аксинча, заррачаларнинг ўлчамлари катталашса Рауль қонунидан манфий четланиш кузатилади.

Ноидеал эритмаларда ҳам идеал эритмалардаги каби эриш жараёни  $\Delta G_a$  нинг камайиши ва  $\Delta S_a$  нинг ортиши билан боради. Бироқ ноидеал эритмаларда ушбу икки катталиқнинг босимга, температурага ва таркибга боғлиқлиги бироз мураккаброқ. Ноидеал эритмалар ҳосил бўлишида иссиқлик ютилиши ёки чиқиши, эритманинг ҳажми ва иссиқлик сиғимини ўзгариши боис  $\Delta H_a$  ва  $\Delta V_a$  нолга тенг бўлмайди. Идеал ва ноидеал эритмаларнинг аралашуш функциялари орасидаги фарқ *ортиқча функция* (лекин кераксиз эмас) деб аталади.

Идеал эритмалар учун кимёвий потенциал тенгламалари қуйидагича:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B$$

Ноидеал эритмалар учун эса кимёвий потенциал тенгламаларини куйидагича ифодаланади:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln p_A / p_A^0 = \mu_A^0 + RT \ln a_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln p_B / p_B^0 = \mu_B^0 + RT \ln a_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B$$

Тенгламалардаги  $p_A$  ва  $p_B$  – А ва В модда бугининг эритма устидаги босими;  $p_A^0$ ,  $p_B^0$  – тўйинган бугнинг стандарт шароитда А ва В моддалар устидаги босими;  $a_A$  ва  $a_B$  – А ва В моддаларнинг фаоллиги ( $a_A = p_A / p_A^0$ ,  $a_B = p_B / p_B^0$ );  $\gamma_A$  ва  $\gamma_B$  – фаоллик коэффициентлари.

**Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги.** Қаттиқ моддаларнинг суюқликларда эриши эритувчи ва эрувчи модданинг табиатига, температурага, босимга, ҳамда эритмада ёт моддаларнинг, айниқса электролитларнинг бўлишига боғлиқ.

*Қаттиқ моддалар эрувчанлигини эритувчи ва эритувчи моддалар табиатига боғлиқлиги.* Ҳар хил қаттиқ моддаларни бир хил ташқи шароитларда айна эритувчида эриши эрувчи модданинг табиатига боғлиқ. Буни куйидаги маълумот асосида кўриш мумкин.

**Айрим ноорганик моддаларни сувда эрувчанлиги (25 °С да)**

Модда	AgNO <sub>3</sub>	CaBr <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	CaCrO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	AgI	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
Эрувчанлик г/100 г сув	249,6	153	45,1	2,3	3,3·10 <sup>-8</sup>	6,2·10 <sup>-5</sup>	2,3·10 <sup>-7</sup>	1,45· 10 <sup>-8</sup>

Эритувчининг табиатни қаттиқ моддаларнинг эрувчанлигига таъсирини ромбик олтингугуртнинг 25 °С да ҳар хил эритувчиларда эриши мисолида кўриш мумкин.

Эритувчи	CS <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	1,2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
Эрувчанлик г/100 г	50,4	2,5	2,43	0,84	0,84	0,36

Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги ноорганик эритувчилардан органик эритувчиларга ўтганда кескин ўзгариши мумкин. Масалан, ош тузини 25 °С да сувда эрувчанлиги 36 гр, метил спиртидаги эрувчанлиги 1,31 гр/кг га тенг. Бироқ, эрувчанлиги эритувчининг табиатига боғлиқ бўлмаган қаттиқ моддалар ҳам мавжуд. Масалан, оқ фосфорнинг 25 °С да тетрахлорметанда эрувчанлиги 1,27 га, гептанда эрувчанлиги 1,49 га, диэтил эфирдаги эрувчанлиги 1,39 га тенг.

Қаттиқ моддаларнинг аралаш эритувчилардаги эрувчанлиги катта амалий аҳамиятга эга. Қаттиқ моддаларнинг арашмаларда эрувчанлиги аралашма

компонентларининг нисбатига боғлиқ. Буни  $KNO_3$  ни  $25\text{ }^\circ\text{C}$  да этанол-сув аралашмасида эриши мисолида кўриш мумкин.

Этанол %	10	20	30	50	70	92,6
Эрувчанлик г/100 г	23,5	15,1	9,9	4,3	1,35	0,1

Маълумки, кутбли моддалар кутбли эритувчиларда яхши эрийди, лекин кутбсиз эритувчиларда ёмон эрийди ёки аксинча. Мисол учун олтингугурт углерод сульфидда, фосфор фосфор (III) хлоридда, фенол, пиридин, мочевино сувда яхши эрийди.

*Қаттиқ моддалар эрувчанлигининг температурага боғлиқлиги.* Қаттиқ моддаларни суюқликларда эрувчанлигининг температурага миқдорий боғлиқлигини тўйинган эритма ва эриётган қаттиқ модда ўртасидаги мувозанат шароитларидан топиш мумкин.

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (1)$$

Бу ерда  $\Delta H_s$ -1 моль эриётган модданинг эритмага ўтиш жараёнида энтальпиянинг ўзгариши ёки эриш иссиқлиги.

Идеал эритма учун  $\Delta H_s$  қаттиқ модданинг совутилган суюқлик ҳосил бўлиши билан суюқланиш иссиқлиги  $\Delta H_m$  га тенг. Бу идеал эритма ҳосил бўлишида аралашини энтальпиясининг ўзгариши  $\Delta H_{ar}$  0 га тенглигидан келиб чиқади. Демак,

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta H_{ar}}{RT^2} \quad (2)$$

2 тенглама *Шредер тенгламаси* номи билан маълум.  $\Delta H_m > 0$  бўлганлиги учун идеал эритма ҳосил бўлишида температура кўтарилиши билан қаттиқ модданинг эрувчанлиги ортади. Бундай боғлиқлик кўплаб қийин эрийдиган тузларнинг ноидеал эритмалари учун ҳам ҳосилдир. Кичик температура оралиғида эрувчанлик температурага боғлиқ эмас деб ҳисоблаш мумкин. Бунда 2 тенглама интегралланса қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\lg x = \frac{\Delta H_m}{2,303RT} + const \quad (3)$$

3 тенгламадан келиб чиқадики, идеал эритма ҳосил бўлишида қаттиқ модданинг моляр улушларда ифоланган суюқликда эрувчанлик логарифми абсолют температуранинг тескари катталигига чизикли равишда боғлиқ бўлади.

Ноидеал эритмалар учун Шредер тенгламасини татбиқ этишда аксарият ҳолатларда моляр улуш  $x$  активлик  $a$  га алмаштирилади. Бироқ бундай ўзгариш фақат стандарт ҳолат учун тоза суюқлик олинганда, қаттиқ фазада эса кристаллосолватлар ҳам, қаттиқ эритмалар ҳам бўлмаганда мумкин бўлади. Агар  $\Delta H_s > 0$  бўлса, температуранинг кўтарилиши билан қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги ортади. Масалан,  $K_2Cr_2O_7$  нинг  $0^\circ C$  дан  $100^\circ C$  гача сувда эрувчанлиги 21,3 марта ортади. Агар  $\Delta H_s < 0$  бўлса температуранинг кўтарилиши билан қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги камаяди. Масалан,  $Ce(SO_4)_3$  нинг  $0^\circ C$  дан  $100^\circ C$  гача сувда эрувчанлиги 38,2 марта камаяди. Агар  $\Delta H_s = 0$  бўлса қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги температурага боғлиқ бўлмайди. Масалан,  $V_2O_5$  нинг  $25^\circ C$  дан  $100^\circ C$  гача сувда эрувчанлиги ўзгармайди.

