

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY TA'LIM FAN VA
INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI**

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

H.T. Avezov

FIZIKAVIY KIMYO

**60720900-Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi yo'nalishi
talabalari uchun o'quv qo'llanma**

**“Durdona” nashriyoti
Buxoro – 2023**

UO‘K 544(075.8)

24.5ya73

A 21

Avezov, H.T.

Fizikaviy kimyo [Matn] : o‘quv qo‘llanma / H.T. Avezov .- Buxoro: Sadridin Salim Buxoriy, 2023.-244 b.

KBK 24.5ya73

Ushbu o‘quv qo‘llanma amaldagi fan dasturi asosida tuzilgan bo‘lib, uning barcha talablariga javob beradi. Qo‘llanmada kimyoviy termodinamika, kimyoviy muvozanat, fazaviy muvozanat, eritmalar, elektrokimyo, kimyoviy kinetika va kataliz, yuqori molekulyar birikmalarning hozirgi zamon holati to‘g‘risida batafsil ma‘lumot berilgan.

Har bir mavzu reja asosida yozilgan bo‘lib, mavzular so‘nggida takrorlash uchun savol, masala va mashqlar keltirilgan.

O‘quv qo‘llanma 60720900 - Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi yo‘nalishi talabalari uchun mo‘ljallangan. Undan nafaqat mazkur yo‘nalish talabalari balki, 60710100 - Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo‘yicha), 60510100 – biologiya (turlari bo‘yicha), 60530300 - Tabiiy va fiziologik faol birikmalar kimyosi ta‘lim yo‘nalishlari talabalari ham foydalanishlari mumkin.

***Taqrizchilar: BuxDPI “Kimyo o‘qitish metodikasi” kafedrasini mudiri, dots. Sharipov I.H.
BuxDU “Organik va fizkolloid kimyo” kafedrasini professori Tursunov M.A.***

O‘quv qo‘llanma Buxoro davlat universitetining 2023-yil 21-oktabrdagi 556-sonli buyrug‘iga asosan nashr etishga ruxsat berilgan Ro‘yxatga olish raqami 556-40

ISBN 978-9910-749-75-9

KIRISH. FIZIKAVIY KIMYO VA UNING MUAMMOLARI. FIZIKAVIY KIMYONING RIVOJLANISH TARIXI

Tayanch iboralar: *kvant-mexanikaviy uslub, statistik uslub, termodinamik uslub, moddalar tuzilishi, termodinamika, kimyoviy muvozanat, fazaviy muvozanat, eritmalar, elektrokimyo, fotokimyo, sirt hodisalar fizikaviy kimyosi, fizikaviy kimyoning rivojlanish tarixi.*

Fizikaviy kimyoning ta’rifi.

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

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

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

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

Fizikaviy kimyoni fizika va kimyo orasidagi fan deb atash mumkin. Chunki u materiya harakatining fizikaviy va kimyoviy aylanish qonunlarini o’rganadi. Fizikaviy kimyo har ikki fanning nazariy va amaliy uslublaridan hamda o’zining xususiy uslublaridan

foydalanib kimyoviy jarayonlarning borish qonunlarini hamda kimyoviy muvozanat hosil bo'lish sharoitlarini o'rganadi.

Fizikaviy kimyoviy tadqiqot uslublari. Fizikaviy kimyoda fizika kimyoviy tadqiqot uslublari sifatida nazariy fizikaning uch uslubidan foydalaniladi:

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

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

Termodinamik uslub - moddalarning umumiy xossalarini qonuniyat asosida bog'laydi va ular asosida bu xossalardan birini boshqa bir xossalarning eksperimental ko'rsatkichlaridan foydalangan holda hisoblaydi. Bunda reaksiya mexanizmi ko'rib chiqilmaydi.

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

Fizikaviy kimyoning asosiy bo'limlari

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

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

Kimyoviy termodinamika - umumiy qonunlar asosida termodinamika kimyoviy muvozanat qonunlarini o'rganadi. Kimyoviy termodinamikaning bir qismi termokimy bo'lib, unda kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlari ko'rib chiqiladi. Kimyoviy

termodinamika kimyoviy tarkibning fundamental ahamiyatini belgilaydi. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini, shuningdek reaksiyaga kirishayotgan moddalarning termik xarakteristikalarini o'rganish reaksiyaning o'z-o'zidan borish kriteriyasini hamda muvozanat kriteriyasini aniqlashga imkon beradi. Natijada kimyoning muhim qonunlaridan biri - massalar ta'siri qonuni haqida xulosa chiqariladi.

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

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

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

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

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

Fizikaviy kimyoning rivojlanish tarixi

Fizikaviy – kimyoning fan sifatida paydo bo'lishi XVIII asrning o'rtalariga to'g'ri keladi. Dunyoda birinchi marta fizik-kimyo kursini M.V. Lomonosov tashkil etgan (1752-1754 y). O'zining fizik-kimyoviy tadqiqotlari asosida Lomonosov kimyoga o'zgacha ta'rif

berdi. U moddalarning xossalarini tabiatdagi barcha o'zgarishlar materiya harakati bilan bog'liq deb ifodalaydi. U birinchi marta moddalar massasining saqlanish qonunini ta'rifladi va bu qonun tabiatning umumiy qonuni sifatida e'tirof etildi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

XX asrda fizik-kimyoning rivojlanishi statistik va kvant mexanikasining paydo bo'lishi, spektrlarning o'rganishni yangi ekperimental uslublarning yaratilishi, chuqur vakuum, yuqori bosim va past haroratlarning olinishi tufayli jadallashdi. Bu davrning ulkan yutuqlaridan biri E. Rezerford (1911 y) tomonidan atomning yadro modeli yaratilishi bo'ldi.

O'rta Osiyoda fizik va kolloid kimyo sohasidagi eng muhim izlanishlar va yaratilgan qonuniyatlar

O'zbekistonda fizik kimyo Beruniy, Ibn-Sino, Amir Temur,

Ulug‘bek davrlarida taraqqiy etgan deyish mumkin.

Xorazmlik Abu Rayhon Muhammad ibn Ahmad al-Beruniy (973-1048yy) «Qimmatbaho toshlarni bilib olish bo‘yicha ma‘lumotlar» («Mineralogiya») kitobida yoqut, la‘l, olmos, zumrad, aqiq, marvarid, lojuvard, billur, feruza, marjon, zabarjad kabi minerallar hamda oltin, kumush, simob, temir, mis, qalay, qo‘rg‘oshin kabi metallar to‘g‘risida ma‘lumotlar berdi. U dunyoda birinchi bo‘lib toshlarning solishtirma og‘irliklarini o‘lchadi (aniqladi); minerallarni, metallarni qanday vujudga kelishini, ranglari, xossalari, xususiyatlari, metallarni rudadan ajratish yo‘llarini (texnologiyasini) ilmiy asoslab berdi. Minerallarni turlarga ajratdi, toshlarning qattiqligi, tiniqligi, og‘irlik va magnitga tortilish xususiyatlari haqida fikr yuritdi.

Buxorolik Abu Ali ibn Sino (980 – 1037yy) birinchi bo‘lib distillangan suv oldi; siydik (peshob)ni rangi, hidi, tiniqligi bo‘yicha tahlil qildi; 1200ta mineral dorilar ustida ishladi.

U tabiatda mutloqlik yo‘q, har qanday jism harakatda bo‘ladi degan fikrni olg‘a surdi. «Ma‘dan va oliy jinslar» nomli risolasida minerallarni – toshlar, oltingugurtli ma‘danlar, yonar toshlar va tuzlar guruhiga bo‘ldi (*1956-yilda uning sharafiga yangi topilgan mineralga «Avitsenit» deb nom qo‘yildi*).

Suvni zararsizlantirish uchun filtrlash, haydash, qaynatish kabi fizik-kimyoviy usullarni taklif etdi. Turli xil gilmoyalarning xossalari o‘rganib, ularni insondagi yoqimsiz hidlarni yo‘qotishda (ya‘ni adsorbsiyada) qo‘lladi. Ularni qizdirib, sirka kislota bilan ishlov berib, faollash mumkinligini ko‘rsatdi. Gilmoyalarni dorishunoslikda qo‘llashda ularning dispersligigi, g‘ovakligiga katta e‘tibor berdi.

Yurtimizda 1927-yil O‘zbekiston Milliy universiteti (o‘sha vaqtdagi Turkiston Milliy universiteti)da birinchi bo‘lib fizik kimyo kafedrası tashkil etildi. Professor Alekseyev kafedraga rahbarlik qildi. 1932-yil Samarqand Davlat Universitetida ham professor N.A. Kolosovskiy rahbarligida ana shunday kafedra tashkil etildi. O‘zbekistonda fizik kimyoning rivojlanishida N.A. Kolosovskiy, Usanovich, A.M. Murtazayev, V.V.Udovenko, YE.I. Pozner, B.G. Zaprometov, X.U. Usmanov, K.S. Axmedov, R.S. Tillayev, E.O. Oripov, S.S. Xamrayev, A.Y. Yo‘lchiboyev, A.A. Agzamxo‘jayev, S.N.Aminov, S.Z. Mo‘minov, G‘.U. Raxmatqoriyev va boshqalar muhim hissa qo‘shdilar.

I BOB. KIMYOVIY TERMODINAMIKA ASOSLARI

1.1. Termodinamik sistemalar va o'zgaruvchilar. Qaytar va qaytmas jarayonlar

Tayanch iboralar: *termodinamika, sistema, atrof - muhit fenomonologik, ochiq, yopiq, izolyatsiyalangan sistemalar, parameter, intensive va ekstensiv parametrlar, gomogen va geterogen sistemalar, faza, holat funksiyasi, termodinamik jarayon, qaytar va qaytmas jarayonlar, Karno sikli.*

Termodinamika haqida ma'lumot.

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

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

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

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

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

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

Termodinamik sistema va atrof-muhit.

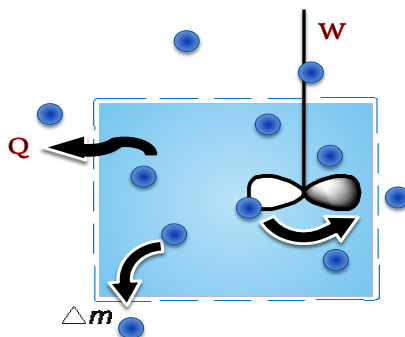
Termodinamikaning tadqiqot ob'ekti termodinamik sistema bo'lib hisoblanadi. Atrof-muhitdan xayolan yoki, amalda ajratib olingan jism yoki jismlar guruhiga sistema deb ataladi.

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

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

Atrof-muhit bilan o'zaro ta'sir xarakteriga qarab: ochiq, yopiq va izolyatsiyalangan sistemalar farqlanadi.

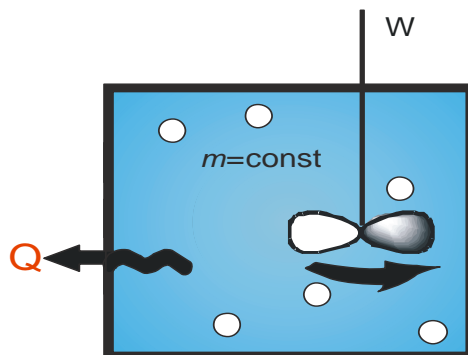
Ochiq sistemalar atrof-muhit bilan modda va energiya almashina oladi. Masalan, eritma solingan chinni kosacha. Undan erituvchi bug'lanishi va u atrof-muhit tomonidan isitilishi yoki sovitilishi mumkin.



1-rasm. Ochiq sistema

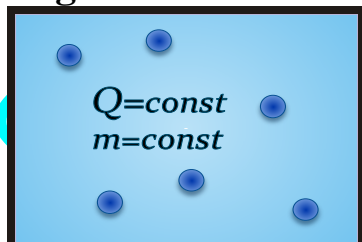
Atrof-muhit bilan modda almashina olmaydigan, ammo energiya almashina oladigan sistemalar **yopiq sistemalar** deyiladi. Masalan, og'zi mahkam yopilgan eritma solingan kolba. Undan erituvchi

bug'lanmaydi, lekin atrof-muhit tomonidan isitilishi yoki sovutilishi mumkin.



2-rasm. Yopiq sistema

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



3-rasm. Izolyatsiyalangan sistema

Sistema ichida issiqlik uning issiqroq qismidan sovuqroq qismiga berilishi, energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishi, konsentrsiyaning tenglashishi sodir bo'lishi mumkin. Ammo, sistemaning ichki energiyasi doimiy bo'lib qolaveradi. Izolyatsiyalangan sistemaga termostatda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiyani misol keltirishimiz mumkin. Kimyoviy reaksiyaning borishida energiyaning o'zgarishi termostatdagi isitgichni ulash yoki uzib qo'yish bilan kompensasiyalanadi. Bunda sistema energiyasi o'zgarishsiz qoladi.

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

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

Sistema bilan tashqi muhit orasida energiya almashinuvi turli shakllarda nomoyon bo'lishi mumkin. Mexanik energiya, issiqlik

energiyasi, elektr va nurlanish energiyalari bevosita va bilvosita bir-biriga aylanishi mumkin. 1843 yilda Joule birinchi marta issiqlik energiyasining mexanik energiyaga ekvivalentligini miqdoriy tekshirdi. Bunda faqat issiqlik energiyasining (Q) mexanik energiya (ish) ga (A) aylanadigan jarayonlar tekshirildi. Bunday aylanishlarga termomexanik aylanishlar deyiladi.

Intensiv va ekstensiv kattaliklar.

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

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

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

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

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

Hajm- hajm ham sistema holatining parametri bo'lib, sistemaning makroskopik xossalarini xarakterlaydi. Jismlarning xossalari solishtirma (massa birligining hajmi) yoki molyar (bir mol moddaning hajmi) hajm bilan xarakterlanadi. Hajmning birligi m³.

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

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

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

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

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

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

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

Termodinamik jarayonlar

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

Tabiatda uchraydigan barcha jarayonlarni ikkiga bo'lish mumkin.

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

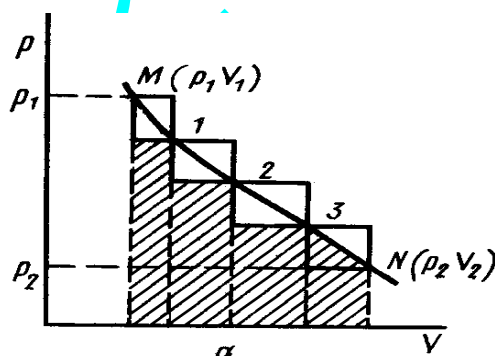
O'z-o'zidan boradigan jarayonlar deb shunday jarayonlarga aytiladiki, ularning borishi uchun tashqaridan energiya talab etilmaydi (masalan, gazlarning kengayishi).

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

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

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

Kimyoviy termodinamikada muvozanatdagi va muvozanatda bo'lmagan qaytar va qaytmas jarayonlar katta ahamiyatga ega. Bu tushunchalarning mohiyatini tushunish uchun porshenli silindrdagi gazning kengayishini qarab chiqaylik. Aytaylik, porshen ustiga bir xil massadagi to'rtta tarozi toshchasi qo'yilgan. Toshchalarning umumiy massasi R_{tashqi} ga teng. Agar silindrdagi gaz bosimi (R_{ichki}) tashqi bosim (R_{tashqi}) ga teng bo'lsa, porshen harakatlanmaydi. Bu boshlang'ich muvozanat holati bo'lib 1-rasmda M nuqta bilan belgilangan. Porshen ustidan bitta tosh olinsa R_{tashqi} kamayadi va gazning hajmi kengayadi. Yangi muvozanat holati qaror topadi (4-rasmdagi 1-nuqta).



4- rasm.

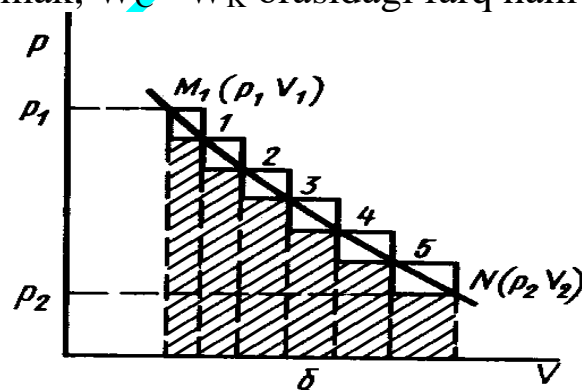
Ikkinchi, uchinchi va to'rtinchi toshlar ham birin-ketin olib qo'yilganda tashqi bosim bilan silindr ichidagi gaz hajmining o'zgarishi yuqoridagidek o'zgaradi. Bu holatlardagi muvozanatlar tegishlicha 2, 3, N bilan belgilangan. Gazning M nuqtadan N nuqtagacha bosimi va hajmi o'zgarishi pastki MN siniq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

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

bunda ΔV_i – bitta tosh olib qo'yilganda hajmning o'zgarishi. Endi toshlar birin-ketin porshen ustiga qo'yilsa, gaz siqila boshlaydi. Gazning siqilish jarayoni yuqoridagi egri chiziq bilan absissalar

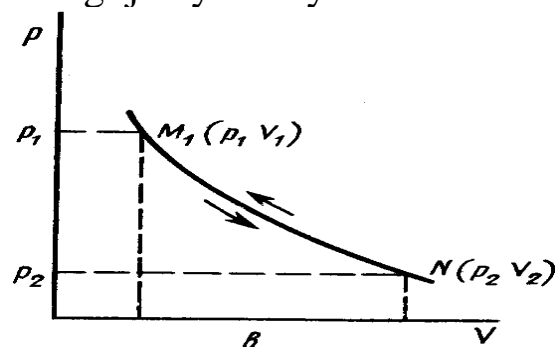
orasidagi maydon siqilish ishi W_C ga teng. Rasmdan ko'rinib turibdiki, $W_C > W_K$. Bular orasidagi farq yuqorigi va pastki egri chiziqlar orasidagi maydonga teng bo'lib, sistemani boshlang'ich holatiga qaytarish uchun bajarilgan ishni ko'rsatadi. Agar jarayonning to'g'ri yoki teskari yo'nalishda borishida tashqi muhitda yoki sistemada qandaydir o'zgarish bizni misolimizda W_C ning W_K ga nisbatan o'zgarishi) sodir bo'lsa, u holda jarayonni muvozanatda emas deb hisoblash mumkin.

Agar to'rtala toshni massalari ularnikidan ikki marta kichik bo'lgan sakkizta toshcha bilan almashtirilsa R_{tashqi} o'zgarmaydi. Toshchalarni birin-ketin porshen ustidan olinsa, bosim va hajmning o'zgarishi pastki siniq chiziq (5-rasm) bilan belgilanadi. Ammo, bunda muvozanat holatiga muvofiq keladigan nuqtalar soni oshadi (M, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, N). Bunda kengayish ishi oshadi, siqilish ishi esa kamayadi. Demak, $W_C - W_K$ orasidagi farq ham kamayadi.



5- rasm.

Agar porshen ustiga cheksiz kichik massadagi toshchalar quyilsa, u holda MN chizig'ida cheksiz ko'p sondagi nuqtalar hosil bo'ladi. Bunda yuqorigi va pastki siniq chiziqlar bitta yaxlit tekis chiziqqa aylanadi (6-rasm). Bunda $W_C - W_K = 0$ bo'ladi. Bu vaziyatda siqilish va kengayish jarayonlari cheksiz sekin kechadi. Bunday jarayonga muvozanatdagi jarayon deyiladi.



6- rasm.

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

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

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

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

Shuni ta'kidlash lozimki, termodinamik qaytar jarayon kimyoviy qaytar jarayondan farq qiladi. Kimyoviy qaytarlik jarayon yo'nalishini xarakterlasa, termodinamik qaytarlik jarayonni amalga oshirish usulini ifodalaydi. Termodinamik jarayon sistemada energetik o'zgarishlarni keltirib chiqaradi.

Takrorlash uchun savollar

1. «Termodinamika» so'zi nima ma'noni anglatadi va o'rganadi?
2. Sistema va uning turlari haqida ma'lumot bering.
3. Termodinamik parametrlar va atrof-muhit haqida ma'lumot bering.
4. Termodinamik jarayonlar qanday bo'ladi?
5. Muvozanat va nomuvozanat jarayonlarga misollar keltiring.
6. Qaysi jarayonda maksimal ish bajariladi?
7. Intensiv parametrlarni sanab o'ting.
8. Qaysi parametrlar asosiy parametrlarning hosilasi hisoblanadi?
9. Tashqi parametrlarni ta'riflang.
10. Jarayon deb nimaga aytiladi?

1.2. Issiqlik, ish va ichki energiya. Ideal gazning kengayish ishi. Termodinamika birinchi qonuni. Entalpiya

Tayanch iboralar: *ichki energiya, kinetik va potensial energiya, issiqlik, ish, entalpiya, termodinamika birinchi qonuni.*

Ichki energiya.

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

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

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

Ichki energiya. U sistema energiyasining umumiy zahirasini xarakterlaydi.

Ichki energiyaga quyidagilar kiradi:

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

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

3) ichki molekulyar kinetik energiya;

4) atomlarning ichki energiyasi;

5) yadro ichidagi energiya;

6) gravitatsion energiya;

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

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

Ichki energiyaning cheksiz kichik o’zgarishi dU bilan belgilanadi. Ichki energiya holat funksiyasi bo’lganligi sababli uning o’zgarishi jarayon yo’liga bog’liq bo’lmasdan faqat sistemaning boshlang’ich va

oxirgi holatiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun dU to'liq differensial bo'ladi.

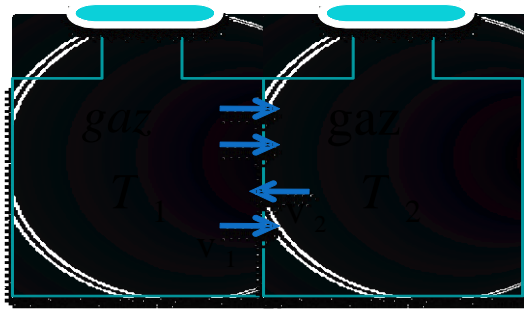
Ichki energiyaning holat funksiyasi ekanligini quyidagicha isbotlash mumkin. Aytaylik, ichki energiya holat funksiyasi bo'lmasin va uning qiymati jarayon yo'liga bog'liq bo'lsin. Unda sistema dastlabki holatdan (U_{dast}) oxirgi holatga o'tsin (U_{oxir}). Oxirgi holatdan boshlang'ich holatga esa boshqa yo'l bilan kelsin va uning ichki energiyasi U_{bosh} bo'lsin. $U_{\text{bosh}} - U_{\text{bosh}}$ orasidagi farq shundan dalolat beradiki, sistema holatini P_1V_1 dan P_2V_2 gacha va aksincha o'zgartirib ortiqcha energiyaga ega bo'lish mumkin, hamda bu energiyani foydali ishga aylantirish mumkin. Ya'ni, birinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin bo'lar edi. Bu esa termodinamika birinchi qonuniga zid bo'lib hisoblanadi.

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

Issiqlik va ish.

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

Issiqlikning mohiyatini aniqlash uchun issiqlik o'tkazuvchi to'siq bilan ikki qismga ajratilgan idishni tasavvur qilaylik (7-rasm). Idishning chap qismida harorat T_1 , o'ng qismida T_2 bo'lsin. $T_1 > T_2$ bo'lganda idishning chap qismidagi molekulalar katta tezlikda to'xtovsiz kelib to'siqqa uriladi. Molekulalarni to'siqqa urilishidan chiqadigan issiqlik o'ng tomondagi molekulalarga beriladi. Natijada idishning chap tarafidagi molekulalarning energiyasi kamayib boradi, o'ng tarafdagi molekulalar energiyasi esa oshib boradi. Haroratlari esa tenglashishga intiladi.



$$T_1 > T_2 \quad v_1 > v_2$$

7-rasm.

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

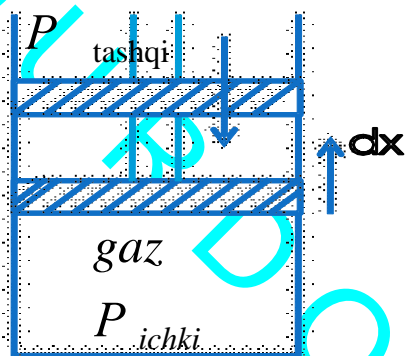
Ko'rinib turibdiki, issiqlik sistema holati bilan emas, balki jarayon bilan bog'liq. Shuning uchun issiqlik holat funksiyasi bo'la olmaydi va jarayon yo'liga bog'liq bo'ladi.

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

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

b) Ish.

Ishning mohiyatini tushunish uchun silindr ichida ishqalanishsiz harakatlanadigan porshenni tasavvur qilaylik (8- rasm).



8- rasm. Porshen.

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

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

bunda F – kuch, dx – masofa.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Entalpiya.

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

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

$$H = U + PV$$

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

Ichki energiya singari termodinamikada entalpiyaning ham o'zgarishi aniqlanadi:

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

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

Termodinamika birinchi qonuni.

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

Termodinamika nolinch qonuni haroratni termometr orqali o'lchashga asoslangan.

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

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

Agar A va B sistemalarning har biri C sistema bilan o'zaro issiqlik muvozanatida bo'lsa, u holda A va B sistemalar ham o'zaro

issiqlik muvozanatida bo'ladi. Ya'ni, $T_1 = T_2$, $T_2 = T_3$ bo'lsa, u holda $T_1 = T_3$ bo'ladi.

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

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

Termodinamikani birinchi qonunining ta'rifi.

Termodinamika birinchi qonunining bir necha ta'rifi mavjud:

Izolyatsiyalangan sistemaning energiyasi doimiy bo'ladi.

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

Ammo birinchi qonunning ikkinchi ta'rifiga asosan, birinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin emas.

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

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

Energiyaning saqlanish qonunidan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$Q = \Delta U + W$$

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

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

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

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV + \delta W^1$$

bunda pdV – sistemaning tashqi bosimga qarshi bajargan ishi (kengayish ishi), δW^1 – qolgan barcha turdagi elementar ish. δW^1 ning kattaligini foydali ish deb yuritiladi. Kimyoviy termodinamikada faqat

kengayish ishi inobatga olinib, δW^1 ning ishi nolga teng deb hisoblanadi. Shuning uchun $\delta W = pdV$,

$$\text{bundan } \delta Q = dU + pdV$$

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

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

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

$$\delta Q_T = \delta W = pdV$$

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

$$Q_T = W = \int pdV$$

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

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

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

$$\delta Q_V = dU$$

$$Q_V = \int_{\text{bosh}} dU = \Delta U$$

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

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

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

$$Q_p = \int_{bosh}^{ox} dH = H_{ox} - H_{bosh} = \Delta H$$

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

Takrorlash uchun savollar

1. Ichki energiyaga qanday energiyalar misol bo'ladi?
2. Issiqlik bilan ish orasida farqni tushuntiring?
3. Entalpiya, termodinamikaning birinchi qonuni haqida ma'lumot bering va misollar keltiring.

4. Biologik material tarkibida mishyak borligini aniqlash reaksiyasi bajaradigan ish qiymatini toping.



Javobi: 2,5 kJ

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

- a) 1·atm. da, b) kalloriyada, v) joulda

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

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

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

7. Nima uchun sistemaning ichki energiyasini to'liq aniqlash mumkin emas?

8. Potensial energiya turlarini bayon eting.

9. Termodinamika birinchi qonuni ta'riflarini keltiring.

10. Perpetuum mobile qanday mashina?

1.3. Termokimyo. Gess qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar

Tayanch iboralar: *termokimyo, issiqlik effekti, Gess qonuni, standart hosil bo'lish issiqligi, standart yonish issiqligi, Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalar, gidratlanish issiqligi, erish issiqligi, neytrallanish issiqligi.*

Termokimyo. Gess qonuni.

Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini o'rganadigan kimyoviy termodinamika bo'limiga termokimyo deyiladi. Amaliyotda

termokimyoning roli beqiyos. Chunki turli jarayonlarning issiqlik balansini tuzishda va kimyoviy muvozanatni o'rganishda issiqlik effektlari hisoblanadi.

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

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

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

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

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

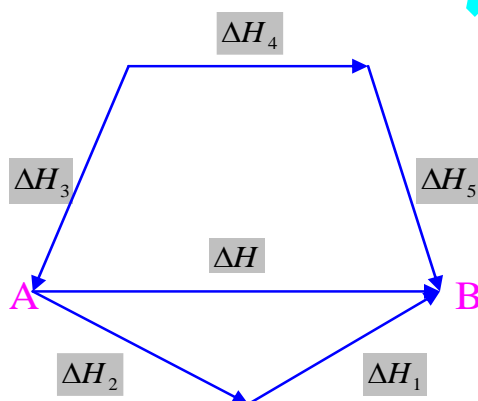
O'zgarmas bosim yoki hajmda qaytmas jarayonda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlikning maksimal miqdoriga kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi.

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

Gess qonuni.

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

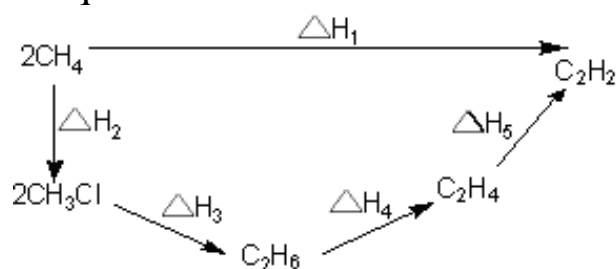
Dastlabki moddalarning reaksiya mahsulotlariga turlicha yo'l bilan aylanish jarayonini tasavvur etaylik:



Gess qonuni ta'kidlaganidek ko'rsatilgan issiqlik effektlari o'zaro quyidagi nisbatda bog'langan: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Hosil bo'lish va yonish issiqlik effektlari.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1-jadval.

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

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

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

Bunda Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalarga amal qilinadi.

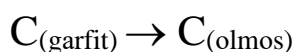
Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalar.

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

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

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

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

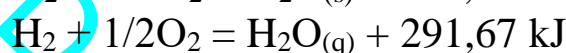
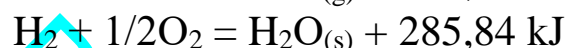
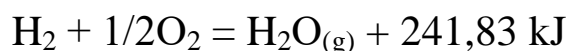


Grafit va olmosning yonishida uglerod(IV) oksid hosil bo'ladi va tegishli miqdorda issiqlik ajraladi:

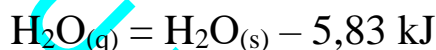


Shunday qilib, grafitning olmosga aylanish jarayonida atigi 1,83 kJ issiqlik yutilar ekan.

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



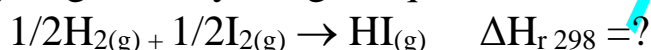
Demak:



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

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

Misol. Quyidagi reaksiyaning issiqlik effektini aniqlang.



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

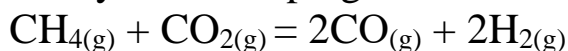
Chunki, oddiy moddalar - H_2 va I_2 ning hosil bo'lish issiqliklari nolga teng. Ya'ni:

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

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

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

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



Yechish.

$$\Delta H^0_{r\ 298} = \Delta H^0_{C\ 298(\text{CH}_4)} + \Delta H^0_{C\ 298(\text{CO}_2)} - 2\Delta H^0_{C\ 298(\text{CO})} - \Delta H^0_{C\ 298(\text{H}_2)}$$

Jadvaldan moddalarning standart yonish issiqliklarini (kJ/mol)

topamiz:

$$\Delta H^0_{C\ 298}(\text{CH}_4) = -802,32;$$

$$\Delta H^0_{C\ 298}(\text{CO}_2) = 0$$

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

$$\Delta H^0_{C\ 298}(\text{H}_2) = -241,84$$

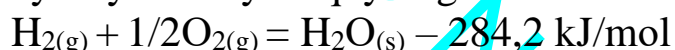
Bundan:

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

Demak, reaksiya endotermik hisoblanadi.

Issiqlik effektlarini hisoblashda Gess qonunining qo'llanilishi.

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



Issiqlik effektini kJ/mol da reaksiyaning istalgan ishtirokchisiga nisbatan (1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ yoki 1 mol $1/2\text{O}_2(\text{g})$ ga) olish mumkin.