*Қаттиқ моддалар эрувчанлигининг босимга боғлиқлиги.* Кичик босимларда қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги босимга боғлиқ эмас. Юқори босимларда (тахминан  $10^8$  Па да) эрувчанликка босим таъсир кўрсатади.

Қаттиқ моддалар эрувчанлигининг босимга боғлиқлиги тўйинган эритма ва эриётган қаттиқ модда ўртасидаги мувозанат шароитларидан келиб чиқади. Ушбу мувозанатнинг шарти эриётган модданинг қаттиқ фазадаги ( $f_q$ ) ва тўйинган эритмадаги ( $f_e$ ) фугитивликларини ўзаро тенглигидир. Доимий босимда

$$f_q = f_e \quad f_e = f(P, x)$$

Мувозанат шартларидан келиб чиқадики, идеал эритмалар учун қаттиқ моддалар эрувчанлигини босимга боғлиқлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial P} \right)_T = \frac{V_2^0(q) - V_2^0(s)}{RT} \quad (4)$$

Бу ерда  $V_2^0(q)$  ва  $V_2^0(s)$  -қаттиқ модданинг ва эриган модданинг суюқ ҳолатдаги моляр ҳажмлари. Аксарият моддалар учун  $V_2^0(q) > V_2^0(s)$ . Демак, босим ортиши билан қаттиқ моддаларнинг суюқликларда эрувчанлиги

камаиш керак. Бирок,  $V_2^0(q) - V_2^0(s)$  айирма қиймати жуда кичик бўлганлиги учун одатда қаттиқ моддаларнинг эрувчанлигига босим таъсир этмайди.

## **KIMYOVIY KINETIKA**

Kimyoviy kinetika kimyoviy jarayon, uning mexanizmi va vaqt mobaynida borishi qonuniyatlari haqidagi ta'limotdir. Kimyoviy kinetikaning predmeti-kimyoviy reaksiyalardir.

1864-67 yillarda M.Guldberg va P.Vaage kimyoviy muvozanat qonunlari massalar ta'sirining kinetik qonunidan matematik yo'l bilan chiqarilishi mumkinligini ko'rsatib, tajriba asosida isbotladilar. Kimyoviy reaksiyalar tezligini sistematik tarzda tadqiq etish 19-asrning 70-yillari Rossiyalik olim N.A.Menshutkinning ishlaridan boshlangan. U murakkab efirlarning hosil bo'lishi va parchalanishi jarayonlarining kinetik qonuniyatlarini o'rganib, kimyoviy reaksiya tezligini reagentlar tuzilishiga bog'liqlik konsepsiyasini ishlab chiqdi. Keyinchalik Ya.Vant-Goff va S.Arrenius oddiy reaksiyalarning borish qonuniyatlarini ishlab chiqdilar va ushbu qonuniyatlarni molekulyar-kinetik nazariya asosida ta'riflab berdilar. 20-asrning 30-yillarida G.Eyring va M.Polyani kvant mexanikasi va statistik fizika asosida elementar reaksiyalar tezliklarini ta'sirlashuvchi reagentlarning xossalardan kelib chiqib hisoblash imkoniyatini beruvchi *absolyut tezliklar nazariyasini* ishlab chiqdilar. Shu bilan birgalikda murakkab reaksiyalar kinetikasini o'rganish sohasida ham tadqiqotlar olib borildi. A.N.Bax, N.A.Shilov va M.Bodenshteynning ishlari murakkab reaksiyalarni o'rganishning umumiy usullarini ishlab chiqishda katta ahamiyatga ega. Murakkab reaksiyalar nazariyasining eng katta yutuqlaridan biri akademik N.N.Semyonov tomonidan ishlab chiqilgan zanjirli reaksiyalarning umumiy nazariyasi hisoblanadi.

Tabiatda va sanoatda juda ko'p kimyoviy jarayonlar sodir bo'lib turadi. Bunday jarayonlarga oddiy reaksiyalardan tortib hujayralarda ro'y beradigan murakkab reaksiyalar ham kiradi. Kimyoviy kinetika ushbu jarayonlarni umumiy qonuniyatlar asosida tahlil qiladi.

Kimyoviy kinetika faqat ilmiy-nazariy ahamiyatga ega emas, balki amaliy ahamiyatga ham egadir. Uning yordamida sanoat miqyosidagi kimyoviy jarayonlarni rejali boshqarish imkoniyatlari ochiladi, texnologik jarayonlarni intensivlash masalalari hal etilishi mumkin.

Ushbu fanning asosiy vazifalarini umumiy holda quyidagicha ifodalash mumkin:

- kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiyalarni vaqt mobaynida borishi qonuniyatlarini o'rganadi; kimyoviy reaksiya tezligi va borishi shart-sharoitlari orasidagi bog'liqlikni, reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillarni aniqlaydi. Ushbu vazifalarni hal qilishda zamonaviy kimyoviy va fizik-kimyoviy analiz metodlariga tayanadi. Olingan natijalar kimyoviy jarayonlar, jumladan, kimyoviy texnologik jarayonlar uchun optimal shart-sharoitlar ishlab chiqishda asos bo'lib xizmat qiladi.

- kimyoviy kinetika kimyoviy jarayonlar mexanizmini, ya'ni murakkab kimyoviy jarayon qanday oddiy kimyoviy reaksiyalar-bosqichlardan iborat ekanligini, bu bosqichlar bir-biri bilan qanday bog'liqligini, kimyoviy jarayon borishida qanday oraliq mahsulotlar ishtirok etishini aniqlashga harakat qiladi. Ko'plab murakkab reaksiyalar mexanizmida qisqa vaqt mavjud bo'ladigan atomlar, radikallar, ionlar, labil komplekslar kabi zarrachalar muhim rol o'ynaydi. Kimyoviy reaksiyalarni o'rganadigan kinetika mohiyatan labil oraliq zarrachalar kimyosidir. Tekshirish natijalari asosida taxminiy bosqichlar va oraliq mahsulotlarni o'z ichiga oluvchi kimyoviy jarayon mexanizmining sxemasi tuziladi. Ushbu sxema ma'lum bo'lgan faktlar-ma'lumotlar bilan taqqoslanadi, tekshiriladi, to'ldiriladi, yangi ma'lumotlar asosida o'zgarishlar kiritiladi.

- ko'plab murakkab reaksiyalarda faol zarrachalar-radikallar, ionlar, ion-radikallar va boshqa zarrachalarning hosil bo'lishi va o'zgarishini nazarda tutgan holda, kimyoviy kinetika muhim vazifalaridan biri oddiy reaksiyalarni o'rganishdan iborat. Bunday reaksiyalar ko'pincha juda tez boradi, shuning uchun ularni o'rganishda maxsus metodlar va uskunalardan foydalaniladi.

- kinetik tadqiqotlar natijalari va molekulalar, ionlar, radikallar tuzilishi haqidagi zamonaviy tushunchalar asosida kimyoviy kinetika ularning tuzilishi va reaksiya qobiliyati orasidagi bog'liqlikni o'rganadi.

- nazariy kimyoviy kinetika boshlang'ich zarrachalarning tuzilishi va xossalariidan kelib chiqqan holda va kvant kimyosi va statistik fizikaga tayangan holda kimyoviy reaksiyalarning tezlik konstantalarini hisoblab topadi. Bundan ko'zlangan maqsad-moddalarning tuzilishi va reaksiya muhitiga bog'liq ravishda ularning reaksiya qobiliyatini matematik ifodalashdir.