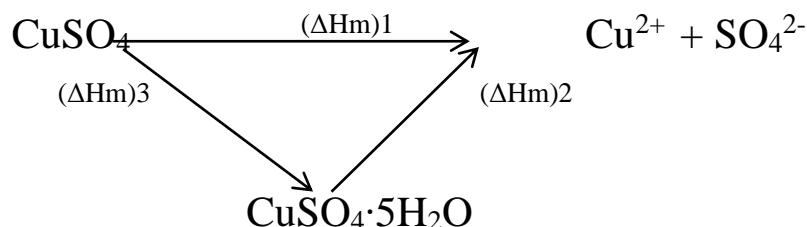
Gess qonunidan foydalanib eksperimental usulda aniqlash imkoni bo'lmagan reaksiyalarning issiqlik effektlarini aniqlash mumkin.

Misol tariqasida mis(II) sulfatning gidratlanish reaksiyasi issikligini aniklashni ko'rib chiqaylik: $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

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

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallogidratining hosil bo'lish issiqligini eksperimental usulda aniqlash qiyin. Chunki bu jarayonda turli

tarkibdagi kristallogidratlar hosil bo'ladi. Agar dastlabki holat sifatida suvsiz CuSO_4 tuzini olsak, u holda Cu^{2+} va SO_4^{2-} gidratlangan ionlarini eritmada 2 xil yo'l bilan hosil qilish mumkin. Bevosita CuSO_4 ni eritish va kristallogidrat hosil qilib so'ngra uni eritish yo'li bilan:



Gess qonuniga ko'ra:

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

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

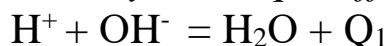
Gidratlanish issiqligini quyidagicha aniqlaymiz:

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

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

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

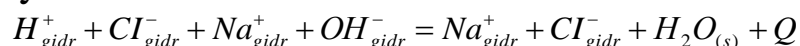
Neytrallanish issiqligi deb vodorod va gidroksil ionlaridan bir mol suvning hosil bo'lish reaksiyasi issiqlik effektiga aytiladi:



Kuchli kislota va kuchli asoslarning neytrallanishida neytrallanish issiqligi deyarli bir xil bo'ladi. Reagentlar

suyultirilganda neytrallanish issiqligi oxirgi qiymatga, ya'ni 298 K da -55,9 kJ/mol ga yaqinlashadi.

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



Na_{zuop}^+ va Cl_{zuop}^- ionlar o'zgarishsiz qolganligi uchun neytrallanish issiqligi gidratlangan vodorod va gidroksil ionlaridan suv hosil bo'lish reaksiyasi issiqligiga teng bo'ladi.

Neytrallanish issiqligini quyidagicha topish mumkin:

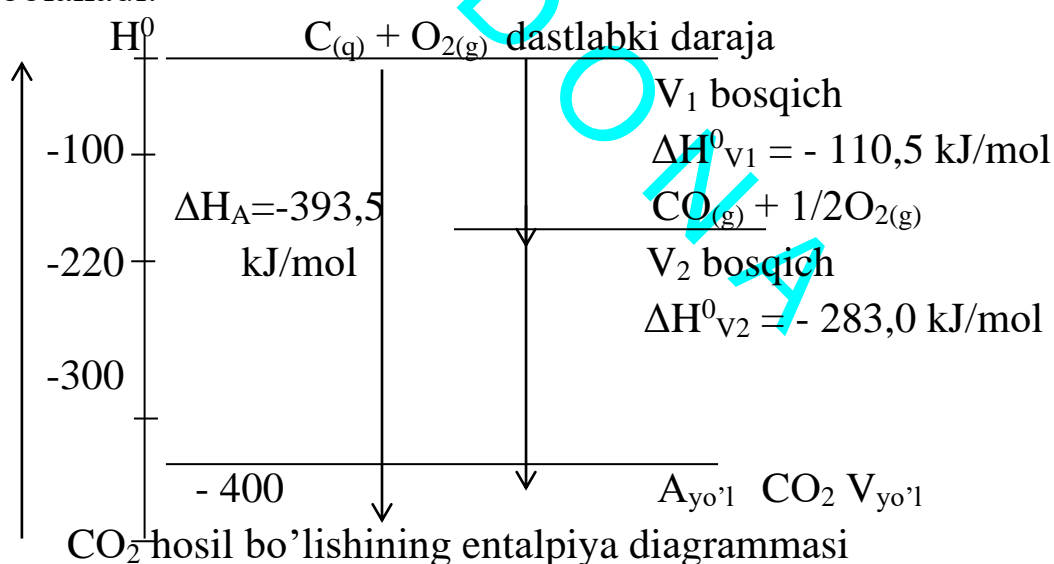
$$Q = Q_1 + (Q_{erish} + Q_{suyult})$$

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

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

Entalpiya diagrammalari.

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



Endotermik reaksiyalarda dastlabki daraja diagrammaning pastki qismiga joylashtiriladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Termodinamika bo'limi nimani o'rganadi?
2. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti qanday parametrlarga bog'liq?

3. Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalarni va termokimyoviy hisoblashlarda Gess qonunidan kelib chiqadigan qoidalarni tushintirib bering.

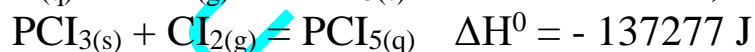
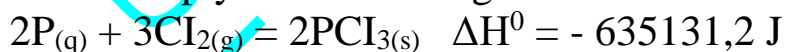
4. 100 g benzol 80,2 °C va 101,325 kPa bosimda bug'ga aylantirildi. Benzolning bug'lanish issiqligi 395 joul/g ga teng bo'lsa, quyidagilarni hisoblang. a) W_{qayt} , b) q , v) ΔH , g) ΔU .

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

5. $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ reaksiyaning issiqlik effektini toping. CaC_2 , H_2O , Ca(OH)_2 , C_2H_2 larning hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:

- 6300, - 286400, - 990400, + 227400 kJ/kmol Javobi: - 127000 kJ.

6. Quyidagi termokimyoviy reaksiyalar asosida PCl_5 (q) 25 °S dagi hosil bo'lish entalpiyasini hisoblang:



Javobi: 454,84 kJ

7. Aseton uchun 25 °C da $\Delta H_f^0 = -256,89 \text{ J/mol}$ ga teng bo'lsa,

a) o'zgarmas bosimda asetonning yonish issiqligini;

b) 2 g asetonning 25 °C da yopiq kalorimetrik bombada bosim ostida yonishidan ajralib chiqadigan issiqlik miqdorini hisoblang.

Javobi: a) - 1781,13 kJ/mol; b) 61,42 kJ

8. 16,34 g ruxning 0,5 l 1 M li sulfat kislota eritmasi bilan reaksiyasi natijasida 41,425 kJ issiqlik (o'zgarmas bosimda) ajralib chiqdi. Q_V , Q_P ni hisoblang (kJ/molda). Javobi: - 165,7 kJ/mol, - 163,2 kJ/mol

9. Standart sharoitda aminobenzoy kislota etil efirini olish reaksiya-sining issiqlik effektini hisoblang.

$$\Delta H_f^0(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}) = - 463,2 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = - 273,2$$

kJ/mol

$$\Delta H_f^0(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}) = - 1759,0 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1068,0$$

kJ/mol

10. Gess qonunidan kelib chiqadigan beshinchi xulosani izohlang.

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

Tayanch iboralar: *issiqlik sig'imi, chin issiqlik sig'imi, solishtirma issiqlik sig'imi, molyar issiqlik sig'imi, izoxorik, izobarik issiqlik sig'imi, Kirxgoff tenglamasi, issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi, kalorimetriya, kalorimetr, kalorimetrik bomba.*

Issiqlik sig'imi.

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

Chin issiqlik sig'imi (C) deganda jism cheksiz kichik miqdorda olgan issiqlik (δQ) ning uning tegishlicha oshgan haroratiga bo'lgan nisbati tushiniladi:

$$C = \delta Q/dT$$

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

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

Bunda M – molyar massa.

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

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

Ayni haroratlar intervalida bu nisbat doimiy bo'ladi.

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

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT}$$

Bunda C_v – izoxorik issiqlik sig'imi.

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

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

Bunda C_p – izobarik issiqlik sig'imi.

Termodinamika birinchi qonuniga binoan:

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

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

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

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

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

$$C_p = C_v + R$$

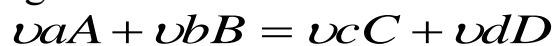
Bunda R – universal gaz doimiysi.

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

Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi. Kirxgoff tenglamasi

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

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



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

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

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

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \nu_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_p + \nu_d \left(\frac{\partial H_d}{\partial T}\right)_p - \nu_a \left(\frac{\partial H_a}{\partial T}\right)_p - \nu_b \left(\frac{\partial H_b}{\partial T}\right)_p$$

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

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

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

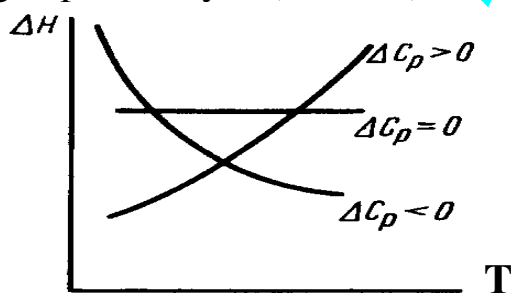
$$\left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T}\right)_p = \Delta C_v$$

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

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

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

3) $\Delta C_p = 0$ bo'lganda $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = 0$ bo'lib, reaksiyaning issiqlik effekti haroratga bog'liq bo'lmaydi (9- rasm).



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

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

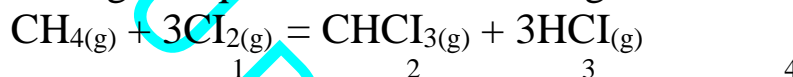
5-rasmdagi egri chiziqlar issiqlik effektining haroratga bog'liqligini ifodalaydi. Hisoblash formulalarini olish uchun Kirxgoff tenglamasi 298–T haroratlar oralig'ida integrallanadi:

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

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

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

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



	Reaksiya ishtirokchilari	1	2	3	4
4	ΔH_f^0 , kJ/mol	74,9	0	-100,4	-
92,35	\bar{c} , J/(mol·K)	17,5	36,7	81,4	
26,					

Yechish. $\Delta H_{r298} = -100,4 - 3 \cdot 92,3 - (-74,9) = -306,4 \text{ kJ/mol} = -306,4 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$

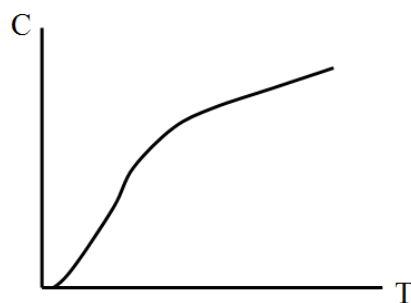
$$\Delta C_p = 3 \cdot 26,5 + 81,4 - (17,5 + 3 \cdot 36,7) = 33,3 \text{ J/(mol·K)}$$

$\Delta H_{r600} = -306,4 \cdot 10^3 + 33,3(600 - 298) = -20,5 \text{ kJ/mol}$ (reaksiya ekzotermik).

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

Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi.

Issiqlik sig'imi muayyan darajada haroratga bog'liq bo'ladi. Bu bog'liqlik ancha murakkab funksiya bilan xarakterlanadi. Masalan, absolyut nol haroratga yaqin haroratda issiqlik sig'imi harorat o'zgarishiga qarab keskin o'zgaradi. Shu vaqtda 273-773 K oralig'ida bu o'zgarishlar unchalik katta bo'lmaydi (10- rasm).



10 - rasm. Issiqlik sig'ining haroratga bog'liqligi.

2- Jadval.

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

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

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

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

Bunda

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

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

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

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

Bu tenglamadan 300-1500 K haroratlar intervalida foydalanish mumkin.

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

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

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

Qattiq moddalarning issiqlik sig'imi.

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

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

Xona haroratida o'zgarmas bosimda solishtirma issiqlik sig'imining qattiq holatda bo'lgan elementning atom massasiga ko'paytmasi doimiy kattalik (S_P) bo'lib, taxminan 6,4 kal/(mol·K) ga teng.

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

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

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

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

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

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

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

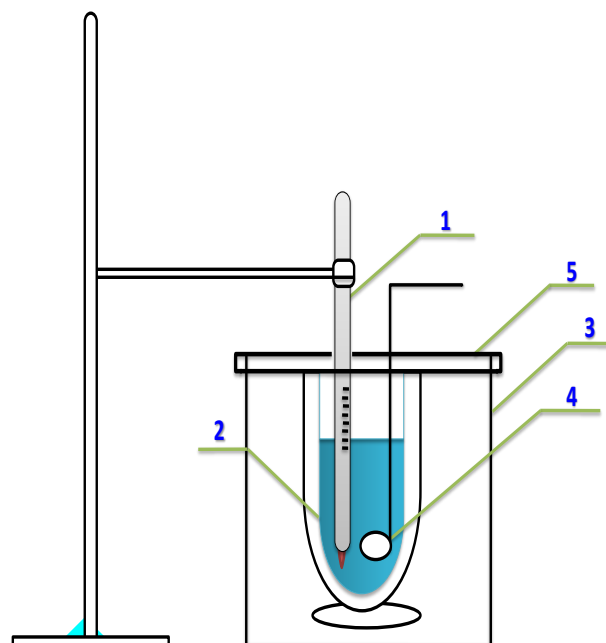
bunda θ - Debay nazariyasi bo'yicha xarakteristik harorat. Bu tenglama 15 K dan past haroratlarda issiqlik sig'imini hisoblash uchun juda qulay hisoblanadi. Chunki bunday sharoitda eksperimental ma'lumotlar olish juda qiyin.

Kalorimetriya

Kimyoviy reaksiyalarda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori kalorimetr yordamida o'lchanadi. Eng ko'p tarqalgan kalorimetrlarda reaksiya ma'lum miqdor suv to'ldirilgan izolyasiyalangan idish ichiga joylashtirilgan kameralarda (11 - rasm.) boradi.

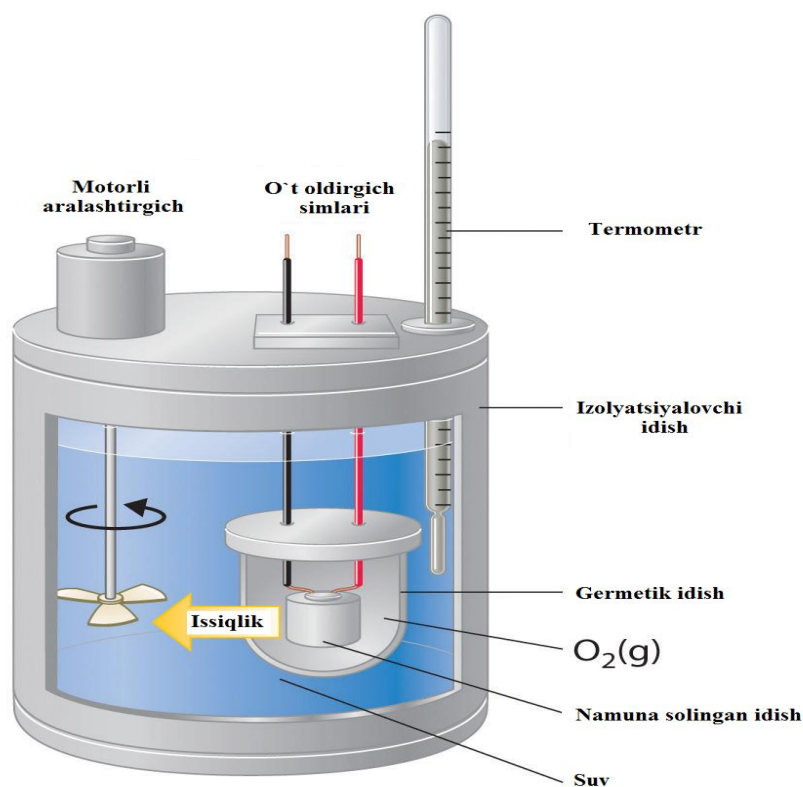
Suv haroratining ko'tarilishi o'ta sezgir termometrlar yordamida o'lchanadi. Ko'tarilgan harorat bilan suv va kalorimetrning issiqlik sig'imlari ko'paytmasi ajralib chiqqan issiqlik miqdoriga teng. Reaksion kamerani o'rab turgan suvning issiqlik sig'imini topish uchun uning massasini suvning solishtirma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

Kalorimetr ikki qavatli ichki idish (2), tashqi stakan (3), teshiklari bo'lgan qopqoq (5), Bekman termometri (1) va aralastirgich (4) dan iborat. Ichki va tashqi stakanlar orasidagi havo issiqlik almashinuvini saqlash uchun xizmat qiladi.



11 - rasm. Kalorimetr asbobining ko'rinishi (1- Bekman termometri, 2- tekshirilayotgan modda solingan probirka, 3- qalin devorli stakan, 4- sovitgich aralashmani aralashtirgich, 5 –qopqoq).

Termokimyoviy o'lchashlar uchun tez va oxirigacha boradigan reaksiyalar yaroqli bo'lgani uchun termokimyoda yonish issiqliklarini o'lchash katta ahamiyatga ega. Moddalarning yonish issiqliklarini aniqlash kalorimetrik bomba larda amalga oshiriladi (12 - rasm.).

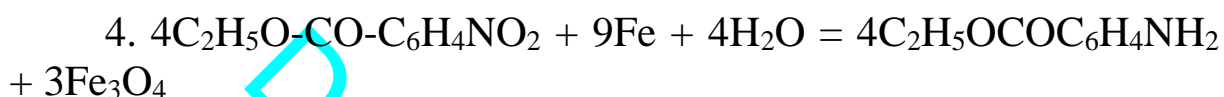


12 - rasm. Kalorimetrik bombaning tuzilishi.

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

Takrorlash uchun savollar

1. Issiqlik sig'imini tushintiring va u qanday aniqlanadi?
2. Reaksiyaning issiqlik effektini va issiqlik sig'imi haroratga qanday bog'liq? Kirxgoff tenglamasini haqida nimalarni bilasiz.
3. Moddalarni yonish issiqliklarini aniqlash qanday amalga oshiriladi?

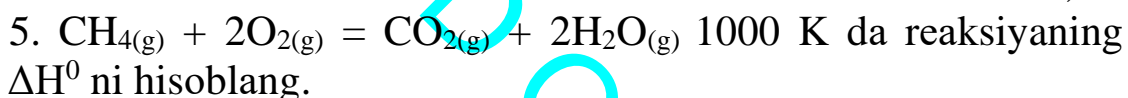


n-butanning molyar issiqlik sig'imi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

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

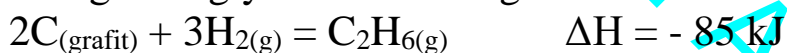
Bir mol butanning normal bosimdagi haroratini 25⁰ dan 300⁰ C gacha oshirish uchun qancha issiqlik kerak?

Javobi: 33308,8 J



Javobi: 800,641 kJ

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



7. Solishtirma, o'rtacha va chin issiqlik sig'implari qanday farqlanadi?

8. Qattiq moddalarning issiqlik sig'imi nimaga bog'liq?

9. Kalorimetrik tahlil usulini bayon eting.

10. Kalorimetrik bomba yordamida qanday moddalarning issiqlik effekti o'lchanadi?

1.4. Termodinamika ikkinchi qonuni. Entropiya. Karno sikli

Tayanch iboralar: O'z-o'zidan boradigan jarayonlar, o'z-o'zidan bormaydigan jarayonlar, foydali ish koeffisienti, Karno –

Klauzius teoremasi, entropiya, Karno sikli, ikkinchi turdagi abadiy dvigatel, sistemaning tartibsizlik darajasi.

Termodinamika ikkinchi qonuni.

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

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

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

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

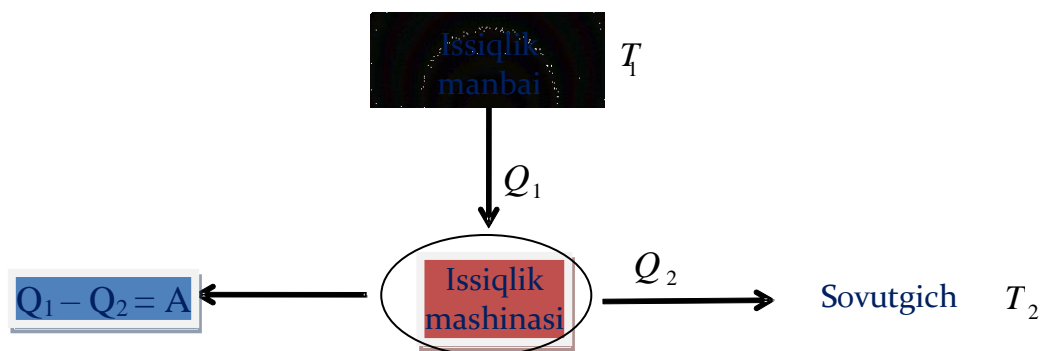
1. O'z-o'zidan boradigan jarayonlar.
2. O'z-o'zidan bormaydigan jarayonlar. Oxirgi jarayonlarni amalga oshirish uchun ish bajarish kerak.

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

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

Termodinamika ikkinchi qonunining dastlabki kashfiyotchisi S.Karno bo'lib hisoblanadi. U issiqlikning ishga aylanish sharoitlarini o'rganib (1824 y) shunday xulosaga keldi:

Issiqlik mashinalarida manbadan olingan issiqlik miqdori to'la-to'kis ishga aylanmaydi. Uning bir qismi sovuqgacha beriladi (13 – rasm).



13 – rasm. Issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti.

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

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

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

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

bunda T_1 – issiqlik manbaining harorati.

T_2 – sovutgichning harorati.

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

1. Issiqlik hech qachon sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zidan o'tmaydi (R. Klauzius 1850 y).

2. Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin emas (V.Ostvald). Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel deganda barcha issiqlikni to'la-to'kis ishga aylantira oladigan mashina tasavvur qilinadi.

3. Hech bir qurilma o'zi bilan bir xil energetik darajada bo'lgan sistemadan issiqlik olib ish bajara olmaydi.

4. Issiqlik idishning sovishi hisobidan mexanik ish bajara oladigan davriy ravishda ishlaydigan mashina qurib bo'lmaydi (Kelvin, Plank).

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

Entropiya.

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

Ikkinchi qonunda ta'kidlanganidek, aylanma jarayonda issiqlikni to'liq ishga aylantirib bo'lmaydi. Molekulalar tartibsiz harakatining tartibli harakatda kelish ehtimoli juda kam. Aksincha, molekulalarning tartibli harakati to'liq tartibsiz harakatga kelishi mumkin yoki boshqacha qilib aytganda ish to'liq issiqlikka aylana oladi. Gaz o'z-o'zidan kengayadi, ammo o'z-o'zidan siqilmaydi. Chunki siqilgan paytda molekulalarning tartibsiz harakati tartibga kelishi kerak. Molekulalarning tabiiy tartibsiz harakati shunga sabab bo'ladiki, energiyaning har qanday turlari issiqlikka aylanishga harakat qiladi. Issiqlik esa sovuqroq jismga beriladi. Bu jarayonlar tabiiy bo'lib, o'z-o'zidan boradi va reaksiya qaytmasdir. Energiya sochilish jarayonining miqdoriy xarakteristikasi sifatida termodinamik funksiyaga ehtiyoj tug'ildi. Bu funksiya sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tishida energiyaning qanday qismi tartibsizlikka aylanishini aniqlashi kerak.

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

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

Karno sikli.

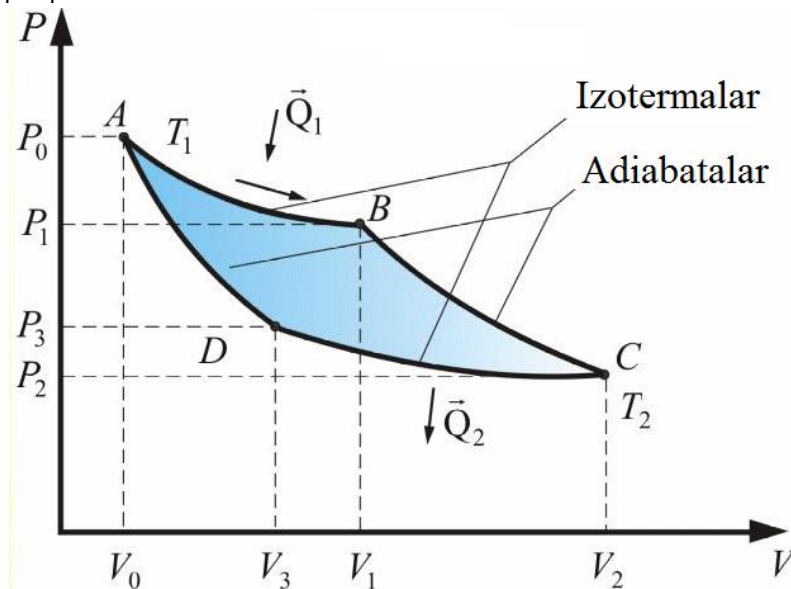
Ishchi jism (1 mol ideal gaz) T_1 haroratga ega bo'lgan issiqlik manбайдan Q_1 miqdorda issiqlik olib izotermik kengayadi (14 - rasmdagi AB egri chiziq) va A_1 ish bajaradi. Keyinchalik gaz issiqlik olmasdan adiabatik kengayib (BC egri chiziq) harorati T_2 gacha pasayadi. Uning bu paytdagi bajargan ishi A_2 bo'ladi. So'ngra gazning siqilishi bilan bog'liq ikki jarayon sodir bo'ladi. T_2 haroratdagi izotermik siqilish (CD egri chiziq), bunda gaz Q_2 miqdorda issiqlik

beradi va gazning adiabatik siqilishi. Bunda uning harorati T_1 gacha oshadi.

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

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

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



14 - rasm. Karno sikli.

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

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

Bu to'rtala tenglamani birgalikda yechib quyidagi tenglamani olamiz:

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

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

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

Umumiy tenglamani inobatga olsak; $A = A_1 - A_3 = R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$

va foydali ish koeffisienti uchun

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

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

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

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

$\frac{Q}{T}$ jarayonning keltirilgan issiqlik deyiladi. Shuning uchun

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

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

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

$$A_{\text{qaytar}} > A_{\text{qaytmas}}$$

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

$dS > \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T}$ bo'ladi.

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

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

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

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

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

Q ning tabiati termodinamika birinchi qonunidan oladigan bo'lsak:

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

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

Ayrim jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.

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

Fazoviy aylanishlarida entropiyaning o'zgarishi.

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

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

ΔH – molyar issiqlik.

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

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

Kimyoviy jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.

Kimyoviy reaksiyalarning borishida entropiyaning o'zgarishini reaksiya ish-tirokchilarining standart entropiyalari qiymatidan foydalanib topish mumkin:

$$\Delta S_{r,298} = \sum (v_i S_i^0)_{ox} - \sum (v_i S_i^0)_{dast}$$

Misol: Standart sharoitda suvning hosil bo'lish reaksiyasi

$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ning entropiyasi o'zgarishini hisoblang.

Yechish. $S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,6$; $S_{298}^0(\text{O}_2) = 205,0$; $S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 69,7 \text{ j/mol} \cdot \text{K}$

$$\Delta S_{r,298} = 69,7 - 130,6 - 1/2 \cdot 205 = -163,1 \text{ j/mol} \cdot \text{K}$$

Fizik-kimyoviy masalalarni yechishda entropiyaning qo'llanishi.

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

Izolyasiyalangan sistemalarda $\delta Q = 0$. Shuning uchun ichki energiya va hajm o'zgarimas. U holda:

$$(dS)_{U,V} \geq 0 \quad (\Delta S)_{U,V} \geq 0$$

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

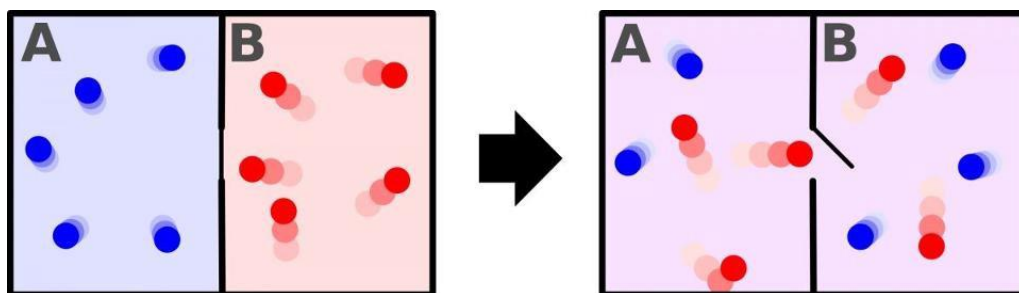
2. Entropiya – sistemaning tartibsizlik darajasi ko'rsatgichi sifatida. Fazoviy aylanishlar misolida ko'rsatildiki, entropiya ΔS qiymatining ishorasi fazoviy aylanish issiqligi ishorasi bilan belgilanadi.

Agar $\Delta H > 0$ bo'lsa $\Delta S > 0$ bo'ladi. Molekulalarning xaotik harakati oshishi bilan entropiya ham oshadi. Demak, entropiyaning oshishi sistemada tartibsizlikning oshishi bilan bog'liq. Tartibsizlik qancha katta bo'lsa, entropiya ham shuncha katta bo'ladi. Masalan, 15.- rasmda ko'rsatilganidek, jo'mrak ochilsa gazlar diffuziya natijasida o'z-o'zidan aralashadi.

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

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

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



15 - rasm. Gazlarning diffuziyasi.

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

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

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

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

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

Takrorlash uchun savollar

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

2. Entropiya nima? Uning matematik ifodasini tushintirib bering.

3. Fazoviy aylanishlarga misllar keltiring. Karno siklini izohlang.

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

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

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

7. 1 mol suv bug'i 100°C da kondensatlanadi. Suv 0°C da sovutilganda muzga aylanadi. Suvning entropiyasi o'zgarishini toping. Suyuq holdagi suvning o'rtacha issiqlik sig'imi $4,18 \text{ J/kg}$. Suvning

bug'lanish va suyuqlanish issiqliklari tegishlicha 539,7 va 79,7 kal/g ga teng. Javobi: $\Delta \bar{s} = -154,38 \text{ J/k}\cdot\text{mol}$

8. 3 mol kislorodning $2,026 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda $0,0336 \text{ m}^3$ hajmdan $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda $0,0672 \text{ m}^3$ hajmgacha o'zgarishida entropiya o'zgarishini hisoblang.

$T = \text{const. } C_p = 29,37 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ Javobi: 17 J

9. Bir mol toluol ($111 \text{ }^\circ\text{C}$) qaynash haroratida bug'ga aylanadi. Bu haroratda toluolning bug'lanish issiqligi $86,5 \text{ kal/g}$ ga teng. Quyidagilarni hisoblang:

a) atmosfera bosimiga qarshi bajarilgan ishni; b) q, v) $\Delta \bar{H}$, g) $\Delta \bar{U}$, d) $\Delta \bar{G}$, e) $\Delta \bar{s}$ Javobi: a) 3192,4; b) 33342,3; v) 33342,3; g) 30150; d) 0 Joul/mol; e) $86,61 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

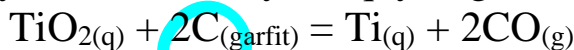
10. Bir mol ideal gazning $25 \text{ }^\circ\text{C}$ da $1,0 \text{ atm.}$ dan $0,1 \text{ atm.}$ gacha kengayishi uchun izobarik potensial o'zgarishini hisoblang.

11. Quyidagi reaksiyalar uchun $25 \text{ }^\circ\text{C}$ da ΔG^0 qiymatini hisoblang:

a) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{q}) + \text{Fe}(\text{q}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{q})$ b) $\text{n-C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

v) $\text{NaCl}(\text{q}) + \text{KF}(\text{q}) = \text{NaF}(\text{q}) + \text{KCl}(\text{q})$

12. Titan oksidining qaytarilish reaksiyasi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:



Shu reaksiya 298 va 2500 K haroratlarda borishi mumkinmi?

$\Delta H_{f(298)}^0(\text{TiO}_2) = 888,6 \text{ kJ}$, $\Delta H_{f(298)}^0(\text{CO}) = -137,1 \text{ kJ}$

1.5. Xarakteristik funksiyalar

Tayanch iboralar: *energiya, maksimal tartibsizlik, qaytar jarayon, qaytmas jarayon, Gibbs energiyasi, Gelmgols energiyasi, izobarik-izotermik jarayon, izoxorik-izotermik jarayon, erkin energiya, kimyoviy potensial, faollik va uchuvchanlik.*

Gibbs va Gelmgols energiyalari.

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

a) Energiya. Barcha sistemalar o'zining potensial energiyasini minimumga keltirishga intiladi. Kimyoviy sistemalarda o'zgarmas bosimda reaksiya amalga oshirilsa energiyaning o'zgarishi

entalpiyaning o'zgarishi bilan belgilanadi. Ekzotermik reaksiyalarda sistema entalpiyasi minimumga kelguncha energiya yo'qotadi.

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

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

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

O'zgarmas haroratda yopiq sistemada boradigan jarayonni qarab chiqaylik.

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

Qaytar jarayon

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

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

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

Qaytar jarayon

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

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

Qaytmas jarayon

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

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

Qaytmas jarayon

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

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

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

$$G = H - TS$$

Bu funktsiyani izobarik-izotermik yoki izobarik potentsial ham deyiladi.

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad \Delta T = 0 \text{ bo'lganda}$$

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

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

Qaytar jarayon

$$\Delta G = 0$$

Qaytmas jarayon

$$\Delta G < 0$$

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

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

$\Delta U = Q_V$, unda:

Qaytar jarayon

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

Qaytmas jarayon

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

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

$$A = U - TS$$

Bu funksiyaning izoxorik-izotermik yoki izoxorik potensial ham deyiladi.

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

$$T dS \geq dU + p dV + \delta W^1$$

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

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

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

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

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

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

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

$$dA = dU - T dS - S dT$$

$$T dS \geq dU + p dV; T dS \geq dU + \delta W \text{ tenglamaga muvofiq:}$$

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

$$dA \leq -pdV - SdT$$

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

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

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

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

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

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

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

Gibbs funksiyasini differensiallaganda quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kimyoviy potentsial.

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

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

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

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

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

Agar V va T o'zgarmas bo'lsa:

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

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

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

Demak, o'zgarmas hajm va o'zgarmas haroratda sistema massasi bir birlikka o'zgarganda μ Gelmgols energiyasining o'zgarishi

bo'ladi. O'zgarmas bosim va haroratda esa $\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{p,T} = \mu$ Bu erda μ -

sistema massasi bir birlikka o'zgargandagi Gibbs energiyasining o'zgarishi. $dU = TdS - pdV - \mu dm$ tenglamaga muvofiq $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,p}$

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

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

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

Faollik va uchuvchanlik.

Ideal gazning individual holatidagi kimyoviy potensialini quyidagicha hosil qilish mumkin:

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

bu tenglamani o'zgarmas haroratda integrallasak,

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

const – integrallash doimiysi bo'lib, tanlangan standart holatga bog'liq. $p = 1,033 \cdot 10^5$ Pa standart bosim deb qabul qilingani uchun $\text{Const} = \mu_i^0$ bo'ladi.

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

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

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

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

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

$$f = \nu p$$

Proporsionallik koeffisienti ν ni uchuvchanlik koeffisienti deb yuritiladi.

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

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

$$a = \nu \cdot c$$

ν – faollik koeffisienti.

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

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

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

Takrorlash uchun savollar.

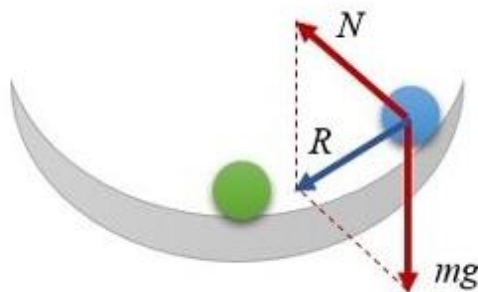
1. Izoxorik-izotermik va izobarik-izotermik potenciallar qanday vazifani bajaradi?
2. Gelmgols energiyasi qaytar va qaytmasi jarayonlarda qanday o'zgaradi?
3. Gibbs-Gelmgols tenglamalarini tushuntiring.
4. Faollik va uchuvchanlik koeffisient haqida ma'lumot bering.
5. Ideal gazning kimyoviy potentsiali nimaga teng?
6. Kimyoviy potensial nima?
7. Qaytar va qaytmasi jarayonlarda Gibbs energiyasi qanday o'zgaradi?
8. Termodinamik potenciallar qanday parametrlarga bog'liq?
9. Endotermik va ekzotermik reaksiyalarning harakatlantiruvchi kuchi qanday farqlanadi?
10. Qanday energiyaga erkin energiya deyiladi?

II BOB. KIMYOVIY MUVOZANAT

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

Tayanch iboralar: *muvozanat, barqaror va beqaror muvozanat, dinamik muvozanat, muvozanat konstantasi, massalar ta'siri qonuni, termodinamik konstanta, Le-Shatele prinsipi, kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi.*

“**Muvozanat**” so'zi sistemaning shunday holatini bildiradiki, bu holatda sistemaga ko'rsatilayotgan qarama-qarshi ta'sirlar tenglashadi. Muvozanat bo'lishi mumkin barqaror va beqaror. Barqaror muvozanatga chuqurcha tubida yotgan koptokni misol keltirsa bo'ladi (11-rasm). Agar uni u yoki bu tomonga turtsak u tezda barqaror muvozanat holatiga keladi. Bundan farqli o'laroq chuqurcha labida yotgan koptok beqaror muvozanatda bo'ladi. Unga ozgina turtki berilsa u chuqur ichiga tushib ketib qaytib dastlabki holatiga kelmaydi. Har ikkala holatda ham muvozanat statik xarakterga ega. Ya'ni, bunday muvozanat harakatsiz (16- rasm).



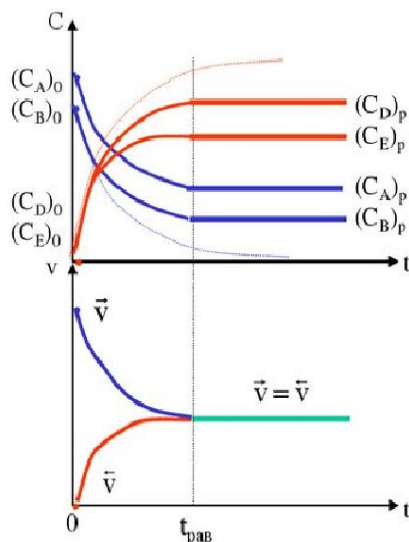
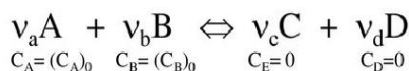
16- rasm. Statik muvozanat.

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

Kimyoviy qaytarligi uchun reaksiyalar oxirigacha bormaydi. Reaksiya tezligi konsentrasiyaga to'g'ri proporsional bo'lgani uchun vaqt o'tishi bilan to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklari tenglashadi va muvozanat qaror topadi. Bu muvozanat dinamik xarakterga ega (17 - rasm).

Dinamik muvozonat

Reaksiya
t=0



17 - rasm. Dinamik muvozonat.

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



$$v_{\text{to'g'ri}} = K[H_2] \cdot [I_2] \quad v_{\text{teskari}} = K[HI]^2 \text{ bo'ladi.}$$

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

U holda $K[H_2] \cdot [I_2] = K[HI]^2$ yoki $K_{\text{to'g'ri}}/K_{\text{teskari}} = [HI]^2/([H_2] \cdot [I_2])$

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

$$K_M = \frac{K_{\text{to'g'ri}}}{K_{\text{teskari}}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

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

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

Muvozonat konstantalarining doimiyligini 1942 yilda Teylar va Krist isbot qilishgan.

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

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

K_a – termodinamik konstanta.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Muvozanatga ta'sir etuvchi omillar.

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

Le-Shatele prinsipi:

Agar barqaror holatda muvozanatda turgan sistemaga shu muvozanatni belgilaydigan omillardan birini o'zgartirgan holda ta'sir

ettirilsa sistemaga shu ta'sir kamayadigan jarayon tezlashadi va muvozanat o'sha yo'nalishga qarab siljiydi.

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

Konsentrasiya.

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

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

Bosim.

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

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

$N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ sistemadagi muvozanatga bosimning ta'sirini ko'rib chiqaylik. Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi quyidagicha:

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

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

Ular sistemadagi umumiy bosim bilan quyidagicha bog'langan:

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

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

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

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

$x_{N_2O_4}$ ning ulushi oshadi. Boshqacha qilib aytganda teskari reaksiya tezlashadi.

Harorat.

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

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

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

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

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

3- jadval.

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

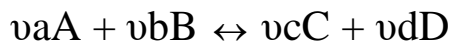
T, K	Muayyan bosim (mPa) da ammiakning miqdori (%)			
	0,1	10,0	30,0	100
573	-	52,0	71,0	92,0
673	0,44	25,1	47,0	79,8
723	0,23	16,4	35,8	69,8
773	0,13	10,6	26,4	57,5
823	0,08	6,8	19,1	41,2
873	0,05	4,5	13,8	31,4

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

Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi.

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

Izoterma tenglamasini keltirib chiqarish uchun quyidagi reaksiyani qarab chiqamiz:



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

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum (\mu_i \cdot \nu_i)_{mahs} - \sum (\mu_i \cdot \nu_i)_{dast} = (\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) = \\ &= (\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0) + RT(\nu_C \ln p_C + \nu_D \ln p_D - \nu_A \ln p_A + \nu_B \ln p_B) \end{aligned}$$

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

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

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

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} - \ln K_p \right)$$

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

$$\Delta A = RT \left(\ln \frac{C_C^{\nu_C} \cdot C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}} - \ln K_C \right)$$

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

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

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

$$\ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} < \ln K_p \text{ agar } \ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} > \ln K_p \text{ bo'lsa teskari reaksiya o'z-}$$

o'zidan boradi. Muvozanat qaror topgan paytda esa

$$\ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = \ln K_p \text{ bo'ladi.}$$

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

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

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

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

Takrorlash uchun savollar.

1. Massalar ta'siri qonunining kinetik xulosasi nimadan iborat?
2. Kimyoviy reaksiya sharoitida muvozanatning dinamik ekanligini eksperimental yo'l bilan qanday isbotlash mumkin?
3. Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasiga qanday kattaliklar kiradi?
4. Standart erkin energiyaning o'zgarishi bilan muvozanat konstantasi qanday bog'langan?
5. Kimyoviy reaksiya izotermasi yordamida qanday masalalar Yechish mumkin?
6. Standart sharoitda metil spirtning hosil bo'lishi reaksiyasi muvozanat konstantasini hisoblang.

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

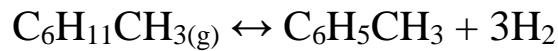
$$S_{298}^0(\text{CO}) = 189,2 \quad S_{298}^0(\text{H}_2) = 124,8; \quad S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 227,2 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}.$$

Javobi: 4,38.

7. $2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ Agar reaksiyaning 298-400 K haroratlar intervalidagi o'rtacha issiqlik effekti qiymati $\Delta H_r = 51,3 \text{ kJ/mol}$ bo'lsa, 400 K da reaksiyaning muvozanat konstantasi qiymatini toping.

Javobi: $\ln K_p(400)=3,28$

8. Quyidagi reaksiya tenglamasi bo'yicha toluolning unumini toping:



600 K harorat va atmosfera bosimida 1 mol dastlabki modda olinganda

$K_r = 18,62$ ga teng.
0,976 mol.

Javobi:

9. O'zgarmas haroratda yopiq idishda 2 mol azot bilan 6 mol vodorod aralashtirildi. Muvozanat qaror topgan paytda reaksiya natijasida dastlabki olingan azotning 10% miqdori sarf bo'ldi. Bunda bosimning o'zgarishi qanday bo'ladi.
Javobi: $1/20$ ga kamayadi.

10. $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2$ reaksiyada 1 moldan xlor, kislorod va vodorod xloridi hamda 2 mol suv bug'lari 1000 K va $1,033 \cdot 10^5$ Pa bosimda aralashtirildi. Agar $\ln K_p=7,8$ bo'lsa reaksiya qaysi yo'nalishda borishini aniqlang.

Javobi: $\Delta G = -996,2$ kJ/mol, to'g'ri yo'nalishda boradi.

11. $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ reaksiyaning 1000 K va $1,013 \cdot 10^5$ Pa bosimdagi muvozanat konstantasini hisoblang. Muvozanatdagi aralashmada CO_2 ning massa ulushi 39% ni tashkil etadi.
Javobi: 0,64.

12. $2\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ reaksiyaning 1000 K dagi muvozanat konstantasi $3,7 \cdot 10^{-16}$ Pa ga teng. Agar $\Delta H_{1500}^0 = 561,9$ kJ/mol bo'lsa, 2000 K dagi muvozanat konstantasini hisoblang.

2.2. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari.

Kimyoviy muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi

Tayanch iboralar: kimyoviy reaksiyaning izoxora va izobara tenglamasi, standart sharoitlardagi Gibbs va Gelmgols energiyalari, standart energiya, reaksiya mahsulotining unumi.

Tashqi sharoit o'zgaragan paytda kimyoviy muvozanat ham o'zgaradi, ya'ni u dinamik xarakterga ega bo'lib, kimyoviy muvozanat konstantasining haroratga bog'liqlik tenglamasini Vant-Goff va Gibbs-Gelmgols izoterma tenglamalaridan foydalanib keltirib chiqarish mumkin. Aralashtirish paytida har qaysi gazning parsial

bosimi haroratga bog'liq emas deb olib izoterma tenglamasini harorat bo'yicha differensiallasak:

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

Gibbs-Gelmgols tenglamasiga qo'ysak,

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

Tenglamani qisqartirsak,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Bu tenglama kimyoviy reaksiyaning izobar}$$

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

Tenglamalardagi $\frac{d \ln K_p}{dT}$ va $\frac{d \ln K_c}{dT}$ kattaliklar kimyoviy muvozanat konstantasi logarifmining harorat koeffisientlari bo'lib hisoblanadi. Ya'ni harorat bir birlikka o'zgarganda $\ln K_p$ va $\ln K_s$ ning o'zgarishi tushuniladi. Tenglamaning o'ng tomoniga kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti kiradi. Bundan shu xulosa kelib chiqadiki, muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi reaksiya issiqlik effektining ishorasi va kattaligi bilan belgilanadi. Agar reaksiya issiqlik effektiga bog'liq bo'lmasa, u holda $\Delta H=0$, $\frac{\Delta H}{RT^2}=0$ bo'lib K_p haroratga bog'liq bo'lmaydi. Agar reaksiya issiqlik yutilishi bilan (endotermik) borsa, $\Delta H>0$, $\frac{\Delta H}{RT^2}>0$ bo'ladi. Qizig'i shundaki, harorat oshishi bilan muvozanat konstantasi ham oshib boradi. Ekzotermik reaksiyalar issiqlik chiqishi bilan boradi: ular uchun $\Delta H<0$, $\frac{\Delta H}{RT^2}<0$ va K_p harorat oshishi bilan kamayadi. Shunday qilib, reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini sifat jihatdan aniqlashga imkon beradi.

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

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

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

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

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

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

Yechish. Tenglamadan foydalanib

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

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

Standart sharoitlardagi Gibbs va Gelmgols energiyalari

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kimyoviy muvozanat konstantasini standart termodinamik kattaliklar yordamida hisoblash.

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

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

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

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

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

tenglama-larga muvofiq ravishda hisobga olish kerak.

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

$$\Delta H_{f298(\text{CO})}^0 = -105,6, \quad \Delta H_{f298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 = -192,4 \quad \text{kJ/mol};$$

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

Yechish.

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{f298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 - \Delta H_{f298(\text{CO})}^0 = -192,4 + 105,6 = -86,80 \text{ kJ/mol}$$

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

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

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

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

Aytaylik, $A + 4B \leftrightarrow C$ reaksiya $P = \text{const}$ bo'lganda borsin. Dastlabki aralashmaning tarkibi 1 mol A modda va 5 mol B modda bo'lsin. Taxmin qilamizki muvozanat qaror topgandan so'ng X mol A modda reaksiyaga kirishgan bo'lsin. Dastlabki aralashmada A moddaning miqdori 1 mol bo'lgani uchun uning muvozanatdagi miqdori $1-X$ mol bo'ladi. Reaksiya tenglamasiga ko'ra B modda 4 marta ko'p sarflanadi. Demak, uning muvozanat paytidagi tarkibi $5-4X$ mol bo'ladi. Chunki $n_A = n_C$.

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

4-jadval

Muvozanatdagi aralashma tarkibini dastlabki tarkib va muvozanat konstan-tasi bo'yicha hisoblash

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

Unda faqat gazsimon moddalarning parsial bosimlari inobatga olinadi:

$$K_p = \frac{P_c^p}{P_A^p (P_B^p)^4} = \frac{x p (6-4x) * (6-4x)^4}{(6-4x)(1-x) p (5-4x)^4 * p^4} = 65$$

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

Takrorlash uchun savollar

1. Kimyoviy reaksiyaning izobara tenglamasini keltirib chiqaring.
2. Kimyoviy reaksiyalarning izoxora tenglamasi qanday maqsadda ishlatiladi?
3. Vant-Goff tenglamalarining mohiyatini tushuntiring.
4. Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini sifat jihatdan aniqlash uchun Vant-Goff tenglamalarining qaysi ko'rinishidan foydalaniladi?
5. Vant-Goff tenglamasining untegral ko'rinishidan qanday maqsadda foydalaniladi?
6. 303 K da asetoning hosil bo'lish reaksiyasi muvozanat konstantasi logarifmasi 2,63, issiqlik effekti esa 22666 kJ/mol bo'lsa, shu reaksiyaning 400 K dagi muvozanat konstantasini hisoblang.
7. Reaksiyalarning Gibbs energiyasi (ΔG^0) ni hisoblashda qaysi usullardan foydalaniladi?
8. Standart sharoitda va 298 K da kimyoviy muvozanat konstantasini hisoblashda standart sharoitdagi qaysi tenglamalardan foydalanish mumkin?
9. Muvozanat konstantasini hisoblashning Shvartsman usulini bayon qiling.
10. Reaksiya mahsulotining unumini (muvozanatdagi) nazariy topishda qaysi tenglamadan foydalaniladi?

2.3. Termodinamikaning uchinchi qonuni. Mutloq entropiya

Tayanch iboralar: *absolyut nol harorat, kristall panjara, absolyut entropiya, adiabatik magnitsizlantirish.*

Termodinamikaning uchinchi qonuni.

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

kristall moddalarning entropiyasi ham nolga teng bo'ladi:
 $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, \dots) = 0$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Termodinamika uchinchi qonuniga muvofiq absolyut nol haroratga yaqin haroratda sistema entropiyasining o'zgarish hajmi $S(T_1, V = V_0)$ va o'zgarish bosim $S(T_1, P = P_0)$ da haroratga bog'liqligi quyidagicha bo'ladi:

$$S(T_1, V_0) = \int_0^{T_1} \frac{C_V(T, V_0)}{T} dT \quad S(T_1, P_0) = \int_0^{T_1} \frac{C_P(T, P_0)}{T} dT$$

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

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

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

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

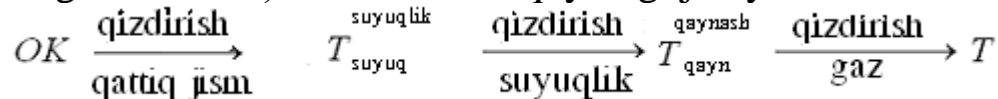
Kristall jismlar uchun n uchga teng (Debaying kublar qonuni). Qatlamli kristallar (masalan, grafit) uchun Tarasovning ko'rsatishicha $n = 1$ bo'ladi.

Mutloq (absolyut) entropiya.

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

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

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



Entropiyaning o'zgarishi bu jarayonlarda quyidagicha bo'ladi:

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

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

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

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

Takrorlash uchun savollar

1. Termodinamikaning uchinchi qonuni va uni matematik ifodasini tushuntiring.

2. Qaysi vaqtda entropiya qiymati nolga intiladi?

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

4. Lyuis va Rendal qanday xulosani bayon qilishgan?

5. Kristall panjaradagi nuqson deganda nima nazarda tutiladi?

6. Termodinamika uchinchi qonunining xulosasi qanday?

7. Nernst (1906 y) turli haroratlarda moddalarning entropiyasini aniqlab qanday xulosaga keldik?

8. Nega absolyut nolga erishib bo'lmaydi?

9. Absolyut nolga yaqin haroratda issiqlik sig'iminin haroratga bog'liqligi qanday bo'ladi?

10. Debayning kublar qonuni qanday ifodalanadi?

III BOB. FAZAVIY MUVOZANAT

3.1. Geterogen sistemalar. Gibbsning fazalar qoidasi. Klapeyron-Klauzius tenglamasi

Tayanch iboralar: *faza, erkinlik darajasi soni, komponent, fazaviy o'tish, kimyoviy potensial, fazalar qoidasi, Klapeyron - Klauzius tenglamasi, Truton qoidasi.*

Fazaviy muvozanatning asosiy tushunchalari.

Termodinamik sistemaga kiruvchi moddalar harorat va bosim o'zgarishi bilan turliagregat holatlarda suyuq, qattiq va gaz-bo'lib, bir yoki bir nechta fazani hosil qilishi mumkin. Bu agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tishida kimyoviy tarkib o'zgarmaydi va unga fazaviy o'tishlar deyiladi (18-rasm).



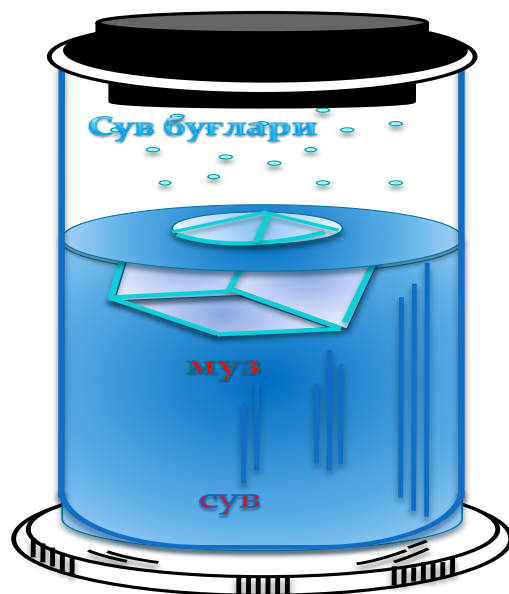
18- rasm. Fazaviy o'tishlar.

Bir necha fazalardan iborat sistemaga geterogen sistema, bu sistemada qaror topadigan muvozanatga esa geterogen yoki fazaviy muvozanat deyiladi (19 - rasm.). Geterogen sistemadagi fazaviy muvozanat muayyan sharoitlar bilan xarakterlanadi: sistemadagi barcha fazalarda harorat, bosim va har qaysi komponentning kimyoviy potentsiali bir xil bo'ladi?

$$T^I = T^{II} = \dots = T^F \text{ (muvozanatning termik sharti)}$$

$$P_1^I = P_1^{II} = \dots = P_1^F \text{ (muvozanatning mexanik sharti)}$$

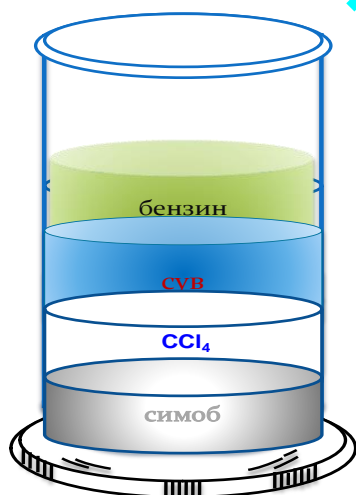
$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^F \text{ (muvozanatning kimyoviy sharti)}$$



19- rasm. Geterogen sistema

Faza (F) – bu geterogen sistemaning bir qismi bo'lib, bir xil tarkib, fizikaviy va kimyoviy xossalarga ega. Faza sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirti bilan ajratilgan bo'lib, sistemadan mexanik usulda ajratib olinishi mumkin.

Masalan, muz-suv sistemasi ikki fazadan, tuz-to'yingan eritma-bug' uch fazadan, suv-benzin-xloroform-simob to'rt fazadan iborat (20 - rasm). Shunga ko'ra sistemalar bir fazali, ikki fazali va ko'p fazali bo'lishi mumkin. Sistema bir yoki bir necha komponentdan tashkil topishi mumkin.



20- rasm. Ko'p fazali sistema

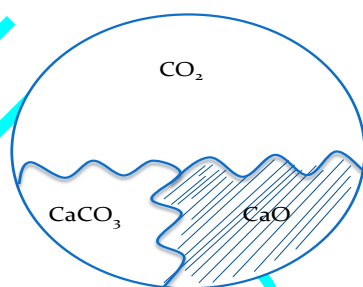
Komponent (K)- deb individual kimyoviy moddaga aytilib, u sistemaning tarkibiy qismi hisoblanadi. Komponent sistemadan ajratib olinishi mumkin va u mustaqil mavjud bo'la oladi.

Termodinamik sistemaning barcha fazalarini hosil qila oladigan individual kimyoviy moddalarning eng kichik soniga komponentlar soni (K) deyiladi. Komponent tushunchasidan quyidagilar kelib chiqadi:

1. Har bir komponent boshqa komponentlarga bog'liq bo'lmagan holda mavjud bo'lishi va o'zgarib turishi mumkin.

2. Komponentlar sonini hisoblashda sistemaning hamma tarkibiy qismi inobatga olinmaydi. Masalan, osh tuzining suvdagi eritmasida turli zarralar – H_2O , $NaCl$, Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- bo'lishiga qaramay komponentlar soni ikkita ($NaCl$, H_2O) bo'ladi.

3. Agar sistemani tashkil etuvchi moddalar o'zaro reaksiyaga kirishmasa, komponentlar soni (K) moddalar soni (R) ga teng bo'ladi. Agar sistemada reaksiya borsa, komponentlar soni kam bo'ladi (21 - rasm).



21- rasm. Uch fazali, ikki komponentli sistema.

Komponentlar soniga qarab sistemalar bir komponentli, ikki komponentli va h.k. bo'lishi mumkin.

Sistemaning holati erkinlik darajasi (variantli) bilan xarakterlanadi.

Erkinlik darajasi soni (C) deb – sistema holatini belgilovchi termodinamik parametrlar soniga aytiladi. Bu parametrlarni sistemadagi fazalar sonini o'zgartirmasdan turib o'zgartirish mumkin.

Bunday parametrlarga tashqi omillar (harorat va bosim) va ichki omillar (komponentlar konsentrasiyasi) kiradi.

Erkinlik darajasi soniga qarab sistemalar invariantli ($C=0$), monovariantli ($C=1$), bivariantli ($C=2$) va h.k. bo'lishi mumkin. Masalan, o'zgarmas bosimda tuzning to'yingan eritmasining erkinlik darajasi 1 ga teng. Har qaysi tanlangan haroratda to'yingan eritmaning muayyan konsentrasiyasi muvofiq keladi.

Gibbsning fazalar qoidasi.

Tashqi parametrlar o'zgartirilganda (p , T) sistemada muvozanat buziladi: Bunda komponentlar konsentrasiyasi o'zgarishi mumkin yoki eski fazalar yo'qolib, o'rniga yangisi paydo bo'lishi mumkin. Bu o'zgarish yangi muvozanatgacha davom etadi. Tashqi parametrlar o'zgarishiga va komponentlar soniga bog'liq ravishda sistemaning erkinlik darajasini hisoblash uchun Gibbsning (1876) fazalar qoidasidan foydalaniladi:

Tashqi parametrlardan faqat harorat va bosim ta'sir etadigan muvozanatdagi sistemada erkinlik darajasi komponentlar sonidan fazalar sonini ayirib 2 qo'shilganga teng bo'ladi:

$$C = K - F + 2$$

Bunda C – sistemaning erkinlik darajasi,

K – komponentlar soni,

F – fazalar soni,

2 – mustaqil parametrlar soni

Agar tashqi omillardan sistemaga faqat bittasi harorat yoki bosim ta'sir etsa, u holda fazalar qoidasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$C = K - F + 1$$

Bir komponentli geterogen sistemada fazalar 1 komponentdan iborat bo'ladi. Fazalar qoidasiga ko'ra $K=1$. Bir vaqtda har ikkala parametr o'zgartiriladigan bo'lsa, sistemaning erkinlik darajasi

$$C = 3 - F$$

Bir komponentli uch fazali sistema uchun

$$C = 1 - 3 + 2 = 0$$

Erkinlik darajasining qiymati manfiy bo'lishi mumkin emas. Demak, bir komponentli sistemada fazalar soni uchtadan ortiq bo'lmaydi. Bir komponentli bir fazali sistema uchun erkinlik darajasi soni 2 ga teng. Bu demak, muvozanatni buzmay turib, ikki parametr-harorat va bosimni o'zgartirishi mumkin. Mabodo fazalar soni 2 ga teng bo'lsa ixtiyoriy ravishda faqat bitta (yoki harorat yoki bosim) parametrni o'zgartirish mumkin. Agar fazalar soni uchtaga etsa erkinlik darajasi nolga teng bo'ladi.

Klapeyron-Klauzius tenglamasi.

Bir komponentli ikki fazali sistemalar katta amaliy ahamiyatga ega. Bunday sistemalar suyuqlantirilsa $Q \rightleftharpoons s$, bug'latilsa $S \rightleftharpoons b$,

sublimatlantirilsa $Q \rightleftharpoons b$ hosil bo'ladi, ya'ni fazaviy o'tish yuzaga keladi.

Fazaviy o'tishlar fazaviy o'tish haroratining bosimga yoki to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqligi bilan xarakterlanadi. Bunday bog'liqlikni ifodalash uchun 1834 yilda Klapeyron tenglama taklif etgan bo'lsa, 1836 yili Klauzius uni takomillashtirdi.

$H_2O_{(c)} \leftrightarrow H_2O_{(b)}$ sistemada suvning bug'ga aylanishi va uning teskarisini qarab chiqaylik. Har qaysi fazada harorat va bosimning o'zgarishi bilan Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$dG_{H_2O}^s = -S_{H_2O}^s * dT + V_{H_2O}^s dP$$

$$dG_{H_2O}^{bug'} = -S_{H_2O}^{bug'} * dT + V_{H_2O}^{bug'} dP$$

Bu erda $V_{H_2O}^s$ va $V_{H_2O}^{bug'}$ - tegishli fazalardagi suvning molyar hajmlari; $S_{H_2O}^s$ va $S_{H_2O}^{bug'}$ - tegishli fazalardagi suvning molyar entropiyalari.

Muvozanat qaror topganda:

$$G_{H_2O}^s = G_{H_2O}^{bug'} \text{ bo'ladi. U holda } -S_{H_2O}^s * dT + V_{H_2O}^s dP = -S_{H_2O}^{bug'} * dT + V_{H_2O}^{bug'} dP$$

$$\text{yoki } (-S_{H_2O}^{bug'} - -S_{H_2O}^s) dT = (V_{H_2O}^{bug'} - V_{H_2O}^s) dP \text{ bundan } \frac{dp}{dT} = \frac{S_{H_2O}^{bug'} - S_{H_2O}^s}{V_{H_2O}^{bug'} - V_{H_2O}^s} = \frac{\Delta S_f}{\Delta V_f}$$

Fazaviy o'tishda 1 mol moddaning entropiyasi o'zgarishini ΔS_{tr} bilan belgilanib, fazaviy o'tishning molyar issiqligi ΔH_{tr} bilan ifodalanadi va fazaviy harorat T_{tr} . tr - indeks inglizcha transformation so'zining birinchi harflaridan olingan. Yuqoridagi tenglamaga ΔS_{tr} ni qo'ysak Klapeyron tenglamasini olamiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} * \Delta V_{tr}} \text{ yoki } \frac{dT}{dp} = \frac{T_{tr} * \Delta V_{tr}}{\Delta H_{tr}}$$

Bu tenglama muvozanatda turgan bir komponentli ikki fazali sistemalarning barcha fazaviy o'tishlarida qo'llanilishi mumkin. dp/dT nisbat bug'lanish va sublimatlanish jarayonlari uchun bo'lib, harorat 1 birlikka o'zgarganida to'yingan bug' bosimining o'zgarishini ko'rsatadi. dT/dp kattalik esa suyuqlanish, kristallanish va polimorf aylanishlarda bosim bir birlikka o'zgarganda fazaviy aylanish harorati necha gradusga o'zgarishini ko'rsatadi.

Klapeyron tenglamasidan ko'pincha turli bosimlarda fazaviy aylanish haroratlari topiladi. Chunki u muhim amaliy ahamiyatga ega.