Kimyoviy kinetika ikki bo'limdan, ya'ni formal va molekulyar kinetikadan iborat. Formal kinetikada doimiy temperaturada va konsentratsiyaga bog'liq ravishda boradigan kimyoviy reaksiyalar miqdoriy tavsiflanadi. Kimyoviy reaksiya (kimyoviy jarayon) boshlang'ich modda (lar) deb ataluvchi bir yoki bir nechta moddalarni reaksiya mahsulot (lar)i deb ataladigan moddalarga aylanishidan iborat.

Kimyoviy reaksiyani tashkil qiluvchi bosqichlar yig'indisi *reaksiya mexanizmi* yoki *reaksiya sxemasi* deyiladi. Reaksiya mexanizmi ayniqsa organik kimyoda muhim o'rin tutadi.

Kimyoviy reaksiyaning biror bosqichida hosil bo'ladigan va keyingi stadiyalarida sarf bo'ladigan moddalar *oraliq zarrachalar* deyiladi. Oraliq zarrachalar beqaror molekulalar, ionlar, erkin radikallar yoki ion-radikallar bo'lishi mumkin. Agar oraliq zarracha nisbatan barqaror va mustaqil modda ko'rinishida mavjud bo'la olsa *oraliq modda* deyiladi.

### **Kimyoviy reaksiyalarning tabaqalanishi.**

Bitta faza ichida boradigan kimyoviy reaksiyalar *gomogen reaksiyalar* deyiladi. Gomogen reaksiyalarga eritmalarda boradigan ixtiyoriy reaksiyani misol qilish mumkin.

Fazalarni ajratuvchi chegarada boradigan kimyoviy reaksiyalar *geterogen reaksiyalar* deyiladi. Geterogen reaksiyaga qattiq katalizator sirtida boradigan ixtiyoriy reaksiyani misol qilish mumkin. Geterogen reaksiyalarda boshlang'ich moddalar va reaksiya mahsulotlari bitta fazada bo'lishi mumkin. Masalan, etilenni gidridlanish reaksiyasi nikel sirtida boradi. Lekin boshlang'ich moddalar va reaksiya mahsulot bitta fazada bo'lishi mumkin.

Shunday holatlar bo'lishi ham mumkinki, ta'sirlashuvchi reagentlar har xil fazada bo'lsa ham reaksiya gomogen bo'ladi. Masalan, uglevodorodlarni suyuq fazada molekulyar kislorod bilan oksidlanishi reaksiyasida uglevodorod va kislorod har xil fazada bo'ladi. Uglevodorodda erigan kislorod reaksiyaga kirishadi. Boshlang'ich moddalarning bitta yoki bir nechta faza hosil qilishiga qilishiga ko'ra kimyoviy jarayonlar *gomofazali* yoki *geterofazali* bo'ladi.

Boshlang'ich moddalar, barqaror oraliq mahsulotlar va reaksiya mahsulotlari bitta fazada bo'lsa jarayon *gomofazali* deyiladi. Agar boshlang'ich moddalar, barqaror oraliq mahsulotlar va reaksiya mahsulotlari bittadan ortiq faza hosil qilsa jarayon *geterofazali* deyiladi.

Masalan, kislotaning ishqor bilan neytrallanish reaksiyasi gomogen-gomofazali, etilenni gidridlanishi geterogen-gomofazali, uglevodorodni suyuq fazada oksidlanishi gomogen-geterofazali jarayon hisoblanadi. Ohakni so'nishi jarayonida uchchala komponent fazalar hosil qiladi. Reaksiya  $\text{SaO}$  va  $\text{N}_2\text{O}$  chegarasida boradigan geterogen geterofazali jarayon hisoblanadi.

Kimyoviy reaksiyalar kimyoviy o'zgarish tabiatiga va boshlang'ich molekuladagi bog'larning uzilish turiga qarab ham sinflanadi.

kimyoviy o'zgarish tabiatiga reaksiyalar ko'ra quyidagicha farqlanadi:

-bitta elektronli ko‘chirish (bitta elektronli oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi):  $A: + V \rightarrow A^+ + V^-$ ;

-dissotsiatsiya va rekombinatsiya reaksiyasi:  $A-V \leftrightarrow A + V$ ;

-o‘rin olish reaksiyasi:  $A-V + S \rightarrow A-S + V$ ;

-parchalanish reaksiyasi:  $A-B-C-D \rightarrow B=C + A-D$ ;

-birikish reaksiyasi:  $B=C + A-D \rightarrow A-B-C-D$ ;

-siklobirikish reaksiyasi: 
$$\begin{array}{c} \text{A} \\ \parallel \\ \text{B} \end{array} + \begin{array}{c} \text{B} \\ \parallel \\ \text{A} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cc} \text{A} & \text{B} \\ | & | \\ \text{B} & \text{A} \end{array}$$

-izomerlanish va qayta gruppalanish reaksiyalari (karrali bog‘larni ko‘chishi, atomlar va gruppalarning ko‘chishi, xalqa hosil bo‘lishi va b.).

Kimyoviy bog‘larni hosil bo‘lishi va parchalanishi usuliga ko‘ra reaksiyalar quyidagicha sinflanadi:

-gomolitik reaksiyalar (erkin radikal mexanizmi);

-geterolitik reaksiyalar (ion mexanizmi);

-peritsiklik reaksiyalar.

Geterolitik reaksiyalarda ionlar yoki qutblangan molekularlar ishtirok etadi. Qarama qarshi ion va erituvchi molekulari bilan ta’sirlashuv tabiatiga muvofiq ionlar har xil bo‘ladi.

Kovalent bog‘ning qutblanishi natijasida avval kontakt (tor) ion jufti hosil bo‘lishi mumkin. Ion jufti ikkita qarama-qarshi zaryadlangan ionlardan iborat bo‘lib, ular kovalent bog‘i hosil qilmasdan kulon tortishuv kuchlari hisobiga bog‘lanadi. Bunday ion jufti yaxlit zarracha tabiatiga ega bo‘lib eritmaning elektr o‘tkazuvchanligiga ta’sir qilmaydi. Erituvchi molkulasi bilan ta’sirlashib erkin ion juftiga aylanadi:



Kimyoviy o‘zgarishlar ro‘y beradigan sistemalar ochiq yoki yopiq bo‘lishi mumkin.

Yopiq sistema deb atrof-muhit bilan modda almashinuvi bo‘lmaydigan, lekin issiqlik almashinuvi sodir bo‘ladigan sistemaga aytiladi.

Ochiq sistema deb atrof-muhit bilan modda almashinuvi bo‘ladigan sistemaga aytiladi.

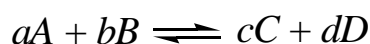
*Kimyoviy reaksiya tezligi* vaqt ichida boradigan kimyoviy reaksiyaning miqdoriy tavsifi (xarakteristikasi) dir. Har xil reaksiyalar har xil tezlik bilan boradi. Portlash reaksiyalari juda tez, ba’zi reaksiyalar minutlar, soatlar, sutkalar davomida, ba’zilari esa yillar davomida sodir bo‘ladi. Reaksiya tezligi shart-sharoit taqozosi bilan o‘zgarishi ham mumkin. Odatda reaksiya tezligi vaqt o‘tishi



bilan sekinlashadi. Shu bilan birga ayrim avtokatalitik, zanjirli reaksiyalar mavjudki, ularning tezligi vaqt o'tishi bilan ortadi. Reaksiya tezligini doimiylikni saqlash uchun maxsus sharoitlar hosil qilish ham mumkin.

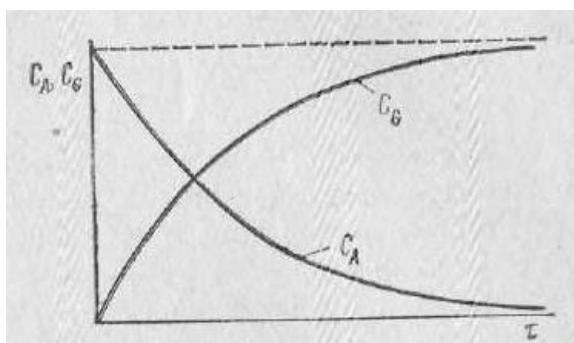
Reaksiya tezligi vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi bilan belgilanadi. Bunday ta'riflash unchalik aniq emas, chunki reaksiyada bir necha reagentlar, oraliq moddalar qatnashadi. Shuning uchun kimyoviy kinetikada umuman reaksiya tezligi emas, balki biror komponent bo'yicha tezlik o'rganiladi.

Amalda statik va oqimda boradigan reaksiyalar mavjud. Statik sharoitda reaksiyalar doimiy hajmda boradi. Masalan gomofazali reaksiya quyidagicha boradi:



Statik sharoitda  $t$  vaqt ichida  $A$  modda bo'yicha reaksiya  $v_A$  tezligi deb  $A$  modda miqdorining yoki konsentratsiyasining vaqt birligi va hajm birligi ichida o'zgarishiga aytiladi.

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (1)$$



Reaksiya tezligi doim musbat qiymatga ega,  $dc_A/dt$  nisbat esa manfiy qiymatga ega, chunki boshlang'ich moddaning konsentratsiyasi vaqt o'tishi bilan kamayadi. Shuning uchun tenglamaning o'ng tomoni manfiy ishoraga ega.

$B$  modda bo'yicha reaksiya tezligi  $v_B = -\frac{dc_B}{dt}$  ga teng.  $v_A$  va  $v_B$  quyidagicha bog'langan:

$$\frac{1}{a}v_A = \frac{1}{b}v_B \quad (2)$$

Bu yerda  $a$  va  $b$  reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffitsientlardir.

Reaksiya tezligi reaksiya mahsuloti bo'yicha ifodalanishi ham mumkin. Masalan,  $S$  modda bo'yicha reaksiya tezligi quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi:

$$v_C = \frac{dc_C}{dt} \quad (3)$$

$dc/dt$  nisbat musbat ishoraga ega, chunki vaqt o'tishi bilan  $S$  moddaning konsentratsiyasi ortadi.

Reaksiya tezligi bir qator omillarga bog'liq. Berilgan tashqi sharoitlarda (temperatura, bosim, erituvchi, katalizator) tezlik ta'sirlashuvchi moddalar konsentratsiyalarining funksiyalari hisoblanadi. Reaksiya tezligi  $v$  to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari ayrimasiga teng:

$$v = v_1 - v_2 \quad (4)$$

Bunday reaksiyalar *ikki tomonlama* yoki *qaytar* reaksiyalar deyiladi. Agar qaytar reaksiya tezligini inobatga olmaslik mumkin bo'lsa reaksiya *bir tomonlama* yoki *qaytmas* deyiladi.

Statik sharoitlarda boradigan bir tomonlama reaksiyaning tezligi odatda ta'sirlashuvchi moddalar konsentratsiyalarining tegishli darajalarda olingan qiymatlari ko'paytmasiga teng. Masalan, A va B moddalar orasida boradigan reaksiya tezligini quyidagi tenglama yordamida ifodalash mumkin:

$$v = k c_A^{n_1} c_B^{n_2} \quad (5)$$

Bu yerda  $k$ -reaksiya tezligi konstantasi;  $n_1$ - A modda bo'yicha reaksiya tartibi,  $n_2$ -V modda bo'yicha reaksiya tartibi. Reaksiya tartibining qiymati kasrli bo'lishi mumkin, lekin ko'pincha butun son bo'ladi.  $n_1$  va  $n_2$  ning yig'indisi reaksiyaning *umumiy tartibi* deyiladi. Agar  $c_A=c_B=1$  bo'lsa  $v=k$  bo'ladi.

Reaksiya tezligi konstantasi  $k$  reagentlar konsentratsiyasi birga teng bo'lganda reaksiya tezligini ifodalovchi kattalikdir. Bu kattalik kimyoviy kinetikadagi asosiy kattaliklardan biridir. Tezlik konstantasi temperaturaga bog'liq, ya'ni temperatura ortishi bilan uning qiymati ham ortadi.

Har xil tartibli reaksiyalarning tezlik konstantasi birliklari har xil bo'ladi.

Birinchi tartibli reaksiyalarda  $sek^{-1}$ ,  $min^{-1}$ ,  $soat^{-1}$ ;

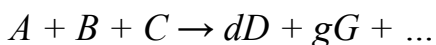
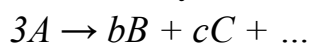
Ikkinchi tartibli reaksiyalarda  $l/mol \cdot sek$  yoki  $M^{-1} \cdot sek^{-1}$ ;

Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun  $l^2/mol^2 \cdot sek$  larda ifodalanadi.

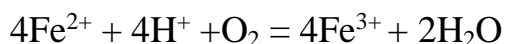
Bir bosqichda boradigan reaksiyalar *elementar* yoki *oddiy* reaksiyalar deyiladi. Elementar reaksiyalarda (5) tenglamadagi daraja ko'rsatkichi reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffitsientlarga teng. (5) tenglama bilan ifodalanadigan qoida kimyoviy kinetikaning asosiy postulati hisoblanadi. Elementar kimyoviy reaksiyalar uchun ushbu qoida Guldberg va Vaage tomonidan ishlab chiqilgan va *kimyoviy kinetikada massalar ta'siri qonuni* deyiladi.

Kinetik jihatdan kimyoviy reaksiyalar moleklyarligi va tartibi jihatdan tabaqalanadi. Reaksiyaning moleklyarligi bir vaqtda oddiy kimyoviy o'zgarishda ishtirok etayotgan molekulalar soni bilan belgilanadi. Manna shu tamoyil asosida reaksiyalar monomolekulyar, bimolekulyar va trimolekulyar reaksiyalarga bo'linadi. Yuqori molekulyar reaksiyalar amalda mavjud emas. Molekulalarning parchalanish jarayoni monomolekulyar reaksiyadir. Jumladan, iod molekulasining atomlarga parchalanishi,  $N_2O_4$  ning  $NO_2$  ga aylanishi monomolekulyar reaksiyalarga misol bo'ladi. Bimolekulyar reaksiyalar bir vaqtning o'zida ikkita bir xil yoki ikki xil molekula o'zaro to'qnashishi natijasida sodir bo'ladigan reaksiyalardir. Vodord iodidning vodorod va iod molekulalariga parchalanishi, is gazi va vodorod xloriddan fosgenning hosil bo'lishi kabi reaksiyalar bimolekulyar reaksiyalarga misol bo'ladi.