Hisoblashlarni amalga oshirishda ΔH_{tr} va ΔV_{tr} ning birliklari yoki molyar (J/mol yoki m^3/kg) bo'lishi kerak. ΔH_{tr} J/mol, T_{tr} -K da va ΔV_{tr} m^3/mol da ifodalanadi. Tenglamaning o'ng tomoni kattaligi chap tomon kattaligiga muvofiq keladi:

$$\left[\frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} * \Delta V_{tr}} \right] = \left[\frac{J * mol}{mol * K * m^3} \right] = \left[\frac{J}{m^3 * K} \right] = \left[\frac{n.m}{m^3 K} \right] = \left[\frac{p}{K} \right]$$

Klapeyron tenglamasidagi ΔH_{tr} va $T_{tr} > 0$. U holda dp/dT ishorasi suyultirish jarayonlarida $\Delta H_{tr} = V_c - V_k$ ishorasi bilan belgilanadi. Ko'pgina moddalar uchun $V_c > V_q$, ya'ni $\Delta V_{tr} > 0$ va demak $dp/dT > 0$ bo'ladi. Bu degani, bosim oshishi bilan suyuqlanish harorati ham oshib boradi. Ammo ayrim istisnolar (suv, cho'yan, vismut) mavjudki, ular uchun $V_c < V_q$, shu sababli bunday moddalar uchun bosim oshishi bilan suyuqlanish harorati pasayadi.

dp/dT ni hisoblash uchun moddalarning molyar hajmlarini bilish kerak. Ular esa ko'pincha noma'lum bo'ladi. Shuning uchun Klauzius bug'lanish, kondensatlanish va sublimatlanish jarayonlari uchun Klapeyron tenglamasiga o'zgartirish kiritdi. Uning taklifi bo'yicha bug' ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi. Suyuq va qattiq moddalarning esa molyar hajmlarini inobatga olmasa ham bo'ladi, chunki ularning hajmi bug'ning molyar hajmiga nisbatan ancha kichik. U holda $V_{tr} \approx V_{\text{qaz}}$. Bug'ning hajmini Mendeleev-Klapeyron tenglamasi orqali ifodalasak, $V_{\text{qaz}} = RT/p$ va uni Klapeyron tenglamasiga qo'ysak

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} p \text{ yoki } \frac{dT}{dp} = \frac{RT^2}{\Delta H p} \text{ kelib chiqadi.}$$

Bu tenglamani Klapeyron-Klauzius tenglamasi nomi bilan yuritiladi. U muvozanatdagi fazalardan biri bug' bo'lgan sistemalardagi fazaviy aylanishlar jarayonning ifodalaydi. ΔH kattaligi bug'lanish, sublimatlanish yoki kondensatlanish molyar issiqligidir. Klapeyron-Klauzius tenglamasidan ko'pincha ΔH qiymati yoki $\Delta H = f(T)$ bog'liqlik topiladi. Buning uchun eksperimental usulda $p = f(T)$ bog'liqlik topilib, undan $dp/dT = \text{const}$ bo'ladi.

Hisoblashlarda R ning kattaligi ΔH kattaligiga muvofiq kelishi kerak. $R=8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ yoki $R=2 \text{ kal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Qo'llanma ma'lumotlari bo'lmagan taqdirda $\Delta H_{\text{bug'}}$ ning qiymati taxminiy (10-30% xatolik bilan) ravishda Truton qoidasidan topish mumkin:

$$\frac{\Delta H_{\text{\textit{\textit{}}\textit{}}}}{T_{\textit{}}}} = 88$$

Keltirilgan nisbat qutbsiz suyuqliklar (uglevodorodlar, ularning hosilalari, efirlar) uchun ta'luqli bo'lib, molekulari assosilangan qutbli suyuqliklar (suv, spirtlar, ammiak) uchun ta'luqli emas. Shunga o'xshash nisbat organik moddalarning ΔH_{suyuk} uchun aniqlangan (taxminiy) $\frac{\Delta H_{\text{suyuq}}}{T_{\text{suyuq}}} = 55$.

Truton tenglamasining koeffisienti muayyan fizik ma'noga ega:

$$\frac{\Delta H}{T} = \Delta S \quad \text{ya'ni bu fazaviy aylanishlarda entropiyaning}$$

o'zgarishini bildiradi. Koeffisientning birligi $J/(\text{mol}\cdot\text{K})$ bo'lib, entropiyaning birligiga mos keladi.

Namuna. Normal qaynash haroratida ($307,9 \text{ K}$) $dp/dT=3,53\cdot 10^3 \text{ Pa}/\cdot\text{K}$ bo'lsa, dietilefirning bug'lanish issiqligi hisoblansin.

Klapeyron-Klauzius tenglamasiga ko'ra:

$$\Delta H_{\text{bug'}} = \frac{RT_{\text{\textit{}}}}{3} \frac{dp}{dT} = 3,53 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 307,9^2 \frac{1}{1,013 \cdot 10^5} = 2,74 \cdot 10 \quad J/mol$$

Klapeyron-Klauzius tenglamasini integrallash.

Klapeyron-Klauzius tenglamasini differensial ko'rinishi tashqi bosim o'zgarganda fazaviy o'tish harorati qanday o'zgarishini va aksincha harorat o'zgarganda to'yingan bug' bosimining qanday o'zgarishini sifat jihatdan aniqlashga imkon beradi. Hisoblashlar o'tkazish uchun esa tenglamani integrallash kerak. Haroratning uncha katta bo'lmagan intervalida ΔH_{tr} ni haroratga bog'liq emas deb hisoblash mumkin. U holda:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Bundan

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{tr}(T_2 - T_1)}{2,3 \cdot RT_2 - T_1}$$

Takrorlash uchun savollar.

1. Fazaviy o'tishlar deganda nimani tushunasiz?
2. Faza nima? Sistema komponenti nima?
3. Sistemaning erkinlik darajasi soni deb nimaga aytiladi?
4. Erkinlik darajasi soniga qarab sistemalar necha xil bo'ladi?
5. Komponentlar soniga qarab sistemalar necha xil bo'ladi?

6. Gibbsning fazalar qoidasiga ta'rif bering.
7. Fazalar qoidasiga ko'ra $K = 1$ $F = \max$. bo'lganda C nimaga teng bo'ladi?
8. Klapeyron-Klauzius tenglamasi qanday bog'liqlikni ifodalaydi?
9. Truton qoidasining mohiyati nimada?. Truton tenglamasi koeffisientining fizik ma'nosini tushuntiring.
10. Klapeyron-Klauzius tenglamasini differensial ko'rinishidan nimani aniqlash mumkin?

3.2. Bir komponentli sistemalar

Tayanch iboralar: *holat diagrammalari, uzluksizlik prinsipi, muvofiqlik prinsipi, fazalar maydoni, figurativ nuqta, polimorfizm, enantiotrop.*

Bir komponentli sistemalarda Gibbs fazalar qoidasining qo'llanishi.

Bir komponentli sistemalar uchun Gibbs qoidasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$C = 1 - F + 2 = 3 - F$$

Agar sistema erkinlik darajasining minimal qiymati (C_{\min}) nolga teng bo'lsa (sistema invariantli), u holda $F = 3$ ga teng bo'ladi. Bir komponentli muvozanatdagi sistemada uch faza (q, s, g) birgalikda bo'ladi. $F = \min$ bo'lganda esa sistema erkinlik darajasi soni (S_{\max}) maksimal qiymatga ega bo'ladi. F_{\min} birdan kichik bo'lishi mumkin emas. Shuning uchun $C_{\max} = 1 - 1 + 2 = 2$

Bunda harorat va bosim erkinlik darajasi va soni bo'ladi.

Ko'pincha sistema holatining tashqi sharoitga bog'liqlik grafiklari ko'rib chiqiladi. p ning T ga nisbatan (yoki p ning, T ning tarkibga nisbatan) bog'liqligining grafik ifodasiga fazaviy diagrammalar, holat diagrammalari yoki $p - T$ diagrammalar deyiladi. Holat diagrammalari yordamida fazalar soni, ularning mavjud bo'lish chegaralari, komponentlarning o'zaro ta'sirlashuv xarakteri, yangi vujudga keladigan birikmalar va ularning tarkibi haqida ma'lumotlar olish mumkin. Diagrammalar individual moddalarni ajratmasdan turib tahlil o'tkazishga imkon beradi.

Diagrammalar tuzishning umumiy prinsipi.

Ko'p komponentli sistemalarning fizik-kimyoviy tahlilining diagramma uslubi N.S.Kurnakov (1912-1914) tomonidan taklif

etilgan. Holat diagrammalari tahlili ostida ikkita umumiy prinsip yotadi:

- a) uzluksizlik prinsipi.
- b) muvofiqlik prinsipi.

Uzluksizlik prinsipiga asosan, parametrlar uzluksiz ravishda o'zgarganida alohida fazalar xossalari ham uzluksiz o'zgaradi. Sistemaning yaxlit holdagi xossasi fazalar soni va tabiati o'zgarguncha o'zgarib boradi. Shundan so'ng sistema xossasi sakrash bilan o'zgaradi.

Muvofiqlik prinsipiga asosan holat diagrammasida har qaysi faza uchun tekislikning bir qismi muvofiq kelishi kerak. Bu qismga fazalar maydoni deyiladi. Fazalar maydoni fazaning muayyan holatda (q, s, g) mavjud bo'lish chegarasini ifodalaydi.

Tekisliklarning kesishish chiziqlari muvozanat holatlari:

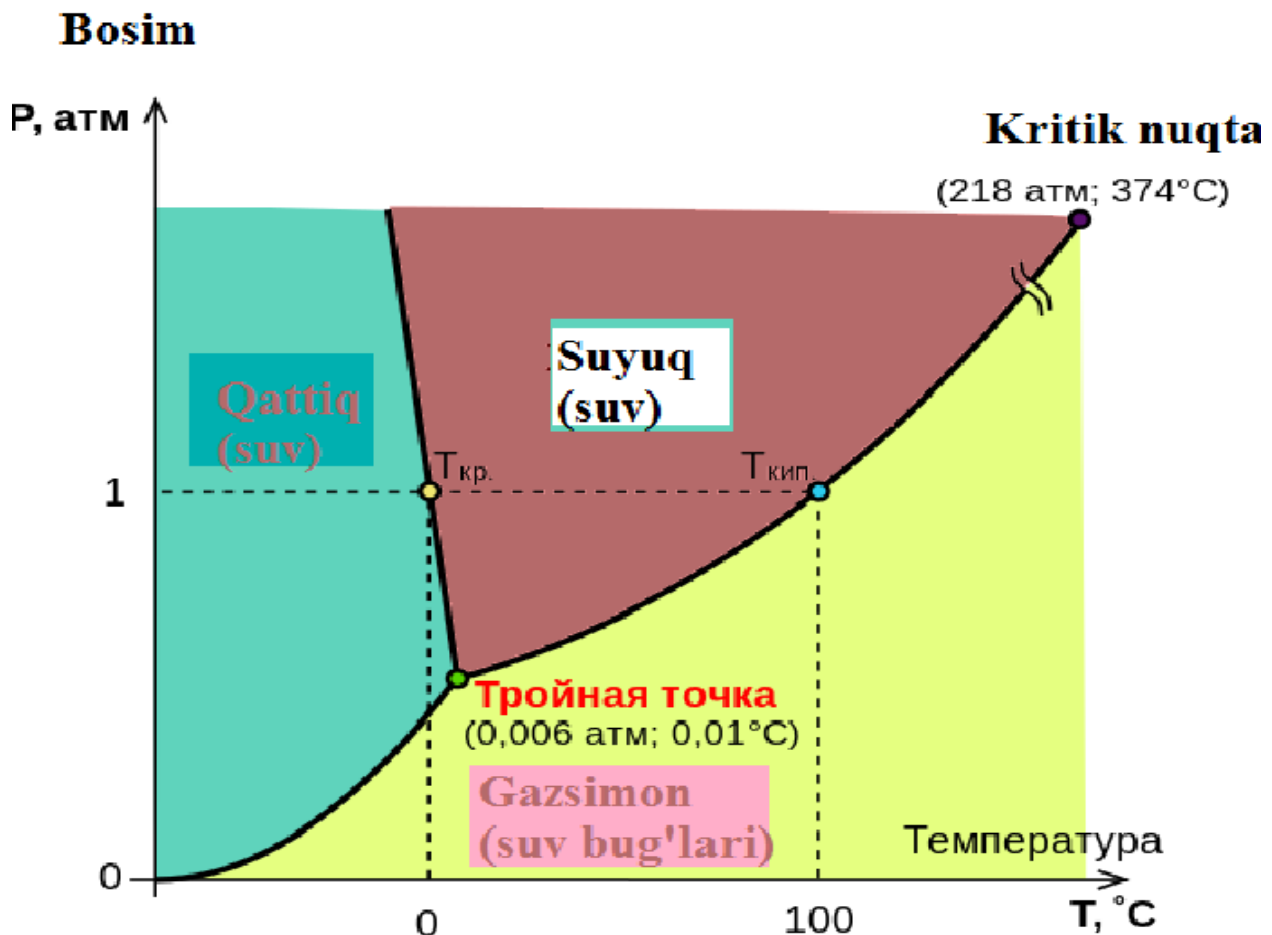
(S ↔ G_(bug'), S ↔ Q, Q ↔ bug') ni xarakterlaydi. Holat diagrammasidagi nuqta (figurativ nuqta) sistemaning ayni holatini xarakterlaydigan parametrlarning qiymatini ko'rsatadi.

Suvning holat diagrammasi.

22-rasmda suvning holat diagrammasi keltirilgan bo'lib, unda uchta maydon: muz (q), suyuqlik (s) va bug' (g) mavjud. Har bir maydon chegarasida fazalar sonini o'zgartirmay turib ixtiyoriy ravishda harorat va bosimni o'zgartirish mumkin. Chunki F = 1, sistema erkinlik darajasi S=1-1+2=2 AO, VO, SO egri chiziqlari ikki faza muvozanatda bo'ladigan harorat (T) va bosim (r) ning qiymatlarini ko'rsatadi.

Har bir egri chiziq fazaviy aylanish haroratining bosimga bog'liqligini ko'rsatadi. Egri chiziqlarning og'ishini Klapeyron tenglamasining quyidagi ko'rinishi orqali aniqlanadi.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{e \leftrightarrow \delta} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}(V_{\delta} - V_c)}$$



22- rasm. Suvning holat diagrammasi.

$V_{\text{bug'}} > V_s$ bo'lganligi uchun $\Delta V > 0$ bo'ladi. Bug'lanish jarayonida sistemaga issiqlik berilganligi uchun $\Delta H_{tr} > 0$. Bundan kelib chiqadiki harorat oshishi bilan bosim ham oshadi va egri chiziq o'ng tomonga og'adi. OV chizig'i suvning muzlash haroratining tashqi bosimga bog'liqligini ko'rsatadi. Bu holat uchun quyidagi tenglama qo'llaniladi:
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{k \leftrightarrow c} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}(V_c - V_k)}$$

Suv uchun $V_q > V_s$ shuning uchun $\Delta V < 0$ (ko'pgina moddalar uchun esa $\Delta V > 0$). Agar $\Delta V < 0$ bo'lsa $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{k \leftrightarrow c} < 0$ OV chizig'i chapga og'gan bo'ladi.

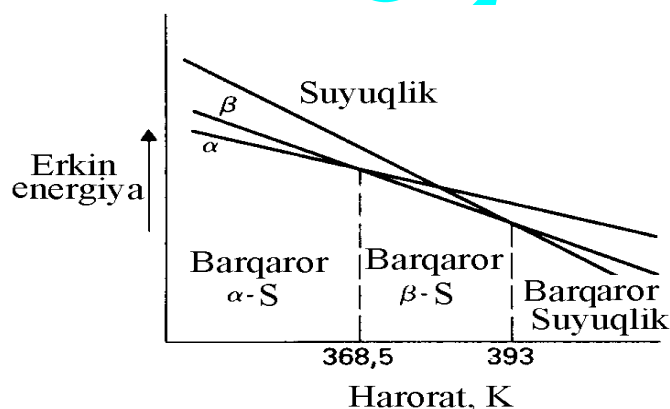
Istalgan chiziqdagi nuqtada sistema monovariantli bo'ladi, ya'ni bitta erkinlik darajasiga ega ($S=3-2=1$). Demak ixtiyoriy ravishda yoki harorat, yoki bosim o'zgartirilishi mumkin. Ikkinchi parametr birinchisiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Masalan, T_1 haroratda $S \leftrightarrow \text{bug'}$ muvozanati faqat p_1 bosimda mavjud bo'lishi mumkin. Agar T_1 haroratda bosim o'zgartirilsa sistema ikki fazalikdan bir fazalikka o'tadi.

Diagrammadagi 0 nuqta sistemadagi uch faza mavjud bo'lishiga muvofiq keladi. Bu holatda $S=1-3+2=0$ (sistema invariantli). Bunday holatda sistema $t=273,16\text{ K}$, $6,03 \cdot 10^{-3}\text{ atm}$ bosimda bo'ladi. 0 nuqtaga uchlamchi nuqta deyiladi.

Oltinugurtning holat diagrammasi.

Bizga ma'lumki, qaysi birikma bir necha xil kristall shaklda mavjud bo'lsa, bu birikma polimorfizm nomoyon qiladi. Agar biror bir oddiy modda bir necha xil kristall ko'rinishda mavjud bo'lsa, polimorfizmning bunday ko'rinishiga allotropiya deyiladi. Masalan, oltinugurt ikki xil allotropik shaklda mavjud bo'ladi: ortorombik kristall tuzilishga ega bo'lgan α - shaklda va monoklinik kristall tuzilishga ega bo'lgan β - shaklda α -oltinugurtida S_8 molekulalari β -oltinugurtga nisbatan zichroq joylashgan.

VI.6-rasmda oltinugurtning ikki allotropik ko'rinishidagi va suyuq holatdagi erkin energiyasining haroratga bog'liqligi keltirilgan. Har qanday moddaning erkin energiyasi harorat oshishi bilan kamayadi. Oltinugurtning α -allotropiyasida $368,5\text{ K}$ haroratdan past haroratlarda erkin energiya eng kam bo'ladi. Demak α -oltinugurt $368,5\text{ K}$ dan past haroratda barqaror bo'lsa, $368,5\text{ K}$ ($95,5\text{ }^\circ\text{S}$) dan 393 K ($120\text{ }^\circ\text{C}$) haroratgacha β -allotrop barqarorroq bo'ladi. 393 K dan yuqori haroratda esa oltinugurt suyuq holatda bo'ladi.



23- rasm. Oltinugurt erkin energiyasining haroratga bog'liqligi.

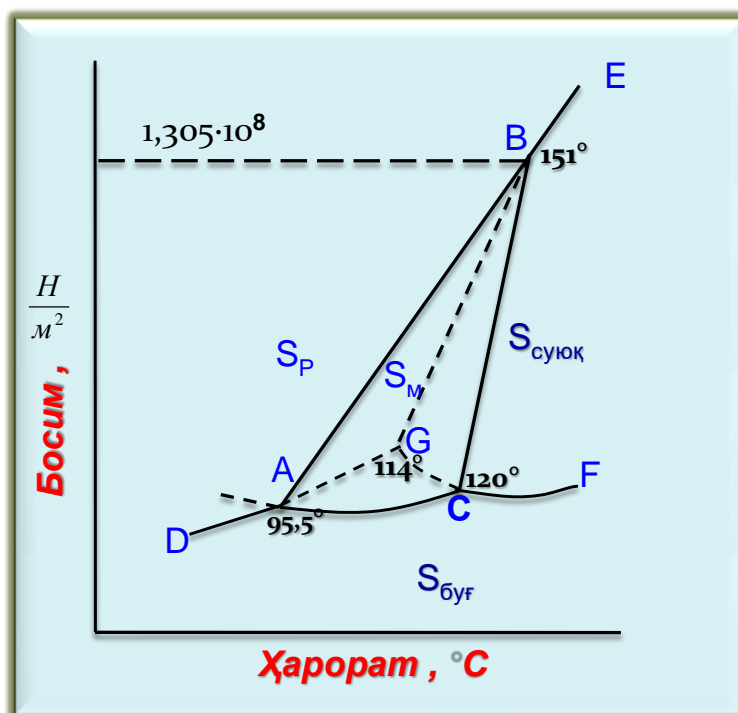
Qaysidir element (oddiy modda) ikki yoki undan ortiq allotropik shaklda mavjud bo'lsa, ularning har biri muayyan sharoitda barqaror bo'ladi. Bunga enantiotropiya deyiladi. Ikki enantiotrop bir-biri bilan muvozanatda turgan haroratga o'tish harorati deyiladi.

1 atm bosimda oltinugurtning enantiotrop o'tish harorati $368,5\text{ K}$ ga teng.

α – oltingugurt $\xleftarrow{368,5K(95,5^{\circ}C)}$ β – oltingugurt

Oltugugurtning holat diagrammasidagi (VI.7-rasm) AB egri chiziq o'tish harorati-ga bosimning ta'sirini ko'rsatadi. Bosim oshgan sari o'tish harorati ham oshib boradi.

Oltugugurt uchta (A, B va C) uchlamchi nuqtaga ega. Masalan, A nuqtada ikkita qattiq va bitta gaz faza o'zaro muvozanatda bo'ladi. Bu ikki qattiq fazalar oltingugurtning enantiotroplaridir. Shtrixlangan egri chiziqlar metastabil sharoitga mos keladi. Masalan, AD egri chiziq α -oltugugurtning o'tish haroratidan yuqori haroratlardagi bosimini bildiradi.



24- rasm. Oltugugurtning fazaviy holat diagrammasi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Bir komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qoidasi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
2. Qaysi fazaviy o'tishlarda Klapeyron tenglamasini qo'llash mumkin.
3. Ikki maydonning bir-biridan ajratib turadigan egri chiziq qanday sharoitga muvofiq keladi?
4. Uchlamchi nuqta nimani bildiradi?
5. Enantiotropiya deganda nimani tushunasiz?
6. Nima uchun suvning holat diagrammasidagi muzning erish haroratining bosimga bog'liqlik egri chizig'i chapga og'gan.

7. $5,066 \cdot 10^7$ Pa bosimda fenolning suyuqlanish harorati va dp/dT ning qiymatini hisoblang. Qattiq fenolning zichligi 1072 kg/m^3 , suyuq fenolning zichligi 1056 kg/m^3 , suyuqlanish harorati $1,044 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$, qotish harorati esa $314,2 \text{ K}$ ga teng.
8. Klapeyron-Klauzius tenglamasining mohiyatini tushuntiring.
9. Metastabil holat nima?
10. Polimorfizm deganda nimani tushunasiz?

3.3. Ikki komponentli sistemalar va ularning holat diagrammalari

Tayanch iboralar: *Harorat–tarkib, bosim-tarkib diagrammalar, suyuqlanish diagrammalari, likvidus, solidus, evtektika, elka qoidasi, kongruent suyuqlanish, inkongruent suyuqlanish, termik tahlil.*

Ikki komponentli sistemalar uchun Gibbs fazalar qoidasining qo'llanilishi.

Agar sistema ikki komponentdan iborat bo'lib, muvozanat holatiga harorat va bosim ta'sir etsa Gibbsning fazalar qoidasi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$C = 2 - F + 2 = 2 - F$$

$C_{\min}=0$ bo'lganda $F=4$ bo'ladi. Demak, ikki komponentli sistemalarda bir vaqtning o'zida muvozanatda turgan fazalar soni 4 dan ko'p bo'lishi mumkin emas (s, b, q_1, q_2). $F = 1$ bo'lganda sistema erkinlik darajasining maksimal soni 3 ga teng bo'ladi. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasini uch o'lchamli diagrammalar yordamida ifodalash mumkin. Ko'pincha ikki komponentli sistemalarning holatini $P=\text{const}$ yoki $T=\text{const}$ bo'lganda o'rganiladi. Bunday holatda yuqoridagi tenglamamiz quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$C = 2 - F + 2 = 3 - F$$

Harorat–tarkib yoki bosim-tarkib koordinatalarida qurilgan diagrammalar tekis tuzilishga ega bo'ladi. Qattiq fazalardan iborat ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalari termik tahlil usuli yordamida eksperimental aniqlanadi. Bunday diagrammalarni suyuqlanish diagrammalari deyiladi. Suyuqlanish diagrammasi shunday diagrammaki, u sistema holatini uning tarkibiga bog'liqligini ko'rsatadi. Shulardan ba'zilarini qarab chiqamiz.

Komponentlari suyuq holatda cheksiz eriydigan va qattiq holatda o'zaro erimaydigan sistemalar.

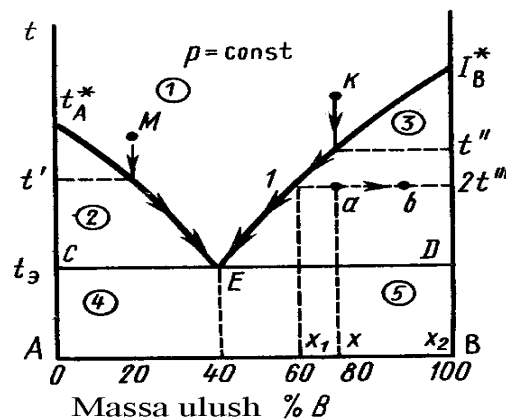
Bunday sistemalariga suv-ammoniy xlorid, aspirin-amidopirin aralashmalari misol bo'ladi.

$P=\text{const}$ bo'lgandagi bunday sistemalarning namunasi 25-rasmda keltirilgan.

t_A^* va t_B^* nuqtalar toza A va B komponentlarning suyuqlanish (kristallanish) haroratlariga muvofiq keladi. Bu haroratlarda sistema invariantli ($C=1-2+1=0$) bo'ladi.

t_A^* va t_B^* haroratlardan yuqori haroratda toza komponentlar suyuqlanma holatida bo'lib $S=1-1+1=1$ ga teng bo'ladi.

t_A^* va t_B^* haroratlardan past haroratda ham $S=1-1+1=1$ bo'lib, komponentlar qattiq holatida bo'ladi. Agar A komponentga B komponent qo'shilsa, suyuqlanmadan A komponent kristallana boshlash harorati pasayadi.



25- rasm. Suyuq holatda cheksiz eriydigan va qattiq holatda o'zaro erimaydigan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi.

Xuddi shunday, B komponentga A komponent qo'shilganda suyuqlanmadan B komponentning kristallanish harorati pasayadi. t_A^*E va t_B^*E egri chiziqlaridagi nuqtalar ikki fazali sistemalar (A yoki B komponentlarning toza kristallari va to'yingan suyuqlanma) ga muvofiq keladi. Bu sistemalar monovariantli ($C=2-2+1=1$) bo'lib, har qaysi haroratda muayyan tarkibli to'yingan suyuqlanma muvofiq keladi. t_A^*E t_B^* chizig'iga likvidus (lotinchadan ligur– suyuqlik) chizig'i deyiladi. Likvidus chizig'idan yuqorida sistema ($C=2-1+1=2$) to'yinmagan suyuqlik ko'rinishda bo'ladi. Sistema bivariantli bo'lib, harorat va tarkibni o'zgartirish mumkin. Muayyan tarkib (M va K nuqtalar) dagi sistemani sovutganda t' haroratda A komponent, t''

haroratda V komponent kristallanadi. Natijada ikkinchi komponentning konsentrasiyasi oshadi. Shuning uchun M va K nuqtalar t_{A^*E} va t_{B^*E} chiziqlar bo'ylab E nuqttagacha siljiydi. Kristallanish harorati t_E ga (E) nuqta etgandan so'ng suyuqlanma har ikkala komponentga nisbatan to'yinadi va muvozanatdagi fazalar soni uchta (s, q_A, q_V) ga etadi. Sistema erkinlik darajasi esa nolga tenglashadi ($C=2-3+1=0$). Natijada har ikkala komponent birgalikda kristallanadi.

Bir vaqtning o'zida har ikkala komponent birgalikda kristallanadigan eng pastki harorat evtektik harorat deyiladi. Erkinlik darajasi bo'lmagan, doimiy tarkibga ega bo'lgan va har ikkala komponent kristallari bilan muvozanatda turgan suyuqlanmaga suyuq evtektik aralashma deyiladi. Doimiy tarkibga ega bo'lib, bitta erkinlik darajasi (harorat) bo'lgan kristallar aralashmasiga qattiq evtektik aralashma deyiladi.

t_E haroratdan pastda sistema suyuq holatda mavjud bo'la olmaydi. CD chizig'i solidus (lotinchadan solid-qattiq) deyiladi.

Likvidus va solidus chiziqlari diagrammani bir necha maydonga bo'lib tashlaydi: 1-A va B komponentlarning to'yinmagan suyuqlanmasi ($C=2-1+1=2$); 2-A va B komponentlar suyuqlanmasi va A komponent kristallari ($C=2-2+1=1$); 3-A va B komponentlar suyuqlanmasi va B komponent kristallari ($C=2-2+1=1$); 4 va 5-A va B komponentlar kristallari ($C=2-2+1=1$). Erkinlik darajasi soni bir bo'lganda har bir haroratga sistemaning muayyan tarkibi muvofiq keladi; 2- va 3-maydonlardagi suyuqlanma konsentrasiyasini topish uchun harorat chizig'i bilan likvidus chizig'i kesishgan nuqta topiladi. 4- maydonda sistemani sekin sovutganda tushgan A moddaning yirik kristallari bilan birga sistemani tez sovutishdan tushgan A va B moddaning mayda kristallari mavjud. 5 maydonda esa B moddaning yirik kristallari bilan birga A va B komponentning mayda kristallari bo'ladi.

Sistema holatini belgilaydigan parametrlar o'zgarganda sistemada qanday o'zgarishlar kuzatilishini qarab chiqaylik. K nuqtaning siljishiga e'tibor beramiz. Bu nuqta 1- maydonda bo'lganligi uchun sistema X tarkibdagi (70% B) to'yinmagan suyuqlanma bo'ladi. Uni t''' haroratgacha keskin sovutganda sistema holati a nuqta bilan belgilanadi va bu nuqta sistemaning umumiy (yalpi) tarkibini ko'rsatadi. Sistema muvozanatga kelishi uchun undan muayyan miqdorda B komponent kristallga tushishi kerak.