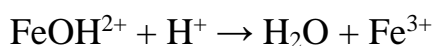
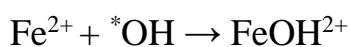
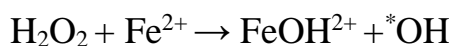
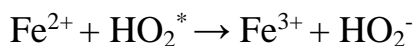
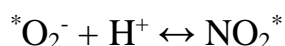
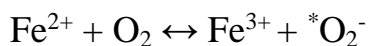
Trimolekulyar reaksiyalar uch xil turda bo'ladi:



Aksariyat holatlarda kimyoviy reaksiya bir-biriga bog'liq bir necha bosqich (stadiya) dan iborat. Masalan,  $Fe^{2+}$  ni kislotali muhitda kislorod molekulasi bilan oksidlanishini ko'rib chiqish mumkin. Bu reaksiyaning stexiometrik tenglamasi quyidagicha:



Mazkur reaksiyani barcha boshlang'ich molekulalar va ionlarni to'g'ridan to'g'ri ta'sirlashuvi yo'li bilan borishi uchun bir vaqtning o'zida 9 ta zarracha o'zaro to'qnashishi kerak bo'lib, ulardan 8 tasi ion hisoblanadi. 9 ta zarrachaning bir vaqtda to'qnashish ehtimoli juda kam. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali borishi ehtimoli ko'proq:



Reaksiyaning yuqorida ko'rsatilgan yo'li-haqiqatga eng yaqinrog'idir, chunki har bir bosqichda faqat ikkita qarama-qarshi zaryadlangan zarracha to'qnashib reaksiyaga kirishmoqda.

### Reaksiya tartibi uni aniqlash usullari.

Ko'plab reaksiyalar radikallar hosil bo'lishi bilan boradi. Radikallar deb taqsimlanmagan p-elektron tutuvchi zarrachalarga aytiladi. Shuningdek, H, O, Na, Cl kabi atomlar ham radikallar hisoblanadi. Radikallarning mavjud bo'lish vaqti juda kam bo'lib, sekundning ulushlarida o'lchanadi. Reaksiyalarning xususiy tartiblari kamdan kam holda 2 dan katta bo'ladi. Bu katta stexiometrik koeffitsientlarga ega bo'lgan reaksiyalar uchun ham taalluqlidir. Masalan,



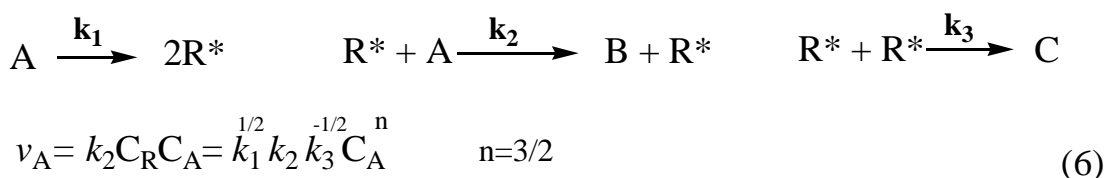
reaksiya uchun  $v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$  bo'ladi. Reaksiyaning umumiy tartibi 4 ga teng.

Ayrim reaksiyalarning tartibi kasrli bo'ladi, masalan brom va vodorodning gaz fazasida yorug'lik ta'sirisiz o'zaro reaksiyasining boshlang'ich tezligi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

$$v = k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

Ba'zan reagentning konsentratsiyasi tezlik tenglamasiga kirmay qoladi. Bunday holatlarda konsentratsiya *nolinchi* darajada va ayni reaksiya berilgan moddaga ko'ra *nolinchi* tartibli deyiladi.

Reaksiya tartibi oddiy va murakkab reaksiyalar uchun har xil ma'noni bildiradi. Agar murakkab reaksiya ketma-ket bosqichlardan iborat bo'lsa va birinchi bosqich reaksiya tezligini belgilasa reaksiya tartibi ana shu stadiya tartibiga teng bo'ladi. Umuman olganda murakkab reaksiyalarning tartibi butun, kasrli, o'zgaruvchan va hatto manfiy bo'lishi ham mumkin. Masalan quyidagi zanjirli parchalanish reaksiyasi uchun



$v_A = k_1 C_A + 2k_2 C_A^2$  va  $C_A^n$  ga bog'liq ravishda reaksiya tartibi 1 dan 2 gacha o'zgaradi.

Reaksiya tartibi doim tajribada aniqlanadi. A modda bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash uchun boshqa reagentlarning o'zgarishini hisobga olmasa ham bo'ladigan darajada mo'l miqdorda olinishi kerak. Reaksiya tartibini aniqlashning bir necha xil usullari mavjud. Bulardan asosiylari quyidagilar:

1. *O'rniga qo'yish metodi.* Ushbu metod bo'yicha reaksiya borishi davomida har xil vaqtlarda reagentlarning konsentratsiyalari uchun olingan natijalar birinchi, ikkinchi va uchinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalariga qo'yib ko'riladi va ulardan qaysi birida tezlik konstantasining doimiy qiymati kelib chiqishi aniqlanadi.

2. *Yarim yemirilish vaqti bo'yicha aniqlash metodi.* Ushbu metod reaksiyaga kirishuvchi moddalarning miqdori yoki konsentratsiyasini teng ikkiga kamayish vaqtini aniqlashga asoslangan. Bunda barcha reagentlarning miqdori bir xil bo'lishi kerak. Istalgan tartibli reaksiyaning yarim parchalanish vaqtini boshlang'ich modda konsentratsiyasiga bog'liqligini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$t_{1/2} = \frac{const}{c_0^{n-1}} \text{ yoki } \lg t_{1/2} = \lg const + (n-1)\lg c_0 \quad (7)$$

$c_0$ -boshlang'ich konsentratsiya;  $n$ -reaksiya tartibi.

Agar ayni reaksiya ikki xil boshlang'ich  $c_{01}$  va  $c_{02}$  konsentratsiyalarda o'tkazilsa ikki xil tenglama hosil qilish mumkin:

$$\lg t_{1/2}^{\wedge} = \lg const + (n-1)\lg c_{01}$$

$$\lg t_{1/2}^{\wedge\wedge} = \lg const + (n-1)\lg c_{02}$$

(8) (9)

(8) tenglamani (9) dan ayrib tashlasak

$$n = \frac{\lg t_{1/2}^{\wedge\wedge} - \lg t_{1/2}^{\wedge}}{\lg c_{02} - \lg c_{01}} + 1$$

(10) hosil bo'ladi.

3. *Grafik metodi.* Reaksiya tezligi konstantasini topish tenglamalarini quyidagicha yozish mumkin:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_0}{c} \quad (11)$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c} \quad (12)$$

$$k = \frac{2,3}{t(c_{01} - c_{02})} \lg \frac{c_{02}(c_{01} - x)}{c_{01}(c_{02} - x)} \quad (13)$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0c^2} \quad (14)$$

Mazkur tenglamalar quyidagicha qayta yoziladi:

$$\lg c_0 - \lg c = \frac{kt}{2,303} \quad (15)$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (16)$$

$$\lg \frac{c_1}{c_2} - \lg \frac{c_{01}}{c_{02}} = \frac{c_{01} - c_{02}}{2,303} kt \quad (17)$$

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt \quad (18)$$

Tajriba natijalari asosida  $c$  va  $t$  qiymatlari asosida  $\lg c - t; \frac{1}{t} - t; \lg \frac{c_1}{c_2} - t; \frac{1}{t} - t$  koordinatalarida grafik yasiladi. Har bir kinetik tenglama faqat tegishli koordinatalardagina to'g'ri chiziq hosil qiladi. Masalan, aniqlanayotgan qiymatlar  $\lg c - t$  koordinatalarda to'g'ri chiziq hosil qilsa, boshqa koordinatalarda egri chiziq hosil qilsa reaksiya birinchi tartibli kinetik tenglama bo'yicha boradi. Ushbu to'g'ri chiziqning burchak koeffitsienti orqali reaksiya tezligi konsctantasini aniqlash mumkin.