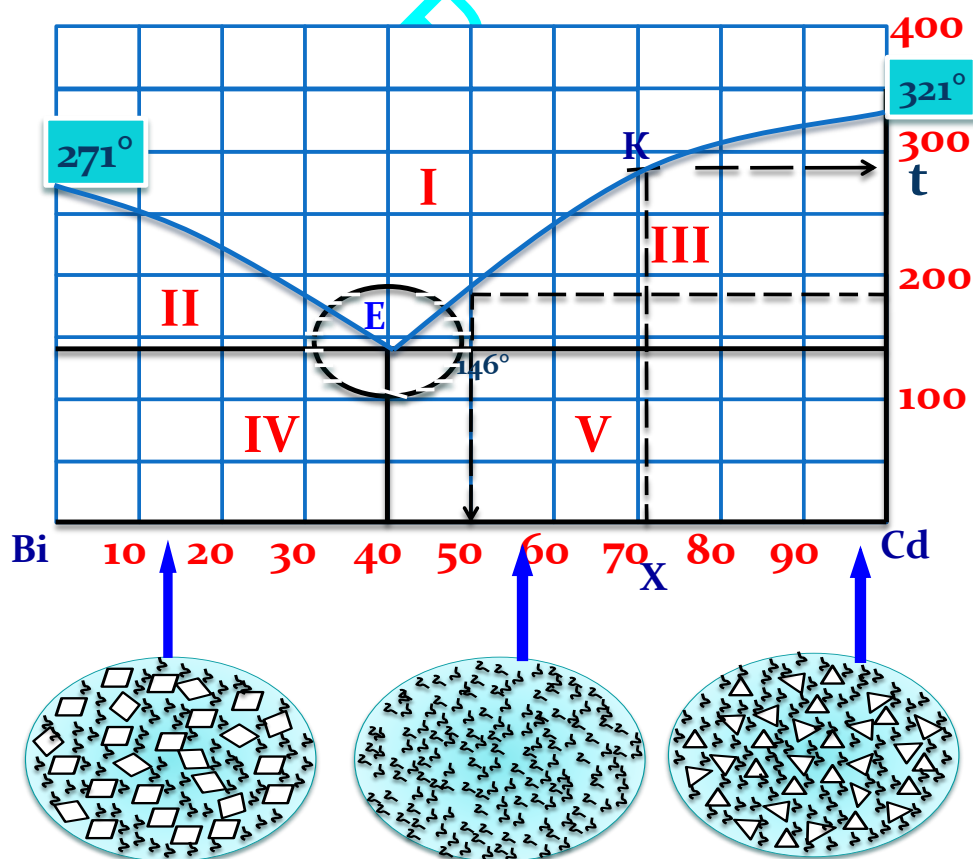
Muvozanatdagi fazalar tarkibini aniqlash uchun a nuqtadan ayni maydonni chegaralaydigan chiziqlargacha izoterma o'tkaziladi (1-va 2- nuqtalar). Muvozanatdagi suyuqlanma tarkibi 1- nuqta bilan belgilanadi (60%B), qattiq faza tarkibi 2-nuqta bilan belgilanadi. Sistemani izotermik o'zgartirilganda (a va b nuqtalar) fazalar tarkibi o'zgarmaydi. Faqat suyuq va qattiq fazalar massasi o'zgaradi. Ularning massasini yelka qoidasidan foydalanib topish mumkin:

Muvozanatdagi fazalar nisbatlari sistema umumiy tarkibi ordinatasini kesuvchi bo'laklar nisbatiga teskari bo'ladi.

$$a \text{ nuqtadagi sistema } a: \frac{\text{suyuqlanma massasi}}{\text{kristallar massasi}} = \frac{a-2}{a-1}.$$

$$\text{Bizning namunada } \frac{B-2}{B-1};$$

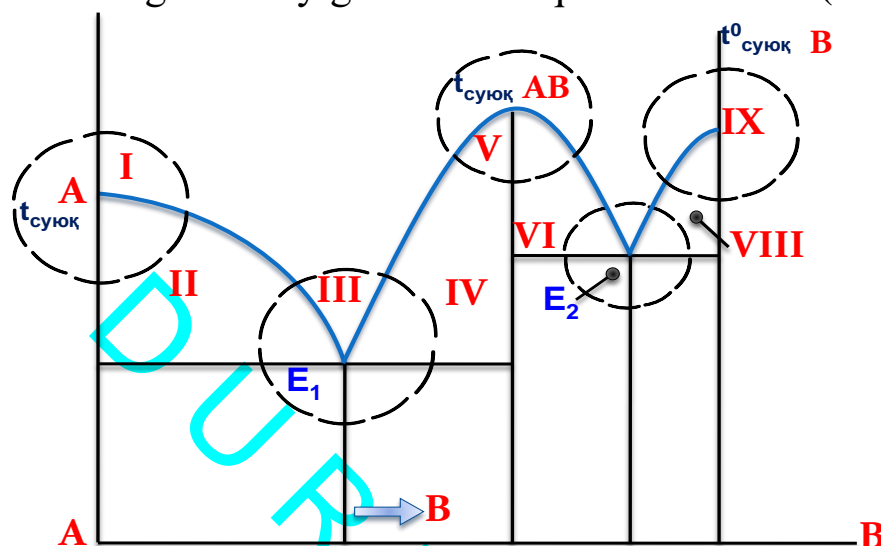
Shunday qilib, umumiy tarkibni izotermik o'zgartirganda B komponent kristallarining massasi oshib, suyuqlanmaning massasi kamayadi. Aniq misol tariqasida Bi-Cd c sistemasini keltirish mumkin (26-rasm).



26-rasm. Bi-Cd diagrammasi

Suyuq holatda cheksiz eriydigan, qattiq holatda esa kimyoviy birikma hosil qilib kongruent suyuqlanadigan sistemalar.

Agar suyuqlik tarkibi qattiq kimyoviy birikma tarkibiga muvofiq kelsa, bunday suyuqlanishga kongruent (lot. congruentes-muvofiq keluvchi) suyuqlanish deyiladi. Bunday tipdagi sistemalarning diagrammasi bir evtektikasi bo'lgan ikkita suyuqlanish diagrammalarning o'zaro yig'indisi deb qarash mumkin (27 - rasm).



27 -rasm. Kongruent suyuqlanadigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

soxa	tarhib	Системанинг фазовий холати	Эркинлик даражаси сони F	жараёнлари
I	тоза A	A	$1+1-2=0$ $t_{\text{суюк A}}$	Суюкланиш ҳароратидаги A-нинг кристалланиши
II	ортикча A	A, A+AB	$2+1-2=1$	A+AB суюк эритмадан A-нинг кристалланиши
III	ортикча A	A, A+AB, AB	$2+1-3=0$ $t_{E1}; (A+AB)$	Эвтетик ҳолат; A каттик, AB каттик, A+AB суюк.
IV	ортикча A	AB, A+AB	$2+1-2=1$	A+AB суюк эритмадан AB-нинг кристалланиши
V	тоза AB	AB	$1+1-2=0$ $t_{\text{суюк AB}}$	Суюкланиш ҳароратидаги AB-нинг кристалланиши
VI	ортикча B	AB, A+AB	$2+1-2=1$	B+AB суюк эритмадан AB-нинг кристалланиши
VII	ортикча B	AB, AB+B, B	$2+1-3=0$ $t_{E2}; (B+AB)$	Эвтетик ҳолат; B каттик, AB каттик, B+AB суюк.
VIII	ортикча B	AB, AB+B	$2+1-2=1$	B+AB суюк эритмадан B-нинг кристалланиши
IX	тоза B	B	$1+1-2=0$ $t_{\text{суюк B}}$	Суюкланиш ҳароратидаги B-нинг кристалланиши

Shuning uchun maydonlar, chiziqlar va nuqtalarning belgilanishi saqlanib qolinadi. Bunda ikkita (6,7) yangi maydon-kimyoviy birikma kristallari va A hamda B modda suyuqlanmasi mavjud bo'ladigan maydonlar paydo bo'ladi. Kimyoviy birikma hosil bo'lishi

toza kimyoviy birikmaning suyuqlanish haroratini ($t_{k.b.}^*$) xarakterlaydigan maksimumga muvofiq keladi. E_1 $t_{k.b.}^*$ E_2 egri chizig'i kimyoviy birikma kristallana boshlash haroratining suyuqlanma tarkibiga bog'liqligini ifodalaydi. Bu egri chiziqdagi nuqtalar esa kimyoviy birikma kristallari hamda A va B suyuqlanmadan iborat sistemalarni xarakterlaydi.

Likvidus chizig'i ($t_A^*E_1t_{k.b.}^*$ $t_B^*E_2$) murakkab shaklga ega. Diagrammada ikkita evtektik harorat t_E' va t_E'' ga muvofiq keladi. Ularning har biri sistemaning uch fazali invariant holatini ifodalaydi. E_1 nuqta-A va B komponentlardan iborat suyuqlanma, kimyoviy birikma kristallari hamda A komponent kristallari. E_2 nuqta-A va B komponentlardan iborat suyuqlanma, kimyoviy birikma va B komponent kristallari. Solidus chiziqlari (CD LG) dan pastki haroratlarda sistema qattiq holatda bo'ladi. 4,5,8,9 maydonlar sistemaning ikki fazali monovariantli holatlariga muvofiq keladi ($C=2-2+1=1$). Bunday holatlarda harorat erkinlik darajasi bo'ladi. Chunki qattiq holatda barcha ishtirokchilar o'zaro erimaydi va konsentrasiya tushunchasi o'z ma'nosini yo'qotadi.

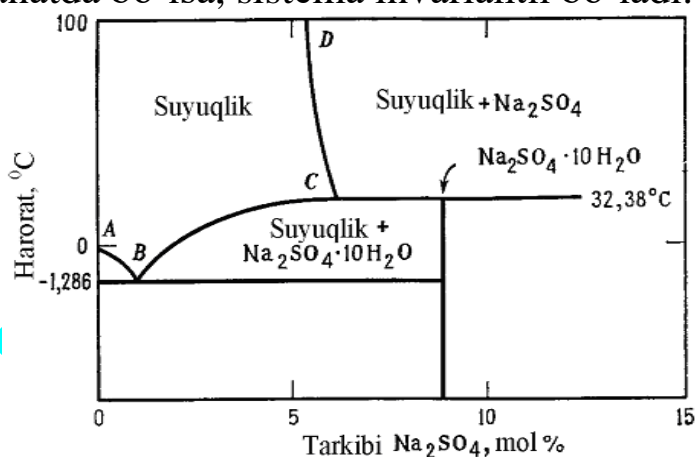
8 va 9 maydonlarda sistemani sekin sovutish natijasida hosil bo'lgan kimyoviy birikmaning yirik kristallari bilan kimyoviy birikma va A komponent (8 maydon) hamda B komponent (9-maydon) ning mayda kristallari birgalikda uchraydi.

K nuqta bilan belgilangan sistemaning sovutish jarayonini tahlil etamiz. Sistema dastlab A va B komponentlarning to'yinmagan suyuqlanmasidan iborat bo'ladi. Sistema keskin sovutilganda u beqaror holatga o'tib (a nuqta) kimyoviy birikmaning kristallari cho'kadi hamda tarkib 1 nuqta bilan ifodalanadi. Sistemaning umumiy tarkibi o'zgarganda (a nuqtadan v nuqttagacha elka qoidasidan kelib chiqqan holda kimyoviy birikma kristallarining massasi oshib, suyuqlanma massasi kamayadi.

Inkongruent holda kimyoviy birikma hosil qilib suyuqlanadigan sistemalar.

Birikmani muayyan haroratgacha qizdirganda suyuqlanish o'rniga boshqa birikma va eritma hosil bo'lishi mumkin. Bunday suyuqlanishga inkongruent suyuqlanish deyiladi. Bunday sistemalarga natriy sulfat-suv sistemasi fazoviy diagrammasining bir qismini misol keltirish mumkin (28-rasm).

Agar toza $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qizdirilsa $32,38^\circ\text{C}$ da u suvsiz Na_2SO_4 va C tarkibli eritmaga aylanadi. Diagrammadagi BC chizig'i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ning (SD chiziq esa Na_2SO_4 ning) suvda eruvchanligini ko'rsatadi. III.11- rasm natriy sulfatning suvda eruvchanligi chizig'i (BCD) da nima uchun uzluksizlik buzilganligini ko'rsatadi. Agar uchta faza- Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ va to'yingan eritma muvozanatda bo'lsa, sistema invariantli bo'ladi.



28 - rasm. $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sistemasi fazaviy diagrammasining bir qismi.

Termik tahlil.

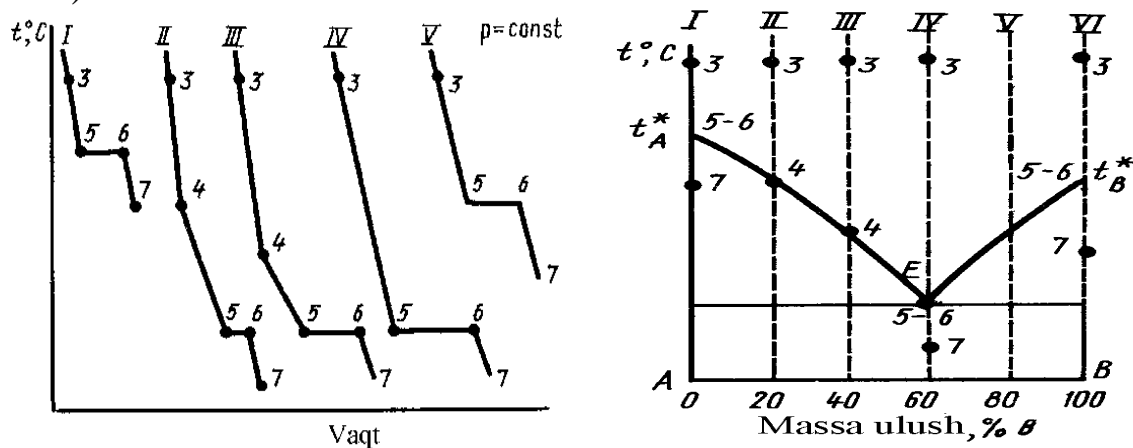
Turli sistemalarning holat diagrammalari termik tahlil usulida tuziladi. Termik tahlil usuli birinchi marta N.S.Kurnakov tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, u fizik-kimyoviy tahlil usullaridan biri bo'lib hisoblanadi.

Termik tahlil deb shunday tahlilga aytiladiki, uning yordamida haroratning vaqtga bog'liq ravishda o'zgarishi bilan sistemaning sovish jarayonida unda bo'ladigan o'zgarishlar to'g'risida xulosa chiqariladi. Toza moddalar suyuqlanmalari va turli tarkibdagi ularning aralashmalari sovish tezligini kuzatish hamda harorat-vaqt koordinatalarida sovish egri chiziqlarini chizish termik tahlilning asosini tashkil etadi.

Uzluksizlik va muvofiqlik prinsiplariga asosan sistemada yangi fazalarning paydo bo'lishi sovish egri chiziqlarida sekinlashgan tezlikda aks etadi. Holat diagrammalarini tuzish uchun sovish egri chiziqlaridan sinish nuqtalari va sekinlashgan nuqtalar harorat-tarkib diagrammasiga ko'chiriladi hamda bu nuqtalar o'zaro tutashtiriladi.

Sistema tarkibi va tabiatiga qarab sovish egri chiziqlari turli ko'rinishga ega bo'ladi.

Qattiq holatda o'zaro erimaydigan A va B komponentlardan iborat sistemaning sovish egri chiziqlarini ko'rib chiqaylik (29 - rasm).



29-rasm. Holat diagrammalarini tuzish prinsipi.

Turli tarkibga ega bo'lgan sistemalar namunalari sovish egri chiziqlari rim raqamlari I, II, III, IV, V, VI, bilan belgilangan. Barcha namunalarning massasi bir xil, tarkibi esa har xil bo'lib 3-nuqta bilan xarakterlanadi.

I va V sovish egri chiziqlaridagi 5-6 harorat to'xtashlari shundan dalolat beradiki, toza komponentlar doimiy haroratda t_A^* va t_B^* kristallanadi. Bunda $C=K-F+1=1-2+1=0$ bo'ladi.

3-5 va 6-7 qismlar tegishli ravishda toza komponentlarning suyuq va qattiq holatda ($C=1-1+1=1$) sovishiga muvofiq keladi. II va III sovish egri chiziqlari turli tarkib (20% va 40% B komponent) dagi suyuqlanmaga muvofiq keladi. 3-4 qismlar suyuqlanmaning sovishiga to'g'ri keladi ($C=2-1+1=2$). Komponentlardan biri (bizning misolda A komponent) ning kristallana boshlash harorati 4-nuqtaga to'g'ri kelib, har qaysi tarkib uchun qat'iy belgilangan. Kristallanish issiqligi ajralishi hisobiga 4-nuqtada sinish kuzatiladi. Ammo suyuqlanmaning kristallanish harorati doimiy saqlanib qolinmaydi. Chunki uning tarkibi to'xtovsiz o'zgarib turib erkinlik darajasi birga teng bo'ladi ($C=2-2+1=1$). 4-5 qismda A komponentning kristallanishi davom etadi va har qaysi haroratda muayyan tarkibdagi to'yingan eritmaga muvofiq keladi. Tarkibning bunday o'zgarishi evtektikagacha davom etadi. 5-nuqtaga muvofiq keladigan suyuqlanma har ikkala komponent

bo'yicha to'yinadi (diagrammadagi E nuqta). Shu nuqtadan boshlab A va V komponentlar kristallaridan iborat evtektikaning kristallanishi boshlanadi. Sistema erkinlik darajasi nolga tushadi ($C=2-3+1=0$) va harorat aralashma to'liq qotgancha o'zgarmay turadi (5-6 qism).

Dastlabki aralashma tarkibi evtektika tarkibiga qancha yaqin bo'lsa, harorat to'xtashining vaqti shuncha cho'ziladi.

6-7 qism qattiq holatdagi ikki fazali sistemaning sovishiga muvofiq keladi ($C=2-2+1=1$).

IV egri chiziq evtektik tarkibning sovishiga muvofiq keladi. Uning uchun sinish nuqtasi (4-nuqta) ning bo'lmasligi va haroratning to'xtash vaqtining eng uzunligi xarakterli (5-6 qism). Rasmda sovish egri chiziqlariga asoslanib holat diagrammasini tuzish prinsipi keltirilgan. Harorat to'xtamlarining sinish nuqtalari holat diagrammasidagi nuqталarga muvofiq keladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Ikki komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qoidasi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
2. Likvidus chizig'i nima?
3. Solidus chizig'i qaysi fazalarni chegaralydi?
4. Evtektik nuqtada sistemaning erkinlik darajasi nimaga teng?
5. Likvidus va solidus chiziqlari diagrammani necha maydonga ajratadi?
6. Qanday suyuqlanishga congruent suyuqlanish deyiladi?
7. Diagrammalar tuzishning prinsiplarini tushuntiring.
8. Termik tahlil usulini qaysi olim taklif etgan?
9. Termik tahlil usuli yordamida qanday xulosa chiqariladi?
10. Qanday suyuqlanishga inkongruent suyuqlanish deyiladi?

3.4. Uch komponentli sistemalar

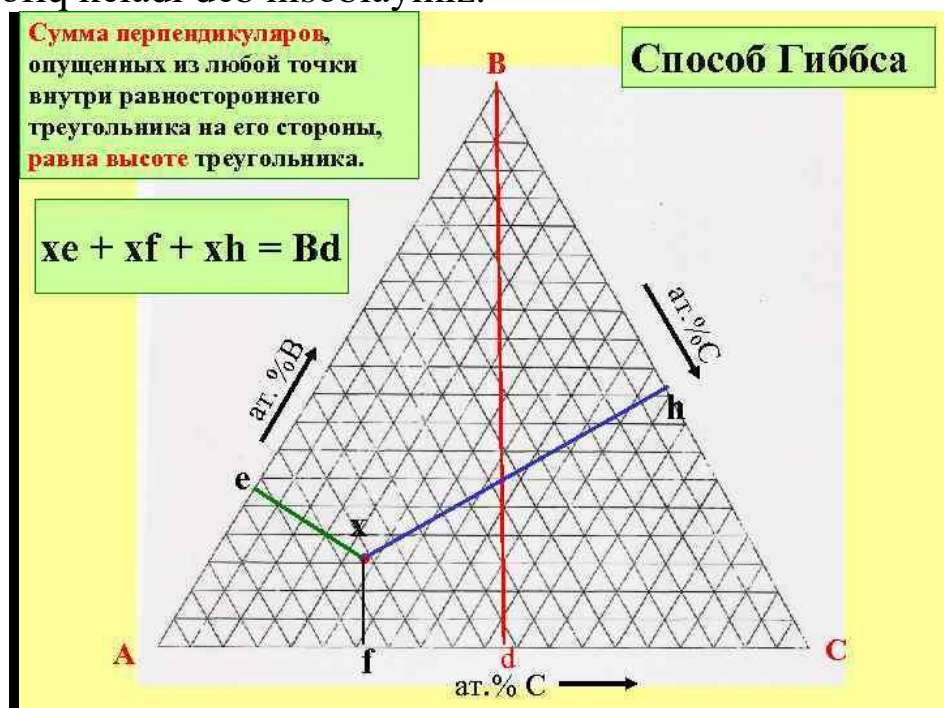
Tayanch ibiralar: *teng tomonli uchburchak, parallel chiziqlar, Gibbs uchburchagi, Rozebum uchburchagi, elka qoidasi, kritik nuqta, konnodlar.*

Gibbs uchburchagi.

Uch komponentli konsentrlangan eritmalarni har qaysi komponentning ulushi ifodalangan diagrammalarni qo'llash orqali qarab chiqish ancha qulay hisoblanadi. Buning uchun turli ko'rinishdagi grafiklardan foydalanish mumkin.

Ko'pincha teng tomonli uchburchakdan foydalanishadi (30-rasm).

Uchburchakning har bir uchidan to'g'ri chiziq tushiriladi (Aa, Bb, Cc to'g'ri chiziqlar). Har qaysi chiziqni o'n bo'lakka teng bo'lib, ulardan uchburchak tomonlariga parallel chiziqlar o'tkaziladi. Shu tariqa uchburchakli to'r hosil qilinadi. Bu to'r yordamida uch komponentli sistemaning istalgan tarkibini aniqlash mumkin. Buning uchun uchburchakning har bir uchi uchta toza komponent- A, B va C ga muvofiq keladi deb hisoblaymiz.

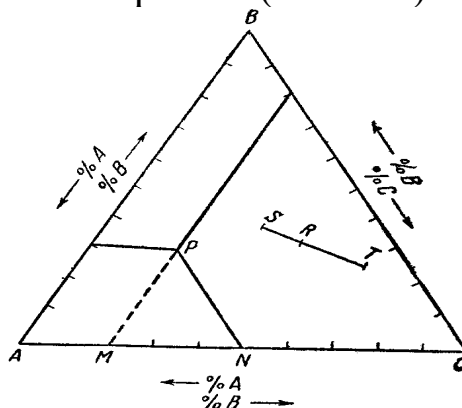


30 - rasm. Gibbs uchburchagi.

Har bir tomon esa ikki komponentli sistemani bildiradi. Ikki komponentli sistemada tarkib uchburchak uchlaridagi komponentlarga muvofiq keladi. Har qaysi tomondan qarama-qarshi uchga yaqinlashish tegishli komponent miqdorining oshib borishiga proporsional bo'ladi. Demak, rasmdagi muayyan tomonga parallel o'tkazilgan to'g'ri chiziqlar uchinchi komponentning miqdorini belgilaydi. Har bir to'g'ri chiziqdan ikkinchisiga o'tganda uchinchi komponentning miqdori 10% ga oshganligini bildiradi. Tegishli baliqlarda har bir komponentning ulushi ko'rsatilgan. Masalan, P nuqtaga komponentlarning quyidagi tarkibi muvofiq keladi: A-50%, B-30%, C-20%.

Uchburchakdagi har bir nuqta uch komponentli sistemaning muayyan tarkibini ifodalaydi. Aksincha, har bir muayyan tarkib bitta nuqtani ifodalaydi. Komponentlarning tarkibini mol ulushlarda yoki

massa va hajmiy ulushlarda ifodalash mumkin. Bundan tashqari uch komponentli sistemalarning tarkibini boshqacha usulda aniqlash mumkin. Bu usulda ham tarkib uchburchakning nuqtasi sifatida tasavvur etilib, uchburchakning bir tomonidagi uchta bo'lakka qarab komponentlarning ulushi aniqlanadi (31-rasm) .



31- rasm. Rozebum uchburchagi.

Bu uchburchakda P nuqta avvalgi uchburchakdagidek holatda turibdi. Rasmdan ko'rinib turibdiki, AM bo'lak C komponentning ulushi (20%) ni, NC bo'lak A komponentning ulushi (50%) ni va MN bo'lak B komponentning ulushi (30%) ni bildiradi. Shunday qilib, biz ayni nuqtadan uchburchakning ikki tomoniga parallel o'tkazsak, ular uchinchi tomonni kesib o'tadi. Barcha bo'laklar yig'indisi 100% ni tashkil etadi.

Yuqorida biz uch komponentli sistemalarda muayyan nuqtaga muvofiq keladigan tarkibni aniqlashning ikki usulini qarab chiqdik. Birinchi usulga Gibbs uchburchagi, ikkinchi usulga Rozebum uchburchagi deyiladi.

Uchburchakli diagrammaga xos bo'lgan ikkita umumiy qonuniyatni qayd etamiz.

1. Uchburchakning qaysidir uchidan o'tkazilgan istalgan to'g'ri chiziqning barcha nuqtalari ikkita boshqa komponent nisbatlari doimiyligiga muvofiq keladi. Masalan, Bb to'g'ri chiziq A va C komponentlarining bir xil miqdorini ifodalasa, Bb to'g'ri chiziq A komponentning C komponentga bo'lgan nisbati 3:7 ekanligini ko'rsatadi.

Yelka qoidasi.

Uchburchakli diagrammalarda yelka qoidasining qo'llanilishi xuddi ikki komponentli sistemalardagiga o'xshash. Masalan ikki faza S va T nuqtalarga muvofiq keluvchi tarkibga ega bo'lsin. U holda bu fazalardan tashkil topgan sistemaning tarkibi har qaysi

komponentning nisbiy miqdoriga qarab S va T ni tutushtiruvchi to'g'ri chiziqning turli nuqtalariga muvofiq keladi. Agar fazalar bir xil miqdorda olinsa, unda nuqta to'g'ri chiziqning o'rtasida bo'ladi. Mabodo S bilan ifodalangan faza nisbatan ko'proq olinsa, nuqta tegishli ravishda unga tomon siljiydi.

Aksincha, S va T fazalar qanday miqdoriy nisbatda R nuqtada bo'lishini aniqlash kerak bo'lsa, bu fazalarning miqdori R nuqtadan S va T nuqtalargacha bo'lgan masofaga teskari proporsional bo'ladi.

Uch komponentli suyuq sistemadagi izotermik muvozanat.

Konsentrlangan eritmalarda taqsimlanish koeffisienti doimiy bo'lib qolmaydi. Sistemaga muayyan miqdorda uchinchi komponentning kiritilishi dastlabki ikki komponentning o'zaro eruvchanligini o'zgartiradi. Bu muvozanatdagi suyuq qatlamlarning tarkiblari orasidagi nisbatni murakkab-lashtiradi va gomogen yoki aksincha, uch qatlamli geterogen sistemani hosil qilishi mumkin.

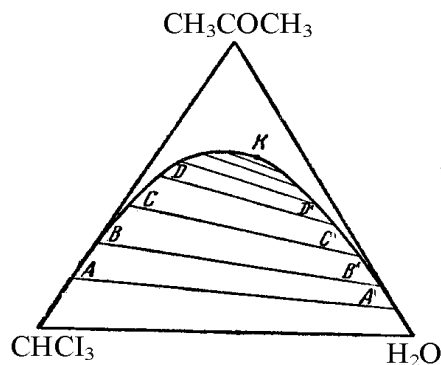
Agar muayyan haroratda qandaydir tarkibdagi uchlamchi suyuq sistema ikki (yoki uch) qatlamga ajralsa, unda ular orasidagi muvozanat xuddi ikki komponentli sistemalardagidek bo'ladi va har qaysi komponentning to'yingan parsial bug' bosimi har ikkala faza ustida bir xil bo'lishi bilan xarakterlanadi.

32- rasmda ifodalangan sistemalar eng ko'p tarqalgan. Bunday sistemalarda komponentlardan biri (bizning misolda atseton) qolgan ikki komponent bilan (misolimizda suv va xloroform) cheksiz aralashadi. Atseton ikki qatlamli suv-xloroform sistemasiga qo'shilganda ularning o'zaro eruvchanligi oshib to bir jinsli sistema hosil bo'lguncha davom etishi mumkin. Bunda muvozanatdagi qatlamlarning tarkibi bir-biriga ancha yaqinlashadi va K nuqta gomogen sistema hosil bo'lganligini bildiradi. Odatda K nuqtani kritik nuqta deb ataladi.

AA', BB', CC' to'g'ri chiziqlar muvozanatda turgan ikki qatlamni tutashtiradi.

Ikki komponentli sistemalardagi singari bu chiziqlarni bog'lovchi chiziqlar (yoki konnodlar) deyiladi.

Agar atseton xloroform va suvda teng miqdorda taqsimlanganida edi, bu chiziqlar uchburchak asosiga parallel joylashgan bo'lar edi. Ammo muvozanat paytida asetonning xloroform qatlamidagi konsentrasiyasi suv qatlamidagiga nisbatan yuqori bo'lganligi uchun bog'lovchi chiziqlar sistemada qiyshiq joylashadi.



32- rasm. Uch komponentli sistemalardagi muvozanat.

Takrorlash uchun savollar.

1. Gibbs uchburchagi yordamida uch komponentli sistemalar holatini tahlil qilib bering.
2. Rozebum uchburchagining qulayligi nimada?
3. Qanday chiziqlarga konnodalar deyiladi?
4. O'zaro cheksiz eriydigan va muayyan chegarada eriydigan suyuqliklarning qanday tiplarini bilasiz?
5. Azeotrop eritmalar qanday xususiyatlarga ega?
6. Suyuq va qattiq evtektika nima?
7. Kamfora (A komponent) va timol (B komponent) suyuq holatda o'zaro cheksiz eriydi, qattiq holatda o'zaro erimaydi. Quyidagi ma'lumotlar asosida kamfora-timol sistemasining holat diagrammasini tuzing.

A ning massa ulushi, %100 80 60 40 20 0

Kristallanish boshlanishi

harorati, °C.....170 100 20 35 45 50

Evtektikaning kristallanish harorati 20 °C, evtektika tarkibi 60% A, 40 % B dan iborat.

180 °C da 90% A, 10% B dan iborat sistemani ta'riflang. Sistama sovutilganda qaysi component kristallga tushadi? Sistemani 60 °C ga sovutilganda nima sodir bo'ladi? Su holatda sistemaning erkinlik darajasi nechta bo'ladi?

8 Agar muayyan haroratda qandaydir tarkibdagi uchlamchi suyuq sistema ikki (yoki uch) qatlamga ajralsa komponentlarning to'yingan bug' bosimi nimani xarakterlaydi?

IV BOB. ERITMALAR

4.1. Eritmalar haqida umumiy tushunchalar

Tayanch iboralar: *eritma, eriruvchi, erigan modda, konsentratsiya, qutubli va qutubsiz molekula, parsial molyar kattalik, Gibbs-Dyugem tenglamasi.*

Ikki yoki undan ortiq komponentlardan tashkil topgan hamda tarkibi eruvchanlik chegarasigacha o'zgarishi mumkin bo'lgan bir jinsli barqaror termodinamik sistemalarga **eritmalar** deyiladi.

1. Eritmalar tabiati va erish mexanizmi to'g'risida hozirgi zamon tasavvurlar.

Suyuq eritmalar tabiati va xossalari jihatdan turli tuman bo'ladi. Shuning uchun turli eritmalarining holatini ifodalaydigan yagona miqdoriy nazariya yaratish qiyin. Fanning rivojlanishi davomida eritmalar tabiati to'g'risida ikki xil nuqtai nazardan fikr bildirilgan:

1. Fizikaviy nazariya
2. Kimyoviy nazariya

Fizikaviy nazariyalarni S. Arrenius, V. Ostvald, Y. Vant-Goff tomonlari-dan ilgari surilgan. Unga ko'ra erish jarayoni erigan modda zarrachalarining erituv-chining butun hajmiga teng tarqalishidan iborat. Erituvchi indifferent sifatida qaraladi.

Kimyoviy nazariyani D. I. Mendeleev, I. A. Kablukov, N. S. Kurnakov tomonidan bayon etilgan. Kimyoviy nazariyaga ko'ra eritmalar erituvchi, erigan modda va ularning o'zaro ta'siri tufayli vujudga kelgan beqaror kimyoviy birikma zarrachalaridan tashkil topgan. Erigan modda va erituvchi zarrachalari orasida vodorod bog'lanish yoki elektrostatik ta'sir kuchlari bo'lishi mumkin.

Eritmalar to'g'risidagi hozirgi zamon nazariyasi fizikaviy va kimyoviy nazariyalarni birlashtirgan holda erish jarayonini turli qutbga ega bo'lgan zarrachalarning o'zaro ta'siri deb qaraydi.

Erituvchi va erigan modda qutbli hamda qutbsiz bo'lishi mumkin. Kislotalar, efirlar, ketonlar, spirtlar va boshqalar qutbli erituvchilar bo'lib hisoblanadi. Molekulalarning qutbliligi miqdoriy jihatdan dipol momenti bilan xarakterlanadi. Suvning dipol momenti eng katta ($\mu=0,610 \cdot 10^{-29}$ m) bo'lganligidan u turli qutbli birikmalarning yaxshi erituvchisi hisoblanadi. Qutbsiz moddalarning

qutbli erituvchilarda qiyin erishi, aksincha, qutbsiz erituvchilar (C_6H_6 , CS_2 , CCl_4) da yaxshi erishi aniqlangan.

Qattiq moddalarning suyuqliklarda erish mexanizmi quyidagi uch bosqichda tasavvur etish mumkin:

1. Erituvchi qutbli molekulalarning erigan modda zarrachalari atrofiga ion-dipol bog'lar hosil qilishi bilan boradigan orientatsiyasi;
2. Eriyotgan moddadagi bog'larning uzulishi ya'ni, kristall panjaraning buzulishi;
3. Ionlarning eritmada solvatlanishi;

Erishning birinchi va ikkinchi bosqichlarida energiya sarf bo'lsa, uchinchi bosqichda energiya ajralib chiqadi. Bu bosqichlardagi energiyalar qiymatlarining nisbati jarayonning umumiy issiqligini belgilaydi. Erish jarayoni ekzotermik ham, endotermik ham bo'lishi mumkin.

2. *Eritmalar hosil bo'lishining termodinamik va molekulyar - kinetik shartlari.*

Komponentlardan eritma hosil bo'lishi tashqi ikki omil (P,T) ta'sirida ochiq sistemada o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayondir. Bu jarayon Gibbs energiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Eritma hosil bo'lishida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

Bu yerda χ_A va χ_B A va B moddalarning molyar ulushi hisoblanadi. Ular birdan kichik bo'lganligi uchun $\ln \chi_A$ va $\ln \chi_B$ va ΔG_{mix} kattaligi ham manfiy bo'ladi. ΔG_{mix} ning manfiy ishorasi eritma hosil bo'lish jarayonining o'z-o'zidan sodir bo'lishini ko'rsatadi.

Misol. $25^\circ C$ da 1 mol benzol va 2 mol toluol aralashtirilganda izobarik potensial (ΔG_{mix})ning o'zgarishini hisoblang.

Yechish. Har qaysi komponentning molyar ulushini hisoblaymiz:

$$\chi_{C_6H_6} = 1 \text{ mol} / (1 \text{ mol} + 2 \text{ mol}) = 1/3$$

$$\chi_{C_7H_8} = 2 \text{ mol} / (1 \text{ mol} + 2 \text{ mol}) = 2/3$$

Tenglamaga muvofiq:

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT(\chi_{C_6H_6} \cdot \ln \chi_{C_6H_6} + \chi_{C_7H_8} \cdot \ln \chi_{C_7H_8})$$

$$\chi_{C_7H_8} = 3 \quad \text{mol} \cdot 8,314 \quad \text{joul/k} \cdot \text{mol} \cdot 298 \text{K} (1/3 \ln 1/3 + 2/3 \ln 2/3) = -4,72 \text{ kJoul}$$

Ideal eritma hosil bo'lishida entropiyaning o'zgarishi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\Delta S = -RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

$\ln X$ ning ishorasi manfiy bo'lganligi uchun ΔS aralashmaning ishorasi musbat bo'ladi. Ya'ni, eritma hosil bo'lishida tartibsizlik oshishi kuzatiladi.

Shunday qilib, Gibbs energiyasining kamayishi va entropiyaning oshishi eritmalar hosil bo'lishining termodinamik shartlari bo'lib hisoblanadi.

Eritma hosil bo'lishining molekulyar-kinetik shartini erigan modda zarrachalarining eritmadagi diffuziyasi, erituvchining strukturasi o'zgarishi va molekullararo o'zaro ta'sirlar belgilaydi. Diffuziya jarayoni eritma hajmining turli qismlarida moddalar konsentratsiyasining turlicha bo'lishi oqibatida sodir bo'ladi. Modda konsentratsiyasi eritmaning butun hajmiga teng taqsimlangunga qadar diffuziya jarayoni davom etadi. O'z-o'zidan boradigan erish jarayoni to'yingan eritma hosil bo'lguncha davom etadi. To'yingan eritmada muvozanat qaror topadi. Unda eriydigan individual moddaning kimyoviy potentsiali uning eritmadagi kimyoviy potentsialiga teng bo'ladi. Molekulyar-kinetik nuqtai nazardan qattiq modda sirtidan zarrachalarning uzilib eritmaga o'tish tezligi eritmadan qattiq modda sirtiga zarrachalarning cho'kish tezligiga tenglashgan paytda to'yingan eritma hosil bo'ladi. Har qanday suyuq eritma hosil bo'lishida erituvchining strukturasi o'zgaradi va zarrachalarning joylashish o'rnini o'zgartirgan yangi struktura hosil bo'ladi. Shu tufayli molekullararo o'zaro ta'sir ham o'zgaradi.

Eritmalar to'g'risidagi nazariyaning asosiy vazifasi eritma xossasining tarkib va komponentlar xossasiga miqdoriy bog'liqlikni aniqlashdan iborat. Bunday bog'liqlikni ko'rsatadigan muhim tenglamalardan biri Gibbs-Dyugem tenglamasi hisoblanadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Eritmalar to'g'risidagi fizikaviy nazariyani qaysi olimlar ilgari surishgan?
2. Eritmalarning hozirgi zamon ta'rifini keltiring.
3. Eritmalar to'g'risidagi kimyoviy nazariyaning mohiyatini tushuntiring.
4. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullarini bayon eting.
5. Eritmalar hosil bo'lishining termodinamik shartlari qanday?
6. Eritmalar hosil bo'lishining molekulyar-kinetik shartlarini izohlang.

7. Nima uchun eritmalar hosil bo'lishi o'z-o'zidan sodir bo'ladi?
Javobingizni izohlab bering.
8. Parsial molyar kattalik deganda nima nazarda tutiladi?
9. Gibbs-Dyugem tenglamasi eritmaning qanday xossasini ko'rsatadi?
10. Nima uchun eritma tayyorlash jarayonida parsial molyar hajmdan foydalanishlariga to'g'ri keladi?

4.2. Ideal va real eritmalar. Ideal eritmalar qonunlari

Tayanch iboralar: *ideal eritma, real eritma, osmos, osmotik bosim, to'yingan bug' bosimi, molyar ulush, Raul qonuni, Genri qonuni, manfiy chekinish, musbat chekinish.*

Osmos va osmotik bosim. Vant-Goff qonuni.

Bir xil va har xil molekular orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari teng bo'lgan komponentlardan tashkil topgan eritmalar ideal eritmalar deyiladi. Masalan: A va B komponentlardan iborat eritmada A-A, B-B, va A-B molekular orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari teng bo'ladi. Ideal eritmalarda alohida komponentlarning xossalari ularning toza moddadagi individual xossalaridan farq qilmaydi. Shuning uchun ideal eritmalarining tabiati ancha oddiy. Ularning xossalarini Vant - Goff va Raul qonunlari orqali ifodalash mumkin.

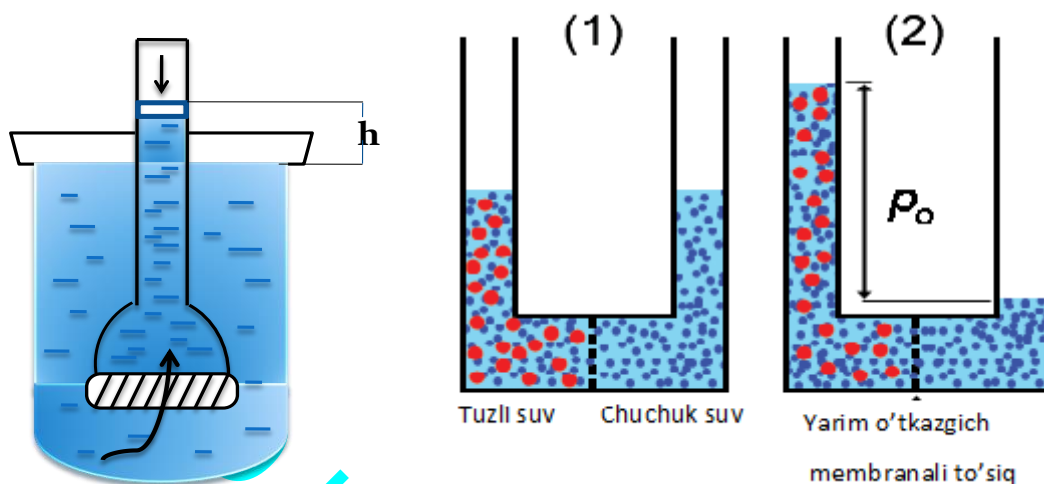
Oldingi mavzuda ta'kidlanganidek, erigan modda zarrachalarining eritmada diffuziyasi eritma hosil bo'lishining molekulyar-kinetik shartlaridan biri bo'lib hisoblanadi. Osmos hodisasi diffuziya jarayoni bilan bog'liq.

Agar idish erituvchi molekularini o'tkazib, erigan modda molekularini o'tkazmaydigan yarim o'tkazgich membrana bilan ikkiga ajratilib, uning bir qismiga eritma, ikkinchi qismiga toza erituvchi yoki konsentratsiyasi pastroq eritma quyilsa unda erituvchi konsentratsiyasi past bo'lgan bo'lmadan konsentratsiyasi yuqori bo'lgan bo'lmaga o'ta boshlaydi.

Erituvchi molekularining konsentratsiyasi past bo'lgan eritmada konsentratsiyasi yuqori bo'lgan eritmaga yarim o'tkazgich membrana orqali bir tomonlama diffuziyasiga **osmos** deyiladi.

Osmos jarayonini o'rganish uchun 33-rasmda tasvirlangan asbobdan foydalaniladi. Tashqi idish (1) toza suv bilan to'ldiriladi. Ichki idishga (2) esa biror bir modda eritmasi quyiladi. Ichki idishning

tubiga yarim o'tkazgich membrana mahkamlanadi. Yarim o'tkazgich membrana sifatida sellofan, viskoza, hayvon pufagi hamda yuqori molekulyar moddalardan tayyorlangan turli plyonkalardan foydalanish mumkin.



33 -rasm. Osmos hodisasini kuzatish asboblari

Erituvchi molekulari membrana orqali har ikkala tomonga o'tishi mumkin. Ammo tashqi idishdan ichki idishga o'tishi ko'proq kuzatiladi. Shuning uchun ichki idishdagi suyuqlik sathi asta-sekin ko'tariladi. Natijada ichki idishdagi eritmada gidrostatik bosimning oshishi hamda suv molekularining ichki idishdan tashqi idishga o'tish tezligining oshishiga sababchi bo'ladi. Nihoyat eritma ustunining muayyan balandligi (h) da suv molekularining har ikkala tomonga o'tish tezliklari tenglashadi hamda suyuqlik sathining ko'tarilishi to'xtaydi.

Osmos jarayoniga ta'sir etib eritma sathini toza erituvchi sathigacha pasaytirish uchun sarflanadigan kuchga **osmotik bosim** deyiladi

Osmotik bosim membrana va moddalar tabiatiga bog'liq bo'lmasdan faqat eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Masalan: $T=293\text{ K}$ dagi 6% li shakar eritmasining osmotik bosimi $4.36 \cdot 10^2\text{ kPa}$ bo'lsa, dengiz suviniki $2.83 \cdot 10^3\text{ kPa}$ ga teng. Hayvon hujayralarida osmotik bosim 300 kPa gacha bo'ladi. Osmos hodisasi odam, o'simlik va hayvonlarning hayot faoliyatida juda katta ahamiyatga ega. Hujayralarga oziq moddalar va dori vositalarning yetkazilishi, shuningdek, hujayralarda moddalar almashinuvi, mahsulotlarning

chiqarilishi osmos bilan bog'liq. Ko'pgina dori vositalarining ta'siri ichakda tuzlar konsentratsiyasining oshishi va organizmdan ichakka suvning oqib kelishiga asoslangan. Yaralarni yuvish uchun esa NaCl ning 0,9% li izotonik eritmasidan foydalaniladi. Chunki bu eritmaning osmotik bosimi hujayra suyuqliklarining osmotik bosimiga teng bo'lganligi uchun yaralarni yuvishda hujayralar jarohatlanmaydi.

Osmos hodisasini 1748 yilda Nolle bayon qilgan. 1877 yilda esa botanik olim Pfeffer birinchi bo'lib osmotik bosimni o'lchagan. Pfefferning shakar eritmaları osmotik bosimini o'lchash natijalarini tahlil qilgan Vant-Goff (1887) shu xulosaga keldiki, juda suyultirilgan eritmalarda erigan modda xuddi shunday sharoitda o'zini gaz holatdagidek tutadi. Bundan suyultirilgan eritmalar uchun ideal gazlar holat tenglamasini qo'llash mumkin. Eritmalar uchun ushbu tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\pi V = nRT$$

Bu yerda: π - osmotik bosim, Pa; V - eritma hajmi; n - erigan moddaning mollar soni,

$n/V = C$ ekanligini inobatga olib tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\pi = cRT$$

bunda C - erigan modda konsentratsiyasi, mol/l.

Tenglamadan ko'rinadiki, osmotik bosim konsentratsiyaga to'g'ri chiziqli bog'liqlikni namoyon etadi.

2. Raul qonuni.

Uchuvchan bo'lmagan moddalar eritmalarining to'yingan bug' bosimlarini tahlil etish jarayonida F.M. Raul (1848 yil) muhim qonuniyatni aniqladi:

i komponentning eritma ustidagi to'yingan parsial bug' bosimi (P_i) shu komponentning toza holdagi to'yingan bug' bosimi (P_i^*) bilan uning eritmadagi molyar ulushi ko'paytmasiga teng (34-rasm):

$$P_i = P_i^* \cdot \chi_i$$

Tenglama Raul qonuni deb yuritiladi.

Raul qonunini quyidagicha izohlash mumkin. Aytaylik, muayyan haroratda suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi P_i^* bo'lsin. Unga B modda eritilganda xuddi shu haroratda bug' bosimi pasayadi va P_i ga teng bo'ladi. Bug' bosimning pasayishi A suyuqlikning molyar ulushi 1 dan χ_i ga kamayishi bilan bog'liq. A

ning molyar ulushi kamayishi bilan bug'ga aylanadigan molekular soni ham kamayadi. Molekulalarning o'zaro ta'sir kuchlari (F_{A-A} , F_{B-B} , F_{A-B}) teng bo'lganligi tufayli bug'ga aylanadigan molekular soni A moddaning molyar ulushiga proporsional ravishda kamayadi.

Agar ideal eritma ikkita uchuvchan komponentdan iborat bo'lsa, u holda Raul qonuni erituvchi uchun ham, erigan modda uchun ham ta'luqli bo'ladi. Agar bug' ideal gaz xossalarini namoyon qilsa, u holda:

$$P_A = P_A^* \cdot \chi_A; \quad P_B = P_B^* \cdot \chi_B$$

Tenglamalardan ko'rinadiki, ideal eritma ustidagi har qaysi komponentning to'yingan bug' bosimi unig eritmadagi molyar ulushining chiziqli funksiyasi bo'ladi. Ideal eritma ustidagi umumiy bug' bosimi alohida komponentlar parsial bosimlari yig'indisiga teng bo'ladi. Dalton qonuniga binoan binar eritma uchun

$$P = P_A + P_B$$

bo'ladi. Unga yuqoridagi tenglamani tadbiq etsak quyidagiga ega bo'lamiz;

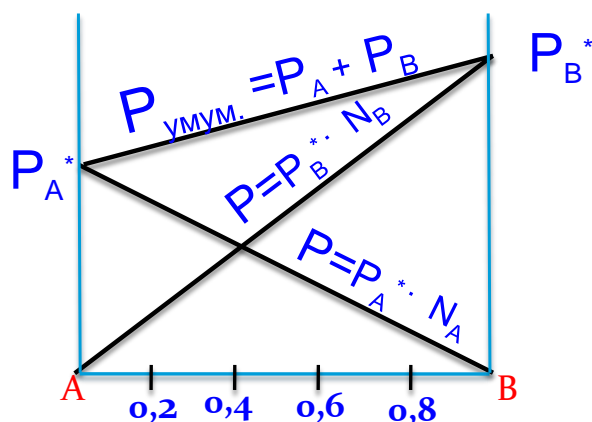
$$P = P_A^* \cdot \chi_A + P_B^* \cdot \chi_B.$$

$\chi_A + \chi_B = 1$ ekanligini inobatga olsak,

$$P = P_A^*(1 - \chi_B) + P_B^* \cdot \chi_B \quad \text{yoki} \quad P = P_A^* + \chi_B(P_B^* - P_A^*)$$

Doimiy haroratdagi ideal eritma ustidagi bug' bosimi eritma konsentratsiyasining chiziqli funksiyasi bo'lib hisoblanadi.

Umumiy bug' bosimi hamda alohida komponentlarning parsial bosimlarining ideal eritma tarkibiga bog'liqligi quyidagi rasmda keltirilgan;



34 -rasm.. Umumiy bug' bosimi hamda alohida komponentlarning parsial bosimlarining ideal eritma tarkibiga bog'liqligi.

Genri qonuni.

Juda suyultirilgan eritmalar uchun Raul qonuni o'rnida Genri qonuni qo'llaniladi. Erigan moddaning molyar ulushi $\chi_B < 0,005$ bo'lgan eritmalar juda suyultirilgan eritmalar deyiladi. Demak, erituvchining molyar ulushi χ_A birga yaqin bo'ladi. Shu tufayli eritmada erituvchi molekulalarini ushlab turuvchi kuchlar toza erituvchidagi shunday kuchlardan uncha farq qilmaydi. Bunday holatda Raul

qonuni faqat erituvchi uchun qo'llaniladi.;

$$P_A = P_A^* \cdot \chi_A$$

Erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi toza erituvchi ustidagi to'yingan bug' bosimi bilan erituvchining eritmadagi molyar ulushi ko'paytmasiga teng. Ammo juda suyultirilgan eritmalarda erigan modda Raul qonuniga va ideal eritmalarining boshqa qonunlariga bo'ysunmaydi. Erigan moddaning Raul qonuniga bo'ysunmasligi shu bilan izohlanadiki, to'yingan bug' bosimining konsentratsiyaga bog'liqlik to'g'ri chizig'i Raul qonuniga mos kelmaydi. Erigan modda to'yingan bug' bosimi Genri qonuniga itoat qiladi:

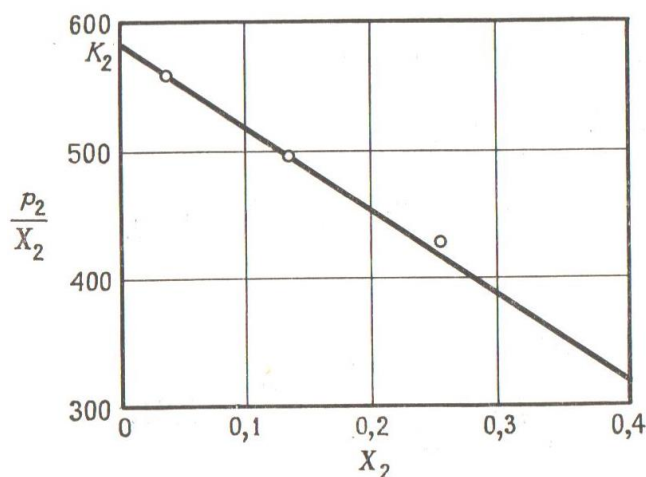
$$P_B = K_B \cdot \chi_B$$

bunda χ_B - erigan moddaning molyar ulushi ; K_B - Genri konstantasi, uning o'lchovi bosim bilan ifodalanadi.

Erigan moddaning parsial bug' bosimi uning molyar ulushiga proporsional bo'ladi.

Ideal eritmalarda $K_B = P_B^*$ bo'lib, Genri qonuni Raul qonuniga o'tadi. Suyultirilgan eritmalarda esa u tajriba yo'li bilan aniqlanadi.

Genri konstantasini P_B/χ_B ning χ_B ga bog'liqlik grafigini tuzib va uni $\chi_B=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi. Bunday grafik quyidagi rasmda keltirilgan.



35-rasm. Efir-atseton aralashmasidan atseton uchun Genri konstantasini aniqlash grafigi (30°C).

Genri konstantasidan foydalanib gazlarning suyuqliklarda eruvchanligini ifodalash mumkin.

Ba'zi bir gazlarning 25°C dagi eruvchanlik qiymatlari quyidagi jadvalda keltirilgan. Qiyin eriydigan juda ko'p gazlar uchun Genri qonuni 97 – 99 % aniqlikda mos keladi.

7- jadval

25°C da gazlar uchun Genri* konstantasi

t/r	Gaz	Erituvchi	
		Suv	Benzol
1	H ₂	5,34*10 ⁷	2,75*10 ⁶
2	N ₂	6,51*10 ⁷	1,79*10 ⁶
3	O ₂	3,30*10 ⁷	-
4	CO	4,34*10 ⁷	1,22*10 ⁶
5	CO ₂	1,25*10 ⁶	8,57*10 ⁴
6	CH ₄	31,4*10 ⁶	4,27*10 ⁵
7	C ₂ H ₂	1,01*10 ⁶	-
8	C ₂ H ₄	8,67*10 ⁶	-
9	C ₂ H ₆	23,0*10 ⁶	-

* $K_B = P_B / \chi_B$ gazning parsial bosimi mm. s.u. da, konsentratsiya esa molyar ulushda berilgan.

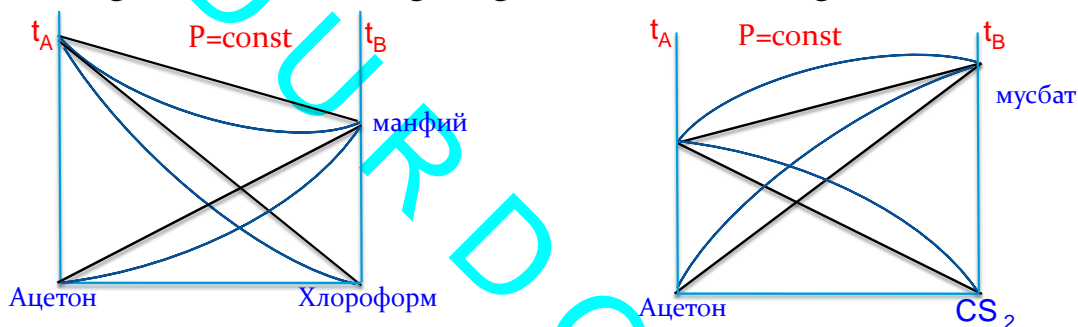
Qoidaga ko'ra gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi harorat oshishi bilan kamayadi. Chunki erish jarayonida issiqlik ajralib chiqadi. Ammo ko'p sonli istisnolar ham mavjud. Masalan: suyuq ammiak, kumush suyuqlanmasi, ko'pgina organik erituvchilar bu qoidadan mustasno.

Suvga boshqa eriydigan moddalar, jumladan ekektrolitlar qo'shilganda gazlarning eruvchanligi pasayadi.

Real eritmalar. Ideal va real eritmalaridagi komponentning kimyoviy potentsiali.

A va B komponentlardan tashkil topgan hamda bir xil va har xil molekulalar orasidagi ta'sir kuchlari ($A-A \neq B-B \neq A-B$) teng bo'lmagan eritmalar real eritmalar deyiladi.

Real eritmalar ideal eritmalarining qonunlariga bo'ysunmaydi. Ideal eritmalar qonunlaridan ijobiy yoki salbiy (musbat yoki manfiy) chekinish sodir bo'ladi. Agar real eritma ustidagi bug' bosimi xuddi shunday tarkibli ideal eritma ustidagi bug' bosimidan katta bo'lsa Raul qonunidan ijobiy (musbat) chekinish, past bo'lsa salbiy (manfiy) chekinish bo'ladi. 36-rasmda Raul qonunidan manfiy va musbat chekinadigan sistemalarning diagrammalari keltirilgan.



36 -rasm. Raul qonunidan manfiy va musbat chekinadigan sistemalarning diagrammalari.

Chekinish ishorasi va kattaligi erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'ladi. Har xil molekulalarning (A-B) orasidagi o'zaro ta'sir energiyasi bir xil molekulalar (A-A, B-B) orasidagi energiyadan kichik bo'lsa ijobiy (musbat) chekinish sodir bo'ladi. Bunda eritmadagi molekulalar orasidagi ta'sir kuchlari kichik bo'lganligi uchun ular osonlik bilan bug'ga aylanadi. Har xil molekulalar orasidagi energiya bir xil molekulalar orasidagi energiyadan katta bo'lgan paytda esa manfiy (salbiy) chekinish sodir bo'ladi.

Ideal eritmalaridagidek real eritmalarining hosil bo'lishida ham ΔG_{mix} kamayadi, ΔS_{mix} esa oshadi. Ammo ΔG va ΔS ning P va T ga

bog'liqligi ideal eritmalardagiga nisbatan murakkabroq bo'ladi. Real eritmalarning hosil bo'lishi issiqlik yutilishi yoki ajralishi, hajm va issiqlik sig'imining o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Shuning uchun real eritmalarda $\Delta G \neq 0$, $\Delta S \neq 0$ bo'ladi. Ideal va real eritmalarda aralashish funksiyalari orasidagi **farqqa ortiqcha funksiyalar** deyiladi. Ideal eritmalarda erituvchi ham, erigan modda ham Raul qonuniga bo'ysunadi va shunday eritmalar uchun barcha konsentratsiyalarda kimyoviy potensial tenglamasini qo'llash mumkin.

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \chi_A; \quad \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \chi_B$$

Bunda χ_A va χ_B - erituvchi va erigan moddaning molyar ulushlari; μ_A° va μ_B° - erituvchi va erigan moddaning individual holatdagi standart kimyoviy potentsiali. Real eritmalarda esa u quyidagi shaklda ifodalanadi:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A/P_A^\circ = \mu_A^\circ + RT \ln a_A = \mu_A^\circ + RT \ln \chi_A + RT \ln v_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln P_B/P_B^\circ = \mu_B^\circ + RT \ln a_B = \mu_B^\circ + RT \ln \chi_B + RT \ln v_B$$

bunda P_A° va P_B° A va B moddalar ustidagi to'yingan bug' bosimi; P_A va P_B A va B moddalarning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi; a_A va a_B A va B moddalar aktivliklari; v_A va v_B - aktivlik koeffitsientlari. ($\chi_A \rightarrow 0$, $v_A \rightarrow 1$; $\chi_A \rightarrow a_A$, $\chi_B \rightarrow 0$; $v_B \rightarrow 0$, $\chi_B \rightarrow a_B$).

Erituvchi uchun standart holat sifatida odatda toza erituvchining holati, ya'ni $\chi_A = a_A = 1$ holat nazarda tutiladi. Erigan moddaning standart holati esa uning cheksiz suyultirilgan eritmadagi holati inobatga olinadi. Bunday holatda ham $\chi_B = a_B = 1$ bo'ladi. Shunday qilib, erituvchi va erigan moddaning standart holatlari ularning aktivliklari mos keladigan cheksiz suyultirilgan eritmadagi holati bo'ladi. $a_A = 1$, $a_B = 1$ bo'lganda $\mu_A = \mu_A^\circ$, $\mu_B = \mu_B^\circ$ bo'ladi. Agar konsentratsiya molyallik orqali ifodalansa, unda:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln m_A + RT \ln v_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln m_B + RT \ln v_B$$

Bu tenglamalar shuni bildiradiki, ideallikdan chekinishlarning barchasi $RT \ln v_A$ va $RT \ln v_B$ bilan belgilanar ekan.

Takrorlash uchun savollar.

1. Ideal va real eritmalar orasidagi farqlarni ko'rsating.
2. Nima uchun ideal eritma hosil bo'lishida energetik va hajmiy o'zgarishlar kuzatilmaydi?
3. Real eritma hosil bo'lishida hajmiy o'zgarish sababini tushuniring.

4. Raul qonuniga ta'rif bering.
5. Genri qonunini ta'riflang va izohlang.
6. Nima sababdan Raul qonunidan chekinish sodir bo'ladi?
7. Qaysi hollarda Raul qonunidan manfiy chekinish sodir bo'ladi?
8. Ortiqcha funksiyalar deganda nima nazarda tutilgan?
9. Ideal va eritmalarda komponentning kimyoviy potentsiali qanday farqlanadi?
10. Osmos hodisasi va osmotik bosimni ta'riflang.

4.3. Suyultirilgan eritmalarining kolligativ xossalari. Qattiq moddalarning eruvchanligi

Tayanch iboralar: *kolligativ xossalar, to'yingan bug' bosimining pasayishi, eritma qaynash haroratining oshishi va muzlash haroratining pasayishi, ebulioskopik konstanta, krioskopik konstanta.*

Osmos hodisasi va suyuqlik bug' muvozanatini ko'rib chiqishda osmotik bosim va erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi pasayishi erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmasdan faqat konsentratsiya bilan belgilanishi ta'kidlab o'tilgan edi.

Eritmalarining erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmagan va faqat eritmada zarrachalar soniga bog'liq bo'lgan xossalarga kolligativ xossalar deyiladi. Kolligativ xossalarga osmotik bosimning oshishi, erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining pasayishi, eritma qaynash haroratining oshishi va muzlash haroratining pasayishi ta'luqli bo'ladi.

1. *Erituvchi to'yingan bug' bosimining pasayishi.*

A va B komponentlardan iborat binar sistema (eritma) uchun $\chi_A + \chi_B = 1$ bo'ladi. U holda $\chi_A = 1 - \chi_B$. Bu ifodani $P_A = P_A^* \cdot \chi_A$ tenglamaga qo'ysak;

$$P_A^* - P_A / P_A^* = \chi_B \text{ yoki } \Delta P / P_A^* = \chi_B \text{ bo'ladi.}$$

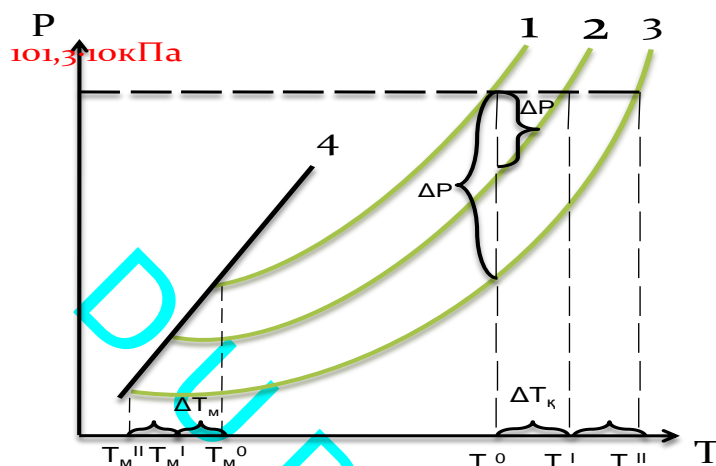
Uchuvchan bo'lmagan moddaning suyultirilgan eritmasi ustida erituvchi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi ($\Delta P / P_A^*$) erigan modda molyar ulushiga teng.

$\Delta P / P_A^* = X_B$ tenglama Raul qonunining ikkinchi shakli deb yuritiladi. Raul qonunining har ikki shakli ham erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi pasayishi erituvchi va erigan modda

tabiatiga bog'liq bo'lmay, konsentratsiya bilan belgilanishini ko'rsatadi.

2. Eritmalar qaynash haroratining oshishi.

Raul qonunini istalgan haroratda tadbiiq etish mumkin. Quyidagi rasm (37-rasm) da erituvchining turli konsentratsiyadagi eritmalar ustidagi to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik grafiklari keltirilgan.



37-rasm. Erituvchining turli konsentratsiyadagi eritmalar ustidagi to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqligi.

Bunda $\chi_A > \chi_A' > \chi_A''$, $\chi_B' < \chi_B''$ bo'ladi. Barcha holatlarda suyuq faza bug' faza bilan muvozanatda bo'ladi. Suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashgan paytda qaynash sodir bo'ladi. Toza erituvchi va eritmalar qaynash haroratlarini topish uchun $P^0 = 110,13$ kPa bosimdagi izobaraning 1, 2, 3 - egri chiziqlar bilan kesish nuqtalarini topib, ulardan absissalar o'qiga perpendikulyar tushirish kerak. Topilgan qaynash haroratlari T_q , T_q' , T_q'' shundan dalolat beradiki, eritmalrning qaynash haroratlari erituvchinikiga nisbatan yuqori ekan ($T_q < T_q' < T_q''$).

Erituvchi va eritmaning qaynash haroratlaridagi farqqa eritma qaynash haroratining oshishi (ΔT_q) deyiladi. Eritma konsentratsiyasi qanchlik yuqori bo'lsa, ΔT_q ham shuncha yuqori bo'ladi.