4. *Izolyatsiya yoki mo'l miqdordagi reagent metodi.* Ostvald tomonidan taklif etilgan ushbu metodda bir nechta tajribalar o'tkazilib, ularning har birida biror boshlang'ich moddaning konsentratsiyasini reaksiya tezligiga ta'siri o'rganiladi. Buning uchun boshqa moddalar tekshirilayotgan moddaga nisbatan shunday mo'l miqdorda olinadiki, ularning konsentratsiyasi reaksiya davomida o'zgarmaydi deb hisoblash mumkin bo'lsin. Olingan natijalar asosida kinetik tenglamalar tuziladi va har bir modda bo'yicha birinchi, ikkinchi va uchinchi usullar bo'yicha reaksiya tartibi aniqlanadi. Barcha boshlang'ich moddalar bo'yicha aniqlangan tartiblar yig'indisi reaksiyaning umumiy tartibi bo'ladi. Masalan,

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$  bir tomonlama reaksiyaning kinetik tenglamasi quyidagicha:

$$-\frac{dc_A}{adt} = -\frac{dc_B}{bdt} = kc_A^{n_1}c_B^{n_2} \quad (19)$$

Birinchi tajribada B modda ko'proq olinadi. Shuning uchun (19) tenglama quyidagi ko'rinishga o'tadi:

$$-\frac{dc_A}{dt} = ak_1c_A^{n_1} \quad (20)$$

bunda  $k_1 = kc_B^{n_2}$

Ikkinchi tajribada A modda ko'proq olinadi. Shuning uchun (19) tenglama quyidagi ko'rinishga o'tadi:

$$-\frac{dc_B}{dt} = bk_2c_B^{n_2} \quad (21)$$

bunda  $k_2 = akc_A^{n_1}$

$n_1$  va  $n_2$  ning yig'indisi reaksiyaning umumiy tartibi bo'ladi.

### **Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri.**

Reaksiya tezligi temperatura ortishi bilan keskin o'zgaradi. Aksariyat reaksiyalarning tezligi temperatura ko'tarilishi bilan ortadi. Ba'zi ko'p bosqichli reaksiyalarning tezligi esa aksincha kamayadi. Reaksiya tezligining temperaturaga bog'liqligi asosan tezlik konstantasining o'zgarishi bilan belgilanadi. Buni vodord iodidning parchalanish reaksiyasi misolida ko'rish mumkin:

$T^\circ \text{C}$	398	508	600	700
$k \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$	0.21	40	625	8330

Nisbatan past temperaturalarda va kichik temperatura oralig'ida temperatura reaksiya tezligini bog'liqligini taxminiy ifodalashda Vant-Goff qoidasidan foydalanish mumkin. Bu qoidaga muvofiq temperatura  $10^\circ$  ga orttirilsa, reaksiya tezligi 2-4 marta ortadi.

$$\gamma = \frac{k_t + 10}{k_t} = 2 - 4 \quad (22)$$

Vant-Goff qodasi taxminiydir, chunki temperatura koeffitsienti temperaturaga bog‘liq ravishda o‘zgaradi. Reaksiya tezligini temperaturaga bog‘liqligini Arrenius yaxshiroq ifodalaydi.

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \quad (23)$$

A va B berilgan reaksiyaga xos bo‘lgan alohida konstantalar. Ushbu tenglama gaz va suyuq fazalarda boradigan reaksiyalarga qo‘llanishi mumkin.

Yuqoridagi tenglama ko‘pincha kimyoviy reaksiya izobarasi tenglamasi  $\frac{d \ln K_m}{dT} = \frac{\delta H}{RT^2}$  dan keltirib chiqarilgan holda quyidagicha ifodalanadi:

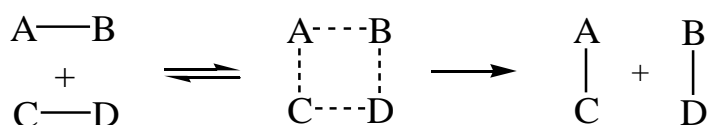
$$k = k_0 e^{-E / RT}$$

Bu yerda  $k_0$ -eksponenta oldi ko‘paytiruvchisi,  $E$ -faollashuv energiyasi.  $k_0$  va  $E$  ning qiymatlarini bilgan holda istalgan temperaturada boradigan reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblash mumkin.

### Faol komplekslar nazariyasi.

Faol komplekslar nazariyasining mohiyati shundan iboratki, molekulalarning o‘zaro elementar ta’siri natijasida kimyoviy bog‘lar bosqichma-bosqich qayta tashkil topadi va zarrachalarning boshlang‘ich konfiguratsiyasi, atomlar orasidagi masofalar o‘zgarib reaksiya mahsulotlariga aylanadi.

Masalan, ikki atomli ikkita molekula o‘zaro ta’sirlashganda avval beqaror birikma-oraliq kompleks hosil bo‘ladi. Energiya bog‘lar bo‘yicha qayta taqsimlangandan keyin bu kompleks ikkita yangi molekulaga parchalanadi. Jarayonni quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



Faol komplekslar nazariyasi 1935 yilda Eyring tomonidan va undan mustaqil ravishda Evans va Polyanilar tomonidan taklif qilingan.

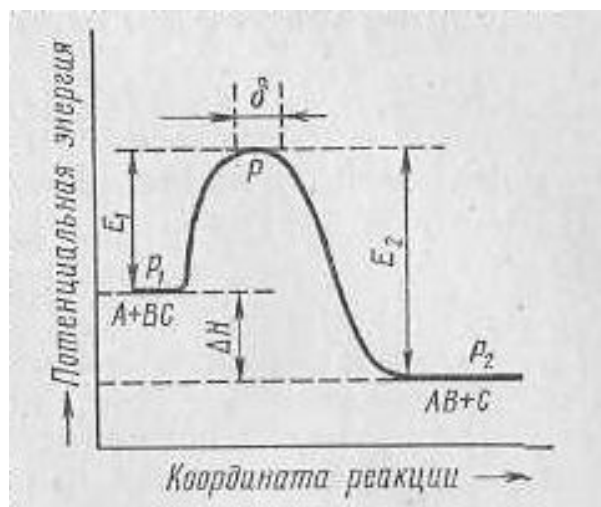
$A + BC \rightarrow AB + C$  tenglama bo‘yicha boradigan reaksiyani faol komplekslar nazariyasi bo‘yicha ko‘rib chiqamiz. A atom BC ikki atomli molekulaga yaqinlashganda B-C bog‘ zaiflashadi, A va B o‘rtasida bog‘lanish paydo bo‘ldi va oxirida yangi AB birikma va C atom hosil bo‘ladi. Ushbu jarayon  $ABC^*$  oraliq birikma hosil bo‘lishi bilan boradi:





Reaksiya davomida A-B va B-C lar orasidagi masofa, hamda sistemaning potensial energiyasi o'zgaradi.