ΔT_q bilan eritma molyalligi orasidagi miqdoriy nisbatni Klapeyron-Klauzius tenglamasidan olish mumkin. Tenglamadagi o'zgaruvchilarni taqsimlab T ni T_q ga, dT va dP ni ΔT va ΔP ga almashtiramiz;

$$\frac{\Delta P}{P_A^*} = \frac{\Delta H_{bug'}}{R(T_q^*)^2} \Delta T \qquad \frac{\Delta P}{P_A^*} = \chi_B$$

$$\chi_B = \frac{\Delta H_{bug'}}{R(T_q^*)^2} \Delta T \text{ bundan}$$

$$\Delta T_q = \frac{R(T_q^*)^2 * \chi_B}{\Delta H_{bug'}} \qquad \chi_B = \frac{m_B M_A}{m_B M_A + 1000} \text{ bo'ladi.}$$

Bunda M_A – erituvchi molyar massasi. Juda suyultirilgan eritmalar uchun $m_B \ll 1$ va $m_B * M_B \ll 1000$ bo'ladi. Shuning uchun $m_B * M_B + 1000 \approx 1000$ bo'ladi. Bundan $\chi_B = m_B * M_A / 1000$

$$\Delta T_q = \frac{R(T_q^*)^2 * M_A * m_B}{\Delta H_{bug'} * 1000} = \frac{R(T_q^*)^2}{l_{bug'} * 1000} * m_B \qquad \frac{R(T_q^*)^2}{l_{bug'} * 1000} = K_{eb}$$

$\Delta T_q = K_{eb} * m_B$ agar $m_B = 1$ bo'lsa, $K_{eb} = \Delta T_q$ bo'ladi.

K_{eb} – son jihatidan 1000 gr erituvchiga 1 mol modda eritilganda qaynash haroratining oshishiga teng.

3. Eritmalar muzlash haroratining pasayishi.

Kristallar ustidagi to'yingan bug' bosimi suyuqlik ustidagi bug' bosimiga tenglashgan paytdagi haroratga muzlash harorati deyiladi. Bosimning bunday tenglashuvi sistemada muz, bug' va suyuqlik o'rtasida muvozanat qaror topganligini ifodalaydi. Toza erituvchi (T'_M) va eritmalar (T''_M, T'''_M) muzlash haroratini aniqlash uchun IV.5-rasmdagi 4-egri chiziq bilan 1,2,3- egri chiziqlarning kesishish nuqtalarini topib, ulardan absissalar o'qiga perpendikulyar tushiriladi. 4-egri chiziq erituvchi bug'larining qattiq faza ustidagi bosimining haroratga bog'liqligini ifodalaydi. Qattiq fazaning bug'ga aylanishi molyar sublimatlanish issiqligi (ΔH_{suv}) bilan xarakterlanadi. U molyar bug'lanish issiqligidan katta bo'ladi. Agar $\Delta H_{suv} > \Delta H_{bug'}$ bo'lsa, u holda Klapreyron-Klauezius tenglamasidagi $(dP/dT)_{q-b} > (dP/dT)_{s-b}$ bo'ladi. Shuning uchun 4-egri chiziq boshqalariga nisbatan qiyshiqroq bo'ladi. Aniqlangan muzlash haroratlari eritmalarining toza erituvchiga nisbatan pastroq haroratda muzlashini ko'rsatadi. Konsentratsiya qancha katta bo'lsa, muzlash harorati shuncha past ($T_M > T'_M > T''_M$) bo'ladi. Erituvchi va eritma muzlash haroratlarining farqiga eritma muzlash haroratining pasayishi deyiladi.

Muzlash harorati pasayishi (ΔT_{muz}) ning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligini miqdoriy xarakterlash uchun ham Klapreyron-Klauezius tenglamasidan foydalaniladi. Ebulioskopik

konstanta keltirilib chiqarilganiga analogik ravishda krioskopik konstantani ham keltirib chiqarish mumkin.

$$\Delta T_{\text{muz}} = K_{\text{kr}} * m_B$$

Eritma muzlash haroratining pasayishi erigan modda molyalligiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Proporsionallik koeffitsenti (krioskopik doimiylik)

$$K_{\text{kr}} = \frac{R(T_M)^2 * M_A}{\Delta H_{\text{suyuq}} * 1000} = \frac{R(T_M)^2}{l_{\text{suyuq}} * 1000}$$

erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib, erigan modda tabiatiga bog'liq emas. U erituvchining muzlash harorati (T_M), molyar suyuqlanish issiqligi (ΔH_{suyuq}) yoki solishtirma suyuqlanish issiqligi (l_{suyuq}), erituvchi molekulyar massasi (M_A) bilan belgilanadi. $m_B = 1$ bo'lganda $K_{\text{kr}} = \Delta T_{\text{muz}}$ bo'ladi.

Krioskopik doimiylik son jihatdan 1 molyalli eritma muzlash haroratining pasayishiga teng. Bunda erigan modda dissotsilanmagan yoki assotsilanmagan bo'lishi shart. Ba'zi bir erituvchilar uchun krioskopik doimiylik qiymatlari quyidagi jadvalda keltirilgan

8- jadval

Ba'zi erituvchilarning krioskopik doimiyliklari

Erituvch	T_M, K	K_{kp}	Erituvchi	T_M, K	K_{kp}
Suv	273,2	1,86	Nitrobenzol	278,8	6,90
Dioksan	146,8	4,71	Fenol	313,2	7,80
Benzol	278,9	5,10	Kamfora	451,2	40-49

Eriyan modda molyar massasini krioskopik, ebulyoskopik va osmotik usulda aniqlash.

$\pi = cRT$, $\Delta T_q = K_{\text{eb}} * m_B$, $\Delta T_M = K_{\text{kp}} * m_B$ tenglamalaridan foydalanib erigan modda molyal massasi (M_B) ni aniqlash mumkin. Buning uchun krioskopik yoki ebulyoskopik doimiyliyi aniq bo'lgan erituvchi tanlanadi. Erituvchining muayyan massasi (ω_A) va erigan moddaning muayyan massasi (ω_B) dan suyultirilgan eritma tayyorlanadi hamda eritma muzlash haroratining pasayishi (ΔT_M), qaynash haroratining oshishi (ΔT_q) yoki osmotik bosim (π) aniq o'lchanadi. Aksariyat hollarda krioskopik usuldan foydalaniladi. Chunki muzlash haroratining pasayishina o'lchash ancha oson.

Krioskopik usulda molyar massani hisoblashda quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$M_B = K_{kp} \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \Delta T_M}$$

Buning uchun $\Delta T_M = K_{kp} * m_B$ tenglamasidagi m_B quyidagi nisbat bilan almashtiriladi.

$$m_B = \frac{\omega_B * 1000}{M_B * \omega_A}$$

Eritmaning muzlash harorati (T_M) ni hamda erituvchining muzlash harorati (T'_M) ni o'lchab ΔT_M ($\Delta T = T'_M - T_M$) topiladi va M_B hisoblanadi.

Ebulioskopik usulda molyar massani hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$M_B = K_{eb} \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \Delta T_q}$$

Molyar massani osmotik usulda aniqlash formulasini keltirib chiqarish uchun $\pi = CRT$ tenglamasidagi konsentratsiya (C) m_B ga almashtiriladi:

$$M_B = \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \pi} * RT$$

Osmotik usul asosan yuqori molekulyar birikmalar (oqsillar, polisaxaridlar va h.k) ning molyar massalarini aniqlash uchun qo'llaniladi. Buning uchun ma'lum konsentratsiyadagi eritmaning osmotik bosimini o'lchash talab etiladi. Ekektrolitlarning molyar massalarini aniqlash to'g'risida tegishli mavzularda to'xtalib o'tiladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Eritmalarning kolligativ xossalarini sanab o'ting.
2. Eritmalarning kolligativ xossalari nimaga bog'liq?
3. Osmos hodisasi va osmotik bosim birinchi marta kim tomonidan o'rganilgan?
4. Osmosga ta'rif bering.
5. Krioskopik va ebulioskopik konstantalarning fizikaviy ma'nosini tushuntiring.
6. Nima uchun eritma muzlash harorati toza erituvchi muzlash haroratidan past bo'ladi?
7. Krioskopik tahlil usulini bayon eting?
8. Qanday hollarda osmotik tahlil usulidan foydalaniladi?

9. Eritmalar kolligativ xossalarning amaliy ahamiyatini ko'rsating.
10. Suvning krioskopik konstantasi 1,86 ekanligi ma'lum bo'lsa, -25°C da muzlaydigan eritma tayyorlash uchun necha foizli eritma tayyorlash kerak bo'ladi?

4.4. Suyuqlik - bug' muvozanati. Gibbs- Konovalov qonunlari

Tayanch iboralar: *suyuq faza, bug' faza, qaynash harorati, parsial bosim, kordinatalar, Konovalov qonunlari, Gibbs – Dyugem - Margulis tenglamasi, diagramma, figurativ nuqta, fazalar maydoni, elka qoidasi, minimum va maksimum nuqtalar, azeotrop eritmalar, ekstremal nuqta.*

Bir-biri bilan istalgan nisbatda aralashib yagona suyuq fazani hosil qiladigan suyuqliklarga o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar deyiladi. Hosil bo'ladigan eritmaning qaynash harorati, bug' fazaning eritma ustidagi tarkibi va bosimi uning tarkibiga bog'liq bo'ladi.

O'zgaras haroratda to'yingan bug' bosimining tarkibga bog'liqligiga qarab o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar quyidagi uch guruhga bo'linadi:

1. Raul qonuniga bo'ysunadigan ideal eritmalar;
2. Raul qonunidan manfiy va musbat chekinadigan, ammo to'yingan bug' bosimi - tarkib diagrammasida minimum va maksimumi bo'lmagan eritmalar;
3. To'yingan bug' bosimi - tarkib diagrammasida minimumi va maksimumi bo'lgan eritmalar;

1. Raul qonuniga bo'ysunadigan o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar.

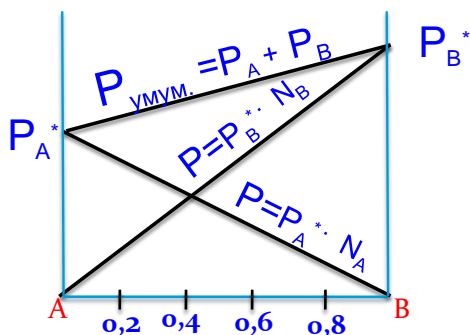
Konovalovning birinchi qonuni.

Molekulalarning tarkibi, qutbliligi, tuzilishi o'xshash bo'lgan (benzol -toluol, metanol - etanol, dibrometilen - dibrompropilen va h.k) moddalardan ideal eritmalar hosil bo'ladi.

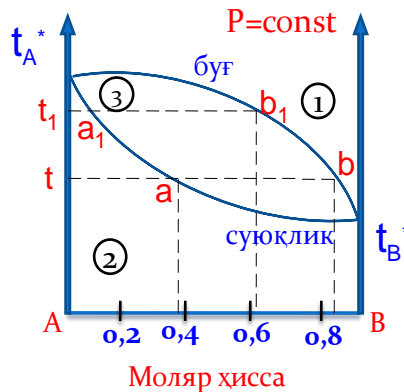
Raul qonuniga muvofiq ideal eritmadagi istalgan komponentning eritma ustidagi to'yingan parsial bug' bosimi va umumiy bosim eritma tarkibiga chiziqli bog'liq bo'ladi. Komponentlarning parsial bosimlari chiziqlari kordinatalar boshidan boshlanib P_A^* va P_B^* nuqtalarda tugaydi. Masalan, Raul qonuniga muvofiq $P_A = P_A^* \chi_A$ ga teng. $\chi_A = 1$ bo'lganda $P_A = P_A^*$, $\chi_A = 0$ bo'lganda $P_A = 0$ bo'ladi. Dalton qonuniga

muvofigit eritma ustidagi umumiy bosimining tarkibga bog'liqligi quyidagicha bo'ladi:

$P = P_A + P_B = P_A^* \chi_A + P_B^* \chi_B$; $\chi_A = 1$ bo'lsa ; $\chi_B = 0$ va $P = P_A^*$ bo'ladi. $\chi_B = 1$ bo'lganda esa $P = P_B^*$ bo'ladi.



38-rasm. Ideal ikki komponentli eritma umumiy va parsial bosimining tarkibga bog'liqlik grafigi.



39-rasm. Ideal ikki komponentli sistemaning qaynash diagrammasi.

Amaliy masalalarni yechish uchun aksariyat hollarda 39-rasmda ifodalangan qaynash diagrammalaridan foydalaniladi.

Ideal eritmalar uchun agar toza komponentlarning qaynash haroratlari va eritma qaynash haroratining tarkibga bog'liqligi ma'lum bo'lsa bunday diagrammalarni tajriba o'tkazmay turib qurish mumkin. Komponentlarning bug'dagi molyar ulushini aniqlash uchun Raul va Dalton qonunlaridan foydalaniladi:

$$P_i = Y_i P$$

Bunda P_i -i komponentning eritma ustidagi parsial bosimi; Y_i -i komponentning bug'dagi molyar ulushi; P -eritma ustidagi umumiy bug' bosimi

A komponent uchun qo'llanilsa quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$P_A = P_A^* \chi_A; P_A = Y_A * P$$

Tenglamalarning chap qismlari bir xil bo'lganligi uchun:

$$P_A^* \chi_A = Y_A * P \text{ bunda } Y_A = \frac{P_A^*}{P} \chi_A$$

Analogik ravishda B komponent uchun:

$$Y_B = \frac{P_B^*}{P} \chi_B$$

X_A va X_B ning qiymatlari hamda suyuqliklarning qaynash haroratlaridan foydalanib diagrammaning quyi $t_A^* t_B^*$ chizig'i quriladi. Y_A va Y_B ning hisoblangan qiymatlaridan foydalanib esa yuqorigi chiziqning nuqtalari topiladi. Diagrammani tuzish prinsipi shuni ko'rsatadiki, muayyan haroratda komponentlarning suyuq va bug' fazalardagi konsentratsiyalari bir xil bo'lmaydi.

Suyuqlik va bug'ning muvozanatdagi tarkiblari nisbatini o'rganish natijasida rus olimi M.I.Konovalov (1881) ikkita qonunga ta'rif berdi.

Konovalovning birinchi qonuni:

Dastlabki eritmaga komponentlarning qaysi biridan qo'shilganda uning qaynash harorati pasaysa yoki eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi oshsa, bug' tarkibida shu komponentning ulushi ko'proq bo'ladi.

Bu qonun o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklarning barcha tiplariga ta'luqli bo'ladi. Muvozanatdagi fazalar tarkiblarining tengsizligini matematik jihatdan Gibbs – Dyugem - Margulis tenglamasi orqali izohlash mumkin.

$$d \ln P_A = \frac{\chi_B}{\chi_A} d \ln P_B \quad \text{yoki} \quad dP_A = \frac{\chi_B}{1 - \chi_B * P_B} dP_B$$

$P = P_A + P_B$ bo'lganligi uchun $dP_A = dP - dP_B$ bo'ladi.

U holda

$$dP_A = \left[-\frac{\chi_B}{\chi_A} * \frac{P_A}{P_B} + 1 \right] dP_B = \left[-\frac{\chi_B}{1 - \chi_B} * \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] dP_B$$

Bundan kelib chiqadiki,

$$\frac{dP}{d\chi_B} = \left[-\frac{\chi_B}{1 - \chi_B} * \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] \frac{dP_B}{d\chi_B}$$

$dP_B/d\chi_B > 0$ bo'lganligi uchun $dP/d\chi_B > 0$ bo'ladi (komponent qo'shilishi bilan umumiy bosim oshadi) u holda:

$$\left[-\frac{\chi_B}{1 - \chi_B} * \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] > 0 \quad \text{bo'ladi.}$$

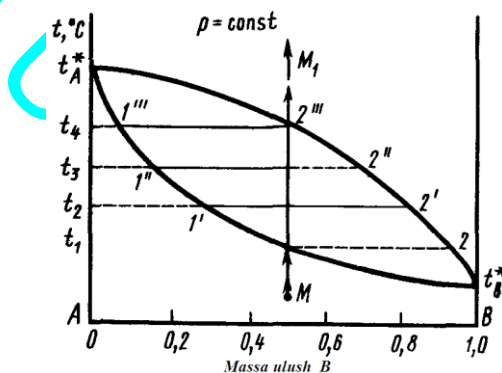
Tengsizlikdan shu xulosa chiqadi, $\chi_B < Y_B$ (bug' tarkibida II komponentning ulushi suyuqlikdagidan katta bo'ladi). Aksincha bo'lgan taqdirda $dP_B/d\chi_B < 0$, $\chi_B > Y_B$ va nihoyat $dP_B/d\chi_B = 0$ bo'lganda esa $\chi_B = Y_B$ bo'ladi.

Eritmalarning bunday xossalarini 1881 yilda D.G.Konovalov eksperimental o'rganganligi hamda bu xossalar Gibbs-Dyugem-

Margulis tenglamasi yordamida izohlanganligi uchun bu qonun Gibbs-Konovalov qonuni deb yuritiladi.

Muvozanatdagi suyuq va bug' tarkiblarining har xil bo'lishidan foydalanib cheksiz eriydigan suyuqliklarni haydash yo'li bilan ajratishga asos bo'ladi. Qaynash diagrammasidagi (40-rasm) yuqori chiziq ($t_A^* t_B^*$) bug' kondensatlanishi haroratining tarkibga bog'liqligini ifodalaydi.

$t_A^* t_B^*$ quyi chizig'I eritma qaynash haroratining tarkibga bog'liqligini ifodalaydi. Diagrammadagi bu ikki chiziq uni 3 ta maydonga bo'lib tashlaydi. 1-maydonda bug'ning mavjud bo'lish sohasi ($C=2-1+1=2$), 2-maydon suyuqlikning mavjud bo'lish sohasi ($C=2-1+1=2$) bo'lib, sistemalar bir fazali va bivariantli bo'ladi. 3-maydon sistemaning 2 fazali (bug' va suyuqlik) va monovariantli holatini ifodalaydi.



40-rasm. Ideal ikki komponentli sistema qaynash diagrammasi.

($C=2-2+1=1$) 3-maydondagi har qanday figurativ nuqta (masalan, a nuqta) sistemaning umumiy tarkibini ifodalaydi. Fazalar tarkibini topish uchun a nuqta orqali izoterma o'tkaziladi. Suyuq faza tarkibi 1-nuqta ($X_B=0,2$) bug' faza tarkibi 2-nuqta ($X_B=0,6$) orqali belgilanadi. Bug' B komponent bilan boyigan bo'ladi. Konovalov qonuniga muvofiq dastlabki eritmaga oson uchuvchan komponent qo'shilganda uning qaynash harorati t_1 dan t_2 gacha pasayadi. Sistemaning umumiy tarkibi izotermik o'zgartirilganda ($X_B=0,4$ dan $0,5$ gacha, diagrammadagi a nuqtaning nuqtagacha siljishi) fazalar soni va ularning tarkibi o'zgarmaydi, ammo ularning massalari nisbati yelka qoidasidan foydalanib aniqlash mumkin. Sistemaning aytib o'tilgan holatlari uchun yelka qoidasi quyidagicha yoziladi.

a nuqtadagi sistema uchun

$$\frac{m_{c.f.}}{m_{b.f.}} = \frac{a-2}{a-1}$$

b nuqtada sistema uchun

$$\frac{m_{c.f.}}{m_{b.f.}} = \frac{b-2}{b-1}$$

$m_{s.f.}$ - suyuq fazaning massasi,

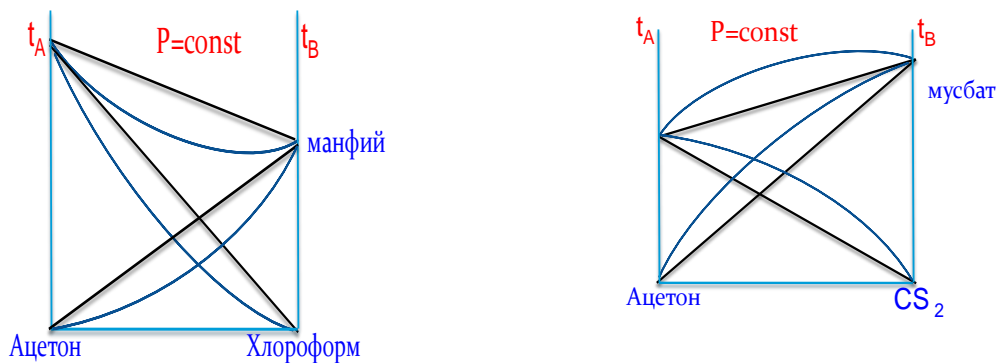
$m_{b.f.}$ - bug' fazaning massasi.

M nuqta bilan berilgan muayyan tarkibdagi eritmaning qizdirilish jarayonini qarab chiqaylik. Suyuqlik t_1 haroratda qaynab 2-nuqtaga muvofiq keladigan bug' hosil qildi. Bug' komponent bilan boyigan ($X_B=0,5$; $Y_B=0,92$) bo'ladi. Qaynash jarayonida qolgan suyuqlik A komponentning bilan boyiydi va uning qaynash harorati oshib boradi (t_2, t_3, t_4). Har bir qaynash haroratida navbatdagi bug'da oldingisiga nisbatan komponentning ulushi kamayib boradi ya'ni, $Y_B^3 < Y_B^2 < Y_B^1 < Y_B$. Bir vaqtning o'zida fazalar massalarining nisbati ham o'zgarib boradi. Yelka qoidasiga ko'ra punktir chiziqlar bug' fazaning massasini, yaxlit chiziqlar bug' fazaning tarkibi dastlabki eritma tarkibiga tenglashadi va barcha suyuqlik bug'ga aylanadi.

2.Raul qonuniga bo'ysunadigan, to'yingan bug' bosimi-tarkib diagrammasida manfiy va musbat chekinishlari bo'lgan, ammo minimum va maksimumi bo'lmagan o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar.

Ko'pincha eritmalarda Raul qonunidan chekinish kuzatiladi (41-rasm). Chekinish musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin. Musbat chekinish sodir bo'ladigan eritmalarining hosil bo'lishida issiqlik yutiladi va bug'lanish yengillashadi. Shuning uchun sistema ustidagi bosim Raul qonuni bo'yicha hisoblanganiga nisbatan yuqari bo'ladi. Musbat chekinish ko'pchilik gomogen eritmalar (atseton-benzol, atseton-suv, benzol-tetraxlormetan va.h.k) uchun xarakterli. Nisbatan kam sonli eritmalar masalan, efir-xloroformda Raul qonunidan manfiy chekinish sodir bo'ladi.

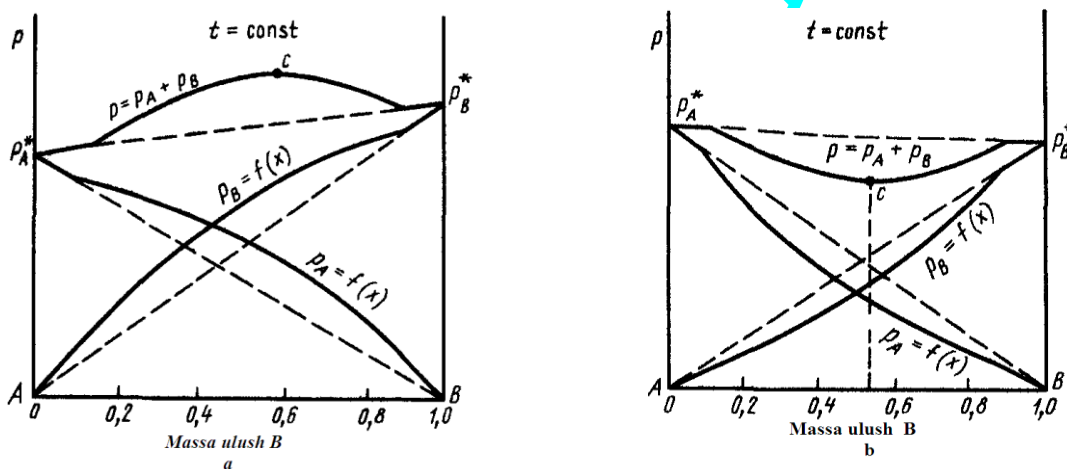
Manfiy chekinish kuzatiladigan eritmalarining hosil bo'lishi issiqlik ajralishi bilan sodir bo'ladi, shuning uchun bug'lanish jarayoni qiyin sodir bo'ladi va to'yingan bug' bosimi Raul qonuni bo'yicha hisoblanganidan past bo'ladi.



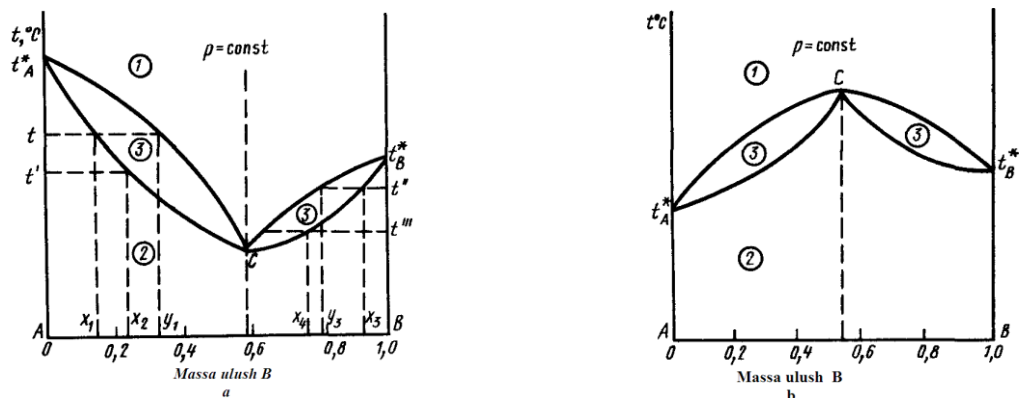
41 -rasm. To'yingan bug` bosimining sistema tarkibiga bog`liqligi. Raul qonunidan manfiy va musbat chetlanishlar.

3.Raul qonuniga bo'ysunmaydigan, to'yingan bug' bosimi - tarkib diagrammasida manfiy va musbat chekinishlari hamda minimum va maksimumi bo'lgan o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar. Konovalovning ikkinchi qonuni.

Ba'zi sistemalarda Raul qonunidan chekinish shunchalik katta bo'ladiki, umumiy bug' bosimining tarkibga bog'liqlik egri chizig'ida ekstremal nuqtalar paydo bo'ladi (42-rasm). Bu nuqtalarda bug' bosimi toza holdagi oson uchuvchan suyuqlik bug'lari bosimidan yuqori (musbat chekinishlarda) yoki eng qiyin uchuvchan suyuqlik bug'larining bosimidan past (manfiy chekinishlarda) bo'ladi. Natijada umumiy bosim egri chizig'ida minimum va maksimum hosil bo'ladi (42-rasm).



42-rasm.To'yingan bug` bosimining eritma tarkibiga bog`liqligi: a – yuqori bosimdagi sistema uchun, b-past bosimdagi sistema uchun.



43-rasm. Qaynash haroratining sistema tarkibiga bog`liqligi. a – bug` bosimi egri chizig`i maksimumiga, b-bug` bosimi egri chizig`i minimumiga ega sistemalar uchun.

Bunday tipdagi sistemalarning diagrammalarida azeotron nuqtalar bo`ladi. Azeotron nuqtalari bo`lgan sistemalar uchun Konovalovning ikkinchi qonuni tadbiq etiladi.

Umumiy bosim egri chizig`idagi maksimum qaynash harorati egri chizig`idagi minimumga muvofiq keladi hamda bu muvofiqlik har ikkala faza tarkibi bir xil bo`lgan eritma va uning to`yingan bug` bosimi muvozanatini ifodalaydi.

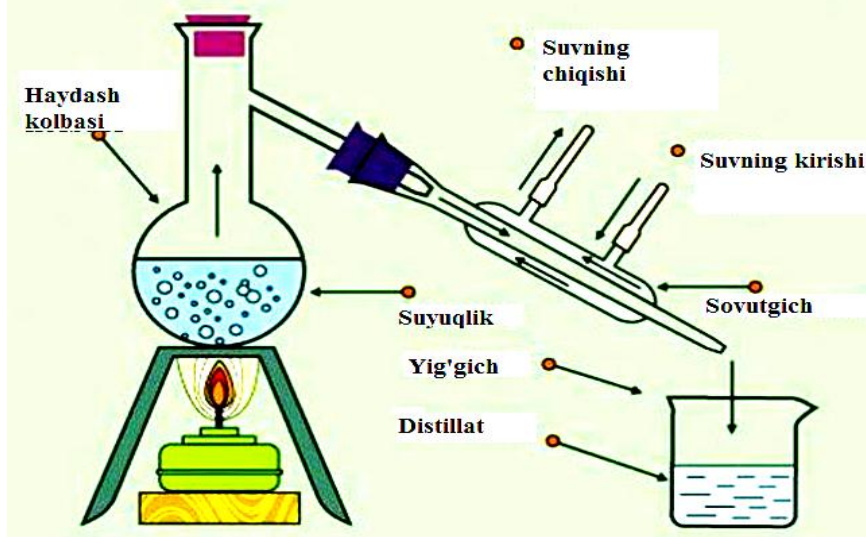
Diagrammalarida ekstremal nuqtalari bilan xarakterlanadigan eritmalar azeotron eritmalar yoki birgalikda qaynaydigan eritmalar deb yuritiladi.

Azeotrop eritmalar ekstremal qaynash haroratiga ega: Raul qonunidan musbat chekinishda - eng past, manfiy chekinishda eng yuqori bo`ladi. Azeotron eritma o`zgarmas bosimda o`z tarkibini o`zgartirmasdan doimiy haroratda qaynaydi. Tashqi bosim o`zgartirilganda bunday eritmaning nafaqat qaynash harorati balki tarkibi ham o`zgaradi. Bu holat azeotron eritmaning kimyoviy birikma emasligini ko`rsatadi. Aksariyat hollarda minimal qaynash haroratiga ega bo`lgan azeotron eritmalar uchraydi. Suv-etanol, metanol-atseton, benzol-sirka kislota va boshqalar shunday sistemalariga kiradi.

Qaynash harorati maksimum bo`lgan azeotron eritmalar kam uchraydi. Bunday eritmalar kislotalar eritmaları (HCl, H₂SO₄, HCOOH), xloroform-atseton misol bo`ladi.

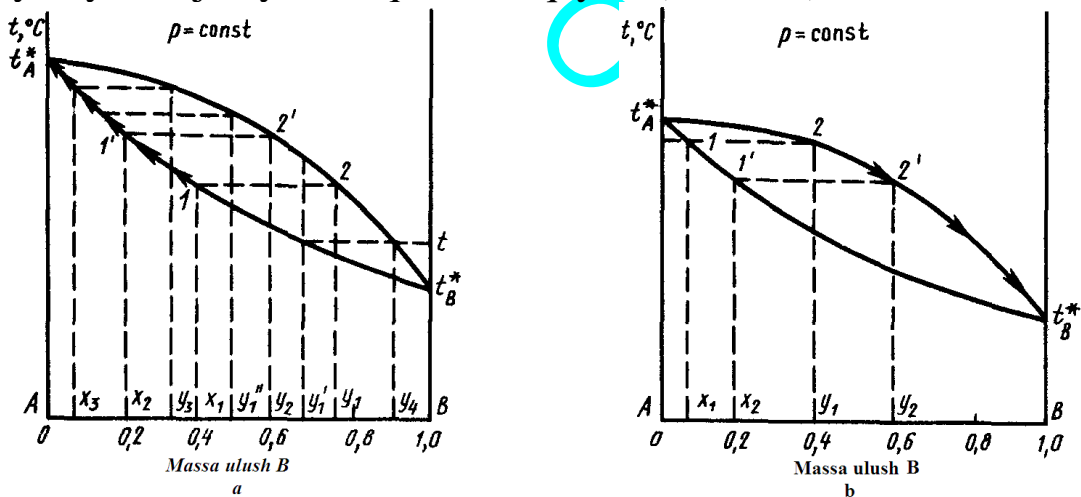
4. O'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklarni ajratish. Rektifikatsiya.

Oddiy haydash. Bu jarayon suyuqlikni to'xtovsiz qizdirish va hosil bo'lgan bug'ni chiqarib turishdan iborat. Haydash asbobida suyuqlik bilan bug'ning bir qismi muvozanatda bo'ladi (44-rasm.).



44-rasm. Oddiy haydash asbobi.

Azeotron eritma hosil qilmaydigan suyuqliklar aralashmasini oddiy haydash jarayonini qarab chiqaylik (45-rasm).



45-rasm. Oddiy haydashda suyuq va bug' fazalar muvozanatida tarkib o'zgarishi: a – bug'lanish jarayonida, b – kondensatlanish jarayonida.