Faol kompleksning xossalari ma'lum bo'lsa faol komplekslar nazariyasi reaksiya tezligini hisoblash imkoniyatini beradi. Potensial energiyasini reaksiya yo'nalishiga bog'liqligini ifodalovchi grafikda potensial to'siq  $R$  ni o'z ichiga olgan qandaydir interval-oraliqni  $\delta$  bilan belgilaymiz. Ushbu oraliqda energetik diagrammada reaksiya mahsulotlari tomonga harakatlanayotgan atomlar konfiguratsiyasi *faol kompleks* yoki *oraliq holat* deyiladi. Sistema  $\delta$  oraliqni faol kompleksning o'rtacha yashash vaqti deb atalaigan  $\tau$  vaqt davomida bosib o'tadi.



Bu vaqt  $\tau = \frac{\delta}{v^*}$  ga teng. Bu yerda  $v^*$  sistemaning  $P$  to'siqdan o'tish o'rtacha tezligi.

Molekulyar-kinetik nazariyaga ko'ra faol kompleksning reaksiya yo'nalishi bo'ylab ilgarlama harakati o'rtacha tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$v^* = \left( \frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2}$$

$v^*$  uchun tegishli ifoda qo'yilgandan keyin quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\tau = \delta \left( \frac{2\pi m^*}{kT} \right)^{1/2}$$

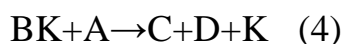
Bu yerda  $m^*$  faol kompleksning massasi. Faol komplekslarning reaksiya koordinatasidagi  $\delta$  oraliqdagi konsentratsiyasini  $c_f$  bilan belgilaymiz. Uning qiymati paydo bo'layotgan faol komplekslar yoki  $\tau$  vaqtdagi elementar o'zgarishlar miqdoriga teng. Reaksiya tezligi quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi:

$$\omega = \frac{c_f}{\tau} = c_f \left( \frac{2\pi m^*}{kT} \right)^{1/2} \delta^{-1}$$

## KATALIZ.

Ba'zi moddalar ta'sirida kimyoviy reaksiyalarni faollashishi yoki reaksiya tezligini ortishi *kataliz* deyiladi. Bunday moddalar *katalizatorlar* deb yuritiladi. Katalizatorlar reaksiyada ishtirok etadi, ya'ni reagentlar bilan qayta-qayta ta'sirlashadi, lekin reaksiya mahsulotlari tarkibiga kirmaydi. Reaksiyada qatnashadigan moddalar *substratlar* deyiladi.

Har qanday katalitik reaksiyada katalizator dastlab boshlang'ich moddalarning biri bilan, odatda eng faoli bilan, yoki ba'zan hammasi bilan oraliq kompleks hosil qiladi. Oraliq kompleks boshlang'ich modda bilan reaksiyaga kirishadi, natijada reaksiya mahsulotlari hosil bo'ladi va katalizator ajralib chiqadi. Masalan, katalizator ishtirokida boradigan  $A+B \rightarrow C+D$  reaksiyani quyidagicha yozish mumkin:



Barcha bosqichlardagi reaksiyalar katalizatorsiz borgandan ko'ra ancha tez ketadi. Umuman olganda katalitik reaksiyaning tezligi oraliq kompleksning hosil bo'lish va parchalanish tezliklar yig'indisiga teng. Shu sababli katalizatorlarning muqobil miqdori hosil bo'ladigan oraliq birikmalarning tabiatiga bog'liq.

Agar katalizator qattiq modda bo'lsa, uning strukturasi o'zgarishi, ba'zan qo'shimcha moddalar yoki reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashuv natijasida ham tarkibi o'zgarishi mumkin. Ushbu o'zgarishlar katalitik ta'sirga bog'liq bo'lmagan yonaki o'zgarishlardir.

Agar reaksiya tezligi katalizator ishtirokida ortsa, *musbat kataliz* deyiladi. Amalda ko'proq musbat kataliz sodir bo'ladi. Lekin reaksiyaning har qanday tezlashuvi doim musbat kataliz hisoblanmaydi. Masalan, vodorod va xlorning gaz fazasida o'zaro zanjir reaksiyasi bir oz miqdor natriy bug'lari ishtirokida tezlashib, portlash bilan boradi. Bu reaksiyada natriy katalizator hisoblanmaydi, chunki u xlor bilan reaksiyaga kirishib natriy xlorid hosil qiladi. Shuning uchun natriy katalizator emas, initsiator hisoblanadi. Reaksiya mahsulotlaridan biri reaksiyani tezlashtirishi ham mumkin. Bunday jarayon *avtokataliz* deyiladi.

Manfiy kataliz misol uchun zanjir reaksiyalarda kuzatiladi. Katalizator reaksiya mahsulotlari bilan ta'sirlashib zanjirning uzilishiga sabab bo'ladi. Ko'pincha reaksiyaning sekinlashuvi kataliz bilan bog'liq emas. Masalan metallarning sirt-

faol moddalar ishtirokida kimyoviy erish jarayonida adsorbsion qatlamning himoyalovchi xossasi namoyon bo‘ladi. Kataliz jarayoni tabiatda, kimyoviy mahsulotlarni ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega. Tirik organizmlarning hujayralarida boradigan deyarli barcha kimyoviy jarayonlar maxsus biokatalizatorlar-fermentlar ishtirokida boradi. Kimyo sanoati, oziq-ovqat sanoatining ayrim sohalarida katalitik jarayonlar asosiy o‘rinda turadi.

Kataliz *gomogen* va *geterogen* katalizga bo‘linadi. Gomogen katalizda katalizator va ta’sirlashuvchi moddalar bir fazada bo‘ladi. Geterogen katalizda esa aksincha katalizator va ta’sirlashuvchi moddalar ikki xil fazada bo‘ladi.

Reaksiya fazalararo chegara sirtida ketadi.

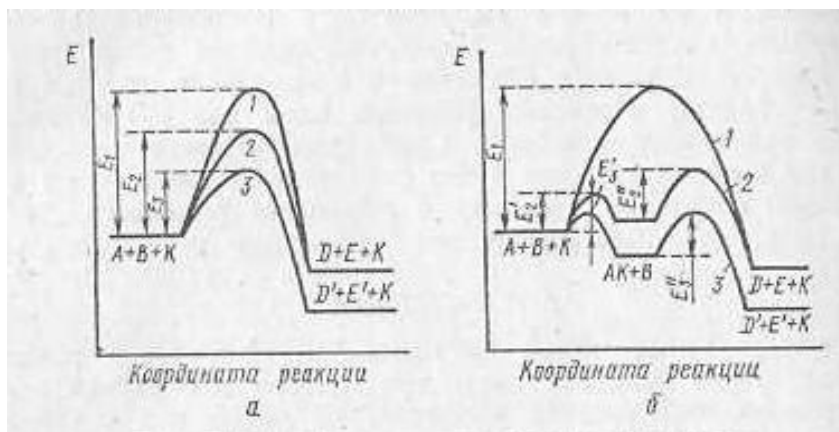
Katalizator va reagentlarning agregat holatiga ko‘ra katalitik reaksiyalar quyidagi guruhlarga ajratilishi mumkin:

Guruh	1	2	3	4	5	6	7	8
Reaksiya borish fazasi	G	G	S	S	S	Q	Q	Q
Katalizator fazasi	S	Q	G	S	Q	G	S	Q

Ikkinchi va beshinchi guruhga mansub katalitik reaksiyalarning amaliy ahamiyati ko‘proq.

Ba’zan *mikrogeterogen kataliz* ham uchraydi. Bunda katalizator eritmada kolloid holatda bo‘ladi. Masalan fermentativ kataliz katalizatorning murakkab tuzilishi bilan xarakterlanadi va u oqsil sistemasidan iborat.