X_1 tarkibga ega bo'lgan dastlabki aralashma qaynash haroratigacha (1-nuqta) qizdiriladi. Hosil bo'lgan Y_1 tarkibli bug' (2-nuqta)ni kondensatlab sistemadan chiqariladi. Dastlabki suyuqlikka

nisbatan bug' tarkibi oson uchuvchan B komponent bilan A komponent bilan boyiydi (X_2 nuqta) va uning qaynash harorati oshadi (1' nuqta). X_2 tarkibli suyuqlik qaynatilganda Y_2 tarkibdagi bug' (2' nuqta) bug' hosil bo'ladi ba uni ham kondensatlab birinchi kondensat yig'ilgan yig'gichga quyiladi. Jarayon davom ettirilsa qiyin uchuvchan A komponentni deyarli toza holda olish mumkin. Diagrammada bu jarayonni 1 nuqtaning t_1^* nuqtagacha siljishi ifodalaydi. Kondensatda har ikkala komponent bo'ladi. Shunday qilib, oddiy haydash usuli oson uchuvchan B komponentni toza holda olib bo'lmaydi. Endi bug'ning kondensatlanish jarayonini ko'rib chiqaylik. Y_1 tarkibli bug' t haroratda (2-nuqta) kondensatlana boshlaydi. Hosil bo'lgan X_1 tarkibli suyuqlik (1-nuqta) A komponent bilan boyigan bo'ladi. Qolgan bug' faza oson uchuvchan B komponent bilan boyiydi. Aytaylik, Y_2 tarkibga (2'-nuqta)ega bo'ldi. Uning kondensatlanishidan hosil bo'ladigan X_2 tarkib (1'-nuqta)li suyuqlik ham A komponentga boyigan bo'ladi. Shunday qilib, uzkuksiz oson uchuvchan B komponent bilan boyib borasi va natijada oz miqdorda toza B komponent olish mumkin.

Aralashmani toza komponentlarga to'la talab etilmaydigan holatlarda oddiy haydash usulidan foydalaniladi. Komponentlarning qaynash haroratlari farq qiladigan holatlarda bu usulni qo'llash mumkin.

Fraksion haydash.

Fraksion haydash-bir necha bosqichlardan iborat bo'lgan jarayondir. Ular quyidagilar:

1. Dastlabki suyuqlikni qaynash haroratigacha qizdirish va muayyan tarkibga ega bo'lgan ma'lum miqdordagi bug' olish;
2. Olingan bug'ni kondensatlash;
3. Nisbatan oson uchuvchan komponentga boy bo'lgan yangi tarkibdagi bug' hosil qilish maqsadida kondensatni bug'latish.

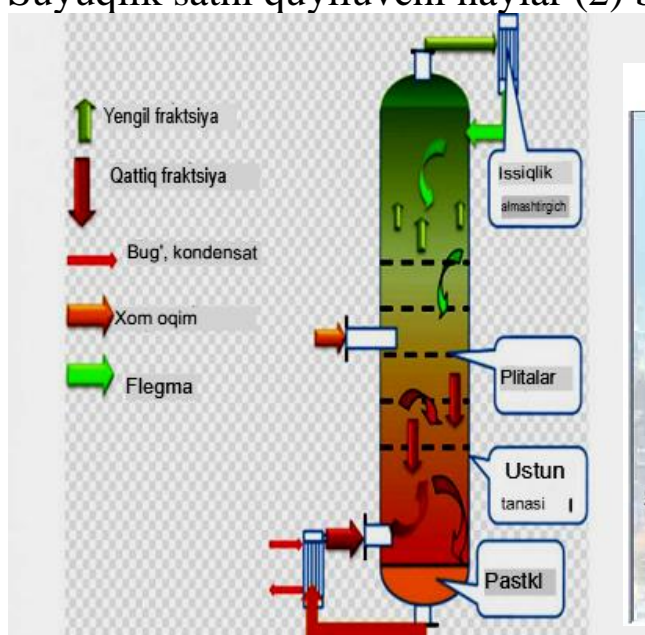
Kondensatning har bir fraksiyasi boshqadan haydalib B komponentga boyroq bo'lgan yangi fraksiyalar olinadi. Tarkibi o'xshash bo'lgan fraksiyalar birlashtirilib toki toza holda B komponent olinguncha qayta haydaladi.

Rektifikatsiya.

Amaliyotda aralashmalarni ajratishda uzluksiz fraksion haydashdan foydalaniladi. Unga rektifikatsiya deyiladi. Rektifikatsiya uzluksiz yoki davriy ishlaydigan rektifikatsion kolonnalarda amalga

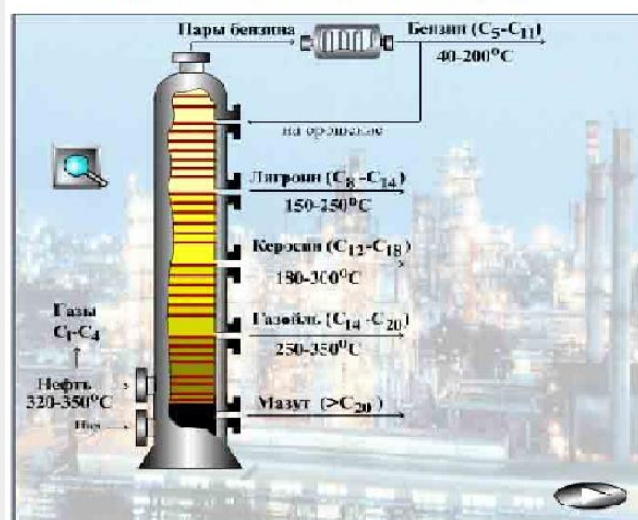
oshiriladi. Tarelkali (likopchali) kolonnalar keng qo'llaniladi (46-rasm). Ularda likopchadagi suyuqlik (flegma) bilan yuqoriga ko'tarilayotgan bug' doimiy kontaktda bo'ladi. Rektifikatsion kolonna (-rasm) u yoki bu konstruksiyadagi qator gorizantal qatlamlardan iborat bo'lib, ularga likopchalar deyiladi.

Likopchalar soni ajratilishi kuzatilayotgan komponentlar xossalariga bog'liq. Ko'p komponentli va murakkab tarkibli aralashmalarni ajratish uchun likopchalar soni 40 tadan ortiq bo'lgan kolonkalardan foydalaniladi. Ishlab turgan kolonnadagi har qaysi likopchada muayyan tarkibga ega bo'lgan suyuqlik qaynab turadi. Suyuqlik sathi quyiluvchi naylar (2) balandligi bilan belgilanadi.



46-rasm.. Rektifikatsion kolonnaning tuzilishi: 1- qizdirgich; 2-suyuqlik oquvchi quvurlar; 3-kolonnaning ta'minlovchi jo'mrak; 4-kolonna; 5-kondensator; 6-qaytargich; 7-kondensat; 8-likopcha; 9-bug` uchun qopqoplar; 10-haydash kubi; 11-chiquvchi jo'mrak.

Neftni rektifikatsion kolonkada fraksiya haydash



47-rasm. Neftni rektifikatsion kolonkada rektifikatsion haydash.

Haydaladigan suyuqlik dastlab qaynaguncha qizdiriladi hamda jo'mrak (3) orqali yuqoridagi likopchalardan biriga quyiladi. Bu likopchadagi suyuqlik sathi quyiluvchi naylar balandligidan yuqori bo'lib qoladi va pastki likopchaga nay (2) orqali to'kila boshlaydi. Pastki likopchadagi harorat nisbatan yuqori bo'lganligi (chunki qizdirgich pastda, kolonnaning kub qismida joylashgan) suyuqlikning bir qismi bug'lanadi, Bug' tarkibida oson uchuvchan component, qolgan suyuqlik tarkibida esa qiyin uchuvchan komponentning ulushi ko'p bo'ladi. Shu tarzda suyuqlik birin-ketin likopchalardan oqib kolonnaning kub qismigacha tusha boshlaydi. Bir vaqtning o'zida har qaysi likopchada bug'ning kondensatlanishi sodir bo'ladi. Bug' yuqoridagi likopchaga ko'tarilishi uchun atrofi suyuqlikka botib turuvchi qalpoqlar orqali o'tishi kerak. Yuqorigi likopchada harorat nisbatan pastroq bo'lganligi uchun bug' qisman kondensatlanadi va oson uchuvchan komponent bilan yanada boyib boradi. Yuqoriga ko'tarilgan bug' kondensatorda (5) kondensatlanadi va uning bir qismi nay (6) orqali yuqori kolonnaning bir me'yorda ishlashi uchun yuqorigi likopchaga quyiladi va unga flegma deyiladi. Kondensatning qolgan qismi nay (7) orqali yig'gichga yig'iladi.

Azeotron bo'lmagan aralashmalarni rektifikatsiyalash jarayoni nihoyasida oson uchuvchan komponent kondensat ko'rinishida kolonnaning yuqori qismidan olinadi, kub qismida esa qiyin uchuvchan suyuqlik to'planadi.

O'zgarmas bosimda azeotron aralashmani bu usulda toza komponentlarga ajratib bo'lmaydi. Ularda bug' va suyuq faza tarkibi bir xil bo'ladigan muvozanat qaror topadi. Natijada bir komponentni toza holda olish mumkin bo'ladi.

5. Azeotron aralashmalarni ajratish usullari.

Azeotron aralashmalar quyidagi usullar yordamida ajratiladi.

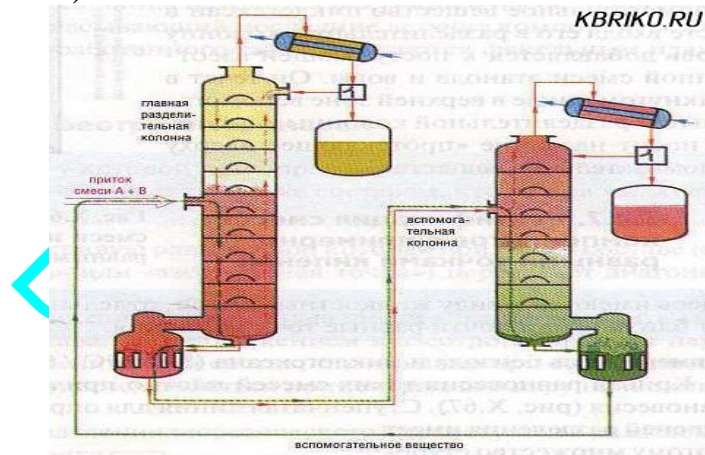
1. Azeotrop aralashmadagi komponentlardan birini kimyoviy bog'lab olish.

Bu jarayonni absolyut spirt olish misolida qarab chiqamiz. Spirtni eritmalarini rektifikatsiyalash jarayonida kolonnaning kub qismida 96% spirt va 4% suvdan iborat azeotrop aralashma yig'iladi. Absolyut spirt olish uchun aralashmaga suvni tortib oluvchi reagentlar (Na metalli, CaCl_2) bilan ishlov beriladi.

2. Uchinchi komponent qo'shish yo'li bilan azeotrop aralashmani ajratish.

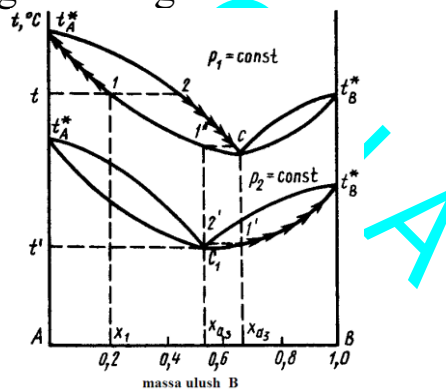
Azeotrop aralashmaga benzol qo'shib haydaganda absolyut spirt olish mumkin. Hosil bo'ladigan ikki fazali sistema boshqa harorat ($64,9^{\circ}\text{C}$, $P=101,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) da qaynaydi. Benzol qavati haydalgandan so'ng qoladigan qoldiq absolyut spirt bo'ladi.

3. Bosimlari har xil bo'lgan ikki kolonnada navbatma - navbat rektifikatsiyalash. Azeotrop aralashmani ajatish uchun har xil bosimlar (P_1 va P_2) da ishlaydigan ikkita rektifikatsion kolonna kerak bo'ladi (48-rasm.).



48-rasm. Azeotrop aralashmalarni rektifikatsiyalash.

Quyidagi rasmda azeotrop aralashma tarkibining tashqi bosimga bog'liqlik grafigi keltirilgan.



49-rasm. Azeotrop aralashma tarkibining tashqi bosimga bog'liqligi.

Aytaylik, X_1 tarkibga ega bo'lgan aralashma P_1 bosimli kolonnaga quyiladi. Aralashma t_1 haroratda (1-nuqta) qaynaydi va hosil bo'lgan bug' (2-nuqta) B komponentga, suyuqlik esa A komponentga boyiydi. Oqibatda aralashma toza A komponentga va tarkibi C nuqta bilan belgilanadigan ($X_{azB}=0,7$) azeotrop aralashmaga P_2 bosimli kolonnada t' haroratda qaynaydi va azeotrop bo'lmay qoladi. Undan hosil bo'ladigan bug' A komponentga (2'-nuqta)

boyiydi va qolgan suyuqlik o'zining tarkibini toza B komponentga o'zgartirib boradi. Shunday qilib $X_{azB}=0,7$ tarkibdagi azeotrop aralashma P_2 bosimli 2-kolonnada toza B komponent hamda yangi tarkibdagi ($X_{az}=0,5$) aralashmaga ajraladi. Olingan so'nngi aralashma birinchi kolonnaga yuboriladi. Shu tarzda bir necha bor kolonnalar o'zgartirilib ko'zlagan maqsadga erishiladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Qanday suyuqliklarga o'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar deyiladi?
2. O'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar necha guruhga bo'linadi?
3. Konovalovning birinchi qonunini ta'riflang.
4. Qanday sistemalarda Raul qonunidan chekinish shunchalik katta bo'ladiki, umumiy bug' bosimining tarkibga bog'liqlik egri chizig'ida ekstremal nuqtalar paydo bo'ladi?
5. Qanday aralashmalarga azeotrop aralashmalar deyiladi?
6. Azeotrop aralashmalarni ajratishning qanday usullarini bilasiz?
7. Konovalovning ikkinchi qonuniga ta'rif bering.
8. Oddiy va fraksion haydashning farqi nimada?
9. Rektifikatsiya nima?
10. Rektifikatsion kollonnadagi likopchalar qanday vazifani bajaradi?

4.5. Muayyan chegarada eriydigan suyuqliklar. O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida uchinchi komponent.

Tayanch iboralar: *gomogen va geterogen sistemalar, erishning kritik nuqtasi, yalpi tarkib, taqsimlanish qonuni, kimyoviy potensial, taqsimlanish koeffisientini, taqsimlanish konstantasi.*

1. Muayyan chegarada eriydigan suyuqliklar.

Konsentratsiya va haroratning muayyan chegarasida bitta gomogen sistemani, undan o'tgandan so'ng esa geterogen sistemani hosil qiladigan suyuqliklarga muayyan chegarada eriydigan suyuqliklar deyiladi.

O'zaro eruvchanlikning haroratga bog'liqlik harakteriga ko'ra suyuqliklar quyidagi 4 tipga bo'linadi:

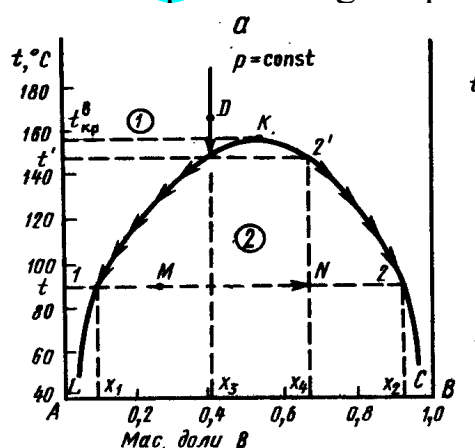
1. Erishning yuqori kritik nuqtasiga ega bo'lgan ;
2. Erishning pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan;
3. Erishning yuqori va pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan;
4. Erishning kritik nuqtasiga ega bo'lmagan.

O'zaro eruvchanlik o'zgaras bosimda ($P=\text{const}$) temperatura tarkib diagrammalaridan foydalanib o'rganiladi.

Erishning yuqori kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar (fenol-suv, anilin-suv, n-geksan-nitrobenzol)

Anilin (B komponent) ni t haroratda suvga (A komponent) ozozdan qo'shib yaxshilab chayqatilsa muayyan tarkibgacha (X_1) sistemaning tiniq holati saqlanganligini ko'rish mumkin (50-rasm). Bunda anilinning suvdagi bir jinsli to'yinmagan eritmasi hosil bo'ladi. Suv aniline bilan to'yinganidan so'ng (X_1 tarkib) aniline qo'shish davom ettirilganda sistemaning loyqalanishi kuzatiladi. Va sistema tindirilganda yangi qatlam suvning anilindagi to'yingan eritmasi (X_2 tarkib) paydo bo'ladi. Sistema geterojen bo'lib qoladi va suyuqlik bir-biriga boshqa erimaydi.

Dastlab yangi hosil bo'lgan qatlamning miqdori ko'p bo'lmaydi, ammo anilinning qo'shilishi davom ettirilsa uning miqdori oshib boradi. Bir vaqtning o'zida suv qatlamining miqdori kamayib boradi.



50-rasm. Erishning yuqori kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar (Anilin-suv sistemasi)

Bu paytda qatlamlarning konsentratsiyasi o'zgarasdan qoladi.

Shunday qilib anilinning qo'shilishi davom ettirilaversa suv qatlami butunlay yo'qoladi. Suvning anilindagi eritmasi qoladi. Shu ondan boshlab suyuqliklarning o'zaro cheksiz erishi kuzatiladi. (X_2 dan 1.0 gacha bo'lgan tarkiblar chegarasi)

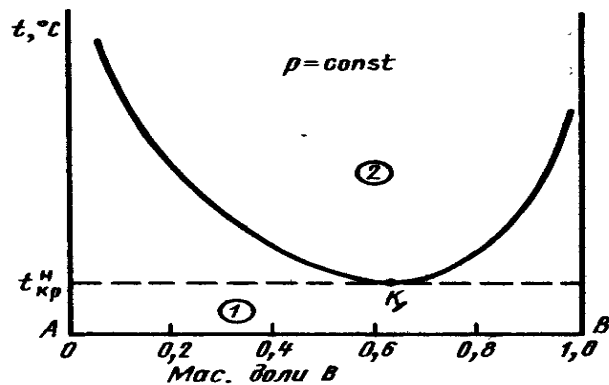
Shunday qilib t haroratda X_1 dan X_2 gacha bo'lgan tarkiblar intervalida sistemada doimiy tarkibga ega bo'lgan 2 ta to'yingan eritma mavjud bo'ladi. Harorat oshishi bilan suyuqliklarning o'zaro eruvchanligi ham oshadi va geterogen holat chegarasi kamayadi. (t haroratda bu chegara X_3 dan X_4 gacha belgilanadi.) t haroratdan sal yuqori haroratda komponentlarning o'zaro cheksiz eruvchanligi boshlanadi. Bunga erishning yuqori kritik harorati t_{kr}^* deyiladi. (K nuqta). Yangi fazalarning hosil bo'lishi yoki yo'qolishiga muvofiq keladigan haroratga geterogenlanish yoki gomogenlanish harorati deyiladi.

Demak, LKC egri chizig'i eritma tarkibining gomogenlanish (yoki geterogenlanish) haroratiga bog'liqligini ifodalaydi. LK shoxcha anilinning suvda eruvchanligini xarakterlaydi. KC qism esa suvning anilinda eruvchanligini bildiradi. LKC egri chizig'idagi istalgan nuqta to'yingan eritmalar tarkibini ifodalaydi. Chiziqdan yuqoridagi 1-maydon sistemaning gomogen holatini ifodalaydi. Chapda anilinning suvdagi to'yinmagan eritmasi, o'ngda suvning anilindagi to'yinmagan eritmasi. Bunday holatda sistemaning erkinlik darajasi ikkiga teng bo'ladi. ($C=2-1+1=2$). LKC chizig'idan pastki maydon sistemaning ikki fazali monovariantli holati ($C=2-2+1=1$) ni ifodalaydi. Maydondagi M nuqta sistemaning yalpi (umumiy) tarkibini bildiradi. Bunday holatda sistema muvozanatda turgan ikki fazadan iborat bo'ladi. Fazalar tarkibini M nuqtadan o'tkazilgan chiziqning izoterma bilan kesishgan nuqtalaridan topish mumkin. 1-nuqta anilinning suvdagi to'yingan eritmasi tarkibini ifodalaydi. ($X_B=0.1$).

2-nuqta suvning anilindagi to'yingan eritmasi tarkibi ($X_B=0.95$)ni ifodalaydi. Sistemaning yalpi tarkibi izotermik o'zgartirilsa (masalan, M nuqtaning N nuqtagacha siljishi) anilin qavatining massasi kamayadi.

Erishning pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar. (trietilamin-suv, dietilamin-suv).

Bunday tipdagi suyuqliklarda A va B komponentlarning o'zaro eruvchanligi harorat pasayishi bilan oshadi va erishning kritik nuqtasidan pastda o'zaro cheksiz erish boshlanadi (51-rasm).

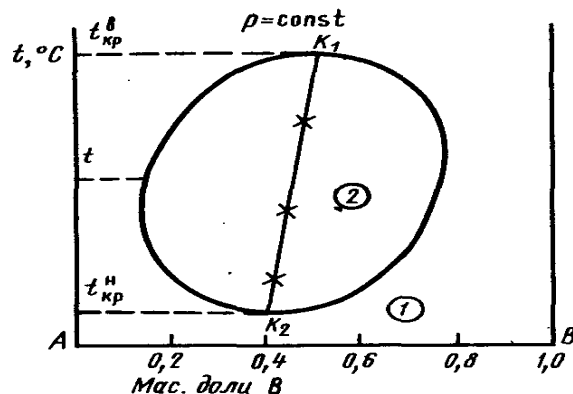


51-rasm. Erishning pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar. (trietilamin-suv sistemasi).

Maydonlar, chiziqlar, nuqtalar mohiyati va diagrammalarni o'qish tartibi yuqoridagidek bo'ladi.

Erishning yuqori va pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar. (suv-nikotin, glitserin-gvayakol).

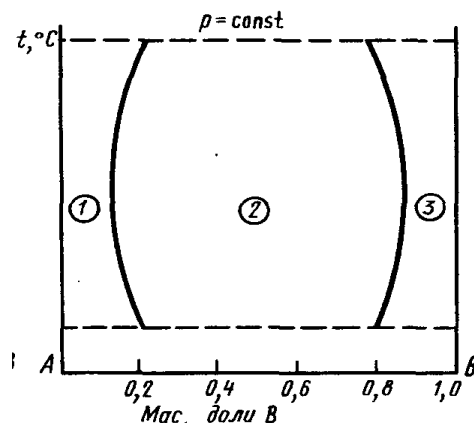
Bunday tipdagi suyuqliklarda t harorat (52-rasm) da o'zaro eruvchanlik eng past bo'ladi. So'ngra harorat oshirilganda ham pasaytirilganda ham eruvchanlik oshadi. Ular uchun erishning ikkita kritik nuqtasi bo'lishi xarakterli. T_{kr}^{yu} dan yuqorida va t_{kr}^p pastda komponentlarning o'zaro cheksiz eruvchanligi kuzatiladi.



52-rasm. Erishning yuqori va pastki kritik nuqtasiga ega bo'lgan suyuqliklar. (suv-nikotin sistemasi).

Erishning kritik nuqtasiga ega bo'lmagan suyuqliklar. (efir-suv)

Bunday tipdagi suyuqliklarga dietilefir bilan suv aralashmasi misol bo'ladi (53-rasm.). -3.8°C haroratda efirming suvdagi to'yingan eritmasi muzlaydi, 20°C haroratdan yuqorida efir bug'lanib ketadi. Shuning uchun kritik nuqtalarni aniqlashning aikoniyati bo'lmaydi.



53-rasm. Erishning kritik nuqtasiga ega bo'lmagan suyuqliklar.(efir-suv).

2. O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida uchinchi komponent. Taqsimlanish qonuni.

Agar o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlikdan iborat sistemaga uchinchi komponent kiritilsa, u suyuqliklarda muayyan nisbatda eriydi. Masalan, suv va xloroform qatlamlari bo'lgan idishga yod quyilsa, u suv va xloroformda dinamik muvozanat qaror topguncha eriydi. O'zgarmas bosim va haroratda uchinchi (i) komponentning har ikkala fazadagi kimyoviy potensialini tenglashuvi muvozanat qaror topishining sharti bo'lib hisoblanadi:

$$\mu_i' = \mu_i''$$

Buni kimyoviy potensial tenglamasiga qo'ysak;

Bu yerda va uchinchi komponentning birinchi va ikkinchi fazalardagi aktivliklari.

Standart kimyoviy potenciallar doimiy bo'lganligi uchun uchinchi komponentning fazalardagi aktivliklari nisbati ham doimiy bo'ladi.

Oxirgi tenglama taqsimlanish qonunining umumiy ifodasi bo'ladi.

O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlikda uchinchi komponentning muvozanatdagi aktivliklari nisbati o'zgarmas haroratda doimiy kattalik bo'lib, unga **taqsimlanishning termodinamik konstantasi deyiladi.**

Taqsimlanish konstantasi K haroratga muvozanatdagi sistemani hosil qiladigan barcha moddalar tabiatiga bog'liq bo'ladi. Ammo taqsimlanadigan modda konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi.

Taqsimlanish qonunini boshqa formulalar orqali ham ifodalash mumkin, masalan Bunda - uchinchi komponentning tegishli fazalardagi aktivlik koeffisientlari.

O'zgarmas haroratda uchinchi komponentning o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlikdagi konsentratsiyalari nisbatiga taqsimlanish koeffisienti deyiladi.

Taqsimlanishning termodinamik konstantasidan farqli o'laroq taqsimlanish koeffisienti (K_d) nafaqat harorat va moddalar tabiatiga, balki eritmaning ion kuchioga ham bog'liq. Suyultirilgan eritmalarda bo'ladi.

Taqsimlanish koeffisientini shartli ravishda taqsimlanadigan moddaning organik fazadagi konsentratsiyasining suv fazadagi konsentratsiyasiga nisbati orqali ifodalash qabul qilingan:

Takrorlash uchun savollar.

1. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalashning qanday usullarini bilasiz?
2. Parsial molyar kattaliklar haqida nimani bilasiz? Ularning ahamiyati qanday va qayerda ishlatiladi?
3. Vant- Goff qonunining mohiyati nimada?
4. Raul qonunining qanday ko'rinishlarini bilasiz?
5. Ideal, real va cheksiz suyultirilgan eritmalar ta'rif bering.
6. Eritmalarning qanday xossalari kolligativ xossalari deyiladi?
7. Ebulioskopik va krioskopik konstantalarning fizikaviy ma'nosini tushuntirib bering.
8. Molekulyar massani aniqlashning ebulioskopik, krioskopik va osmotik formulalarini yozing.
9. Qanday hollarda Raul qonunidan manfiy yoki musbat chekinishlar sodir bo'ladi.
10. Eritma muzlash haroratining pasayishidan turmushda qaysi maqsadlarda foydalaniladi?

V BOB. ELEKTROLIT ERITMALARINING XOSSALARI

5.1. Elektrolit eritmalari to'g'risida tushuncha

Tayanch iboralar: *elektrolit, elektroneytral, 1,1-valentli, 2,2-valentli, dissotsiyalanish darajasi, kuchli elektrolitlar, kuchsiz elektrolitlar.*

Erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashib ionlarga dissotsiyalanadigan va eritmaning elektr o'tkazuvchanligini ta'minlaydigan moddalarga elektrolitlar deyiladi.

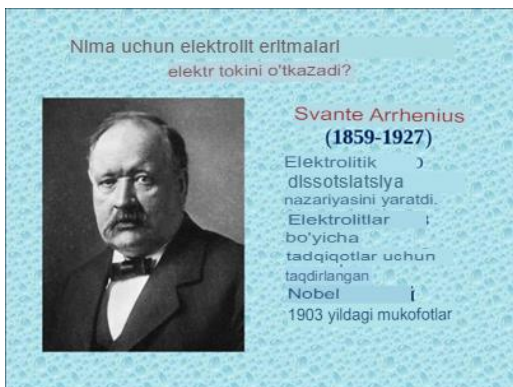
Har qaysi ishoradagi ionlar soni elektrolit formulasidagi stexiometrik koeffitsiyenlar bilan belgilanadi. Molekula elektroneytral bo'lganligi uchun musbat zaryadlar yig'indisi doimo manfiy zaryadlar yig'indisiga teng bo'ladi. Masalan, CaCl_2 molekulasida Ca^{2+} ioniga va ikkita xlor ioniga parchalanadi: $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Eritma esa elektroneytralligicha qoladi. Agar elektrolit dissotsilanganda bir zaryadli ionlar hosil bo'lsa, bunday elektrolit 1,1-valentli (NaCl , KCl va h.k.), agar ikki zaryadli ionlar hosil bo'lsa 2,2-valentli (ZnSO_4 , CuSO_4 va h.k.) deyiladi.

Elektrolitlar dissotsiyalanish darajasiga qarab shartli ravishda kuchli va kuchsizga bo'linadi. Ionlarga to'liq ajraladigan moddalar kuchli elektrolitlar hisoblanadi (NaCl , KCl , BaCl_2). Ionlarga qisman ajraladigan moddalar esa kuchsiz hisoblanadi (NH_4OH , CH_3COOH , HCOOH). Bular asosan kovalent bog'lanishli birikmalardir. Elektrolitning dissotsiyalanish darajasi erituvchi tabiatiga, haroratga va konsentratsiyaga bog'liq. Masalan, suvda kuchli hisoblangan elektrolitlar organik erituvchilarda qisman dissotsiyalanadi.

5.2. Kuchsiz elektrolitlar

S. Arrenius nazariyasi. Kuchsiz elektrolitlar eritmalaridagi muvozonat

Tayanch iboralar: *elektrolitlar, dissotsilanish, neytrallanish, kation, anion, massalar ta'siri qonunini, dissotsilanish konstantasi, dissotsilanish darajasi, suyultirish qonuni, solvatlanish, kislota, asos, protogen, protofil, amfiprot, liat, lioniy.*



S.Arreniusning (1883)

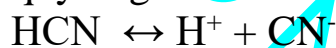
elektrolitik dissotsilanish nazariyasi eritmalarining birinchi ilmiy asoslangan nazariyasi bo'lib hisoblanadi. Ushbu nazariyaga ko'ra, moddalarning eritmada ionlarga parchalanishi elektrolitik dissotsiyanish deb ataladi.

Arrhenius bo'yicha, tarkibida vodorod saqlagan hamda vodorod ioni va anionga dissotsiyanadigan moddalar kislotalar, tarkibida gidroksil guruhi saqlagan hamda gidroksil anioni va kationga dissotsiyanadigan moddalar asoslar deyiladi.

H^+ va OH^- ionlarining birikib suv molekulalarini hosil qilish reaksiyasiga neytrallanish jarayoni deyiladi.

Kation va anion hosil qilib dissotsiyanadigan moddalarga tuzlar deyiladi.

Tuzlarning umumiy xususiyati shundan iboratki, ular suvda to'liq dissotsiyanadilar. Ulardan farqli o'laroq, kislota va asoslar to'liq dissotsiyanmaydilar. Ularning dissotsiyanishi natijasida doimiy sharoitda ionlar va molekulalar konsentratsiyalarining vaqt o'tishi bilan o'zgaraydigan muvozonati o'rnatiladi. Masalan, suv – sianid kislota sistemasida quyidagicha muvozonat qaror topadi:

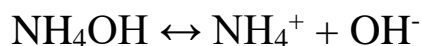


Vaqt birligi ichida parchalangan molekulalar soni H^+ va CN^- ionlarining birikishidan hosil bo'lgan molekulalar soniga teng bo'ladi. Dissotsilanish reaksiyalari uchun massalar ta'siri qonunini qo'llash mumkin. Dissotsilanish reaksiyasining muvozonat konstantasiga dissotsilanish konstantasi deyiladi. Masalan,

$$K_{HCN} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

bunda $[H^+]$ va $[CN^-]$ tegishli ionlarning muvozonatdagi konsentratsiyalari, mol/l; $[HCN]$ – kislota molekulalarining dissotsilanmagan konsentratsiyalari, mol/l.

Shunga o'xshash ravishda $H_2O - NH_4OH$ sistemasida ham muvozonat