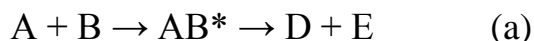
Reagentlarning katalizator bilan oarliq o‘zaro ta’siri xarakteriga ko‘ra gomolitik va geterolitik kataliz farqlanadi. Gomolitik katalizda ta’sirlashuv gomolitik sodir bo‘ladi, ya’ni elektron juftlar parchalanib yangilari hosil bo‘ladi. Oksidlanish-qaytarilish tipidagi reaksiyalar gomolitik boradi. Gomolitik turdagi reaksiyalarda to‘lmagan *d*- va *f*-orbitallarga ega bo‘lgan o‘zgaruvchan elementlar metallar, oksidlar, sulfidlar, eruvchan komplekslar va boshqa shakllarda katalitik faol bo‘ladi. Mazkur katalizatorlar yangi elektron juftlar hosil bo‘lishi uchun toq elektronlarini beradi.



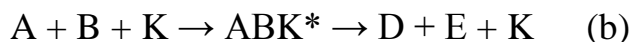
A + B = D + E reaksiya kinetikasiga katalizator ta'siri

Geterolitik katalizda reagentlarning katalizator bilan ta'sirlashuvi geterolitik mexanizm bo'yicha boradi. Geterolitik mexanizm spirtlarni katalitik degidratlash, olefinlarni gidratlash, kreking, izomerlanish reaksiyalari, uglevodorodlarni alkilash va boshqa ko'plab reaksiyalarda kuzatiladi. Bunday turdagi reaksiyalarning katalizatorlari koordinatsion bog' hosil qilish qobiliyatiga ega bo'lishi zarur. Binobarin, ular proton yoki aproton kislotalar va asoslar bo'lishi mumkin.

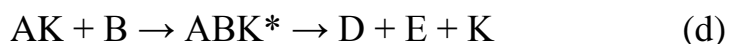
Yuqoridagi grafikda ko'rsatilgan reaksiya tezligiga katalizator ta'sirini ko'rib chiqamiz. Katalizatorsiz bir bosqichli bimolekulyar reaksiya boradi deb hisoblaymiz:



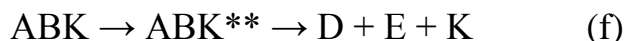
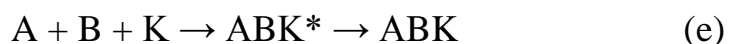
AB\*- faol kompleks. Katalizator ishtirokida oddiy bir bosqichli reaksiya ham borishi mumkin, lekin katalizator K ABK\* faol kompleks hosil bo'lishida ishtirok etadi (2 egri chiziq):



(a) reaksiya katalizator ishtirokida katalizator va reagentlardan biridan tashkil topgan beqaror oraliq birikma hosil bo'lishi bilan boradigan ikki bosqichli bo'lishi ham mumkin:



Yoki



Katalizator ishtirokida yangi yo'nalish bo'yicha termodinamik mumkin bo'lgan, boshqa birikmalar hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiya ham ketishi mumkin. Ushbu birikmalar katalizatorsiz amalda hosil bo'lmaydi.

Reaksiya tezlik konstantasi

$k = \gamma \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = \gamma \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$  tenglamaga muvofiq faollanish entropiyasi  $\Delta S^*$  va faollanish energiyasiga teng bo'lgan faollanish

entalpiyasi  $\Delta H^*$  ga bog'liq. Katalizator ishtirokida faol kompleks hosil bo'lishida faollanish entropiyasi faol kompleksning katalizatorsiz faollanish entropiyasidan odatda kichik bo'ladi. Buning natijasida reaksiya tezlik konstantasi kamayadi. Shunday qilib, katalizator ishtirokida reaksiya tezlik konstantasining ortishi faqat reaksiyaning faollanish energiyasini kamayishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

Katalizatorlarning faolligi  $A$  sistemaga katalizator kiritilishi bilan kimyoviy reaksiya tezligining o'zgarishi bilan o'lchanadi:

$$A = v_k - v_0(1-\varphi)$$

$v_k$  va  $v_0$  – reaksiyaning katalizator ishtirokida va katalizatorsiz tezligi;  $\varphi$  – sistemadagi katalizator egallagan va reagentlar mavjud bo'lmagan hajm ulushi.

Katalitik faollik katalitik reaksiyalarga muvofiq musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin. Odatda yuqoridagi tenglamadagi  $v_0(1-\varphi)$  had birinchisiga nisbatan shunchalik kichikki, uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Shuning uchun

$A = v_k$  bo'ladi.

Agar reaksiya muvozanat holatiga yaqin joyda borayotgan bo'lsa va ikki tomonlama bo'lsa, katalitik faollik to'g'ri yo'nalishda borayotgan reaksiya tezligi bilan o'lchanadi.

Solishtirma katalitik faollik deb katalizator miqdori birligiga muvofiq keluvchi faollikka aytiladi. Gomogen katalizda solishtirma katalitik faollik hajm birligidagi katalizatorning mollardagi miqdori bilan o'lchanadi:

$$a = \frac{A}{c_k} \approx \frac{v_k}{c_k}$$

$c_k$  – sistemadagi katalizatorning konsentratsiyasi. Gomogen katalizda reaksiya tezligi katalizator konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional.

Katalizatorlarning reaksiyaga ta'siri qilish sabablari o'rganilib, asosan 3 ta ekanligi aniqlangan:

1. Katalizator ishtirokida reaksiyaning faollanish energiyasi kamayadi.

## Adbiyotlar:

1. N.Rustamov, Fizik kimyo.-Toshkent: «O‘zbekiston», 2000. -488 b.
2. Захаровский М.С. Кинетика и катализ.-Ленинград: ЛГУ. 1968.-314 с.
3. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов.- Новосибирск: «Наука», 1982.-134 с.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ.- Москва: МГУ, 1961.-551 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.- Москва: ВШ, 2001.-528 с.
6. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа.- Москва: «Academia», 2003.-253 с.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.- Москва: ВШ, 1984.-403 с.
8. Иоффе И.И., Решетов В.А., Добровольский А.М. Гетерогенный катализ.- Москва: «Химия», 1985.-224 с.
9. Трепвел Б. Хемосорбция. Москва: ИЛ. 1985.-327 с.
10. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. Москва: «Наука», 1974.-147 с.
11. Кондратьев В.Н. Определение констант скорости газофазных реакций.- Москва: «Наука», 1971.-134 с.
12. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики.- Москва: «Химия», 1972.-197 с.
13. Эмануэль Н.М., Сергеева Г.Б. Экспериментальные методы химической кинетики.- Москва: ВШ. 1980.-192 с.
14. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М. ВШ. 1976. 374.
15. Уэйт Н. Химическая кинетика. Элементарный курс. М. Мир. 1974. 80 с.
16. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М. Мир. 1978. 214 с.
17. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М. Мир. 1968. 328 с.
18. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. Москва: «Мир», 1984.-520 с.
19. Мищенко К.П. Практикум по физической химии.- Ленинград: «Химия», 1982.-399 с.
20. Фок Н.В. Сборник задач по химической кинетике. 1982.
21. Akbarov X.I., Tillaev R.S. Fizikaviy kimyodan amaliy mashg‘ulotlar.- Toshkent: «O‘zbekiston», 1998.-432 b.
22. Sirliboev T.S. Kimyoviy kinetika va kataliz (ma‘ruzalar matni).-Toshkent: O‘zMU, 2000.-34 b.
23. [www.chemistry.ru](http://www.chemistry.ru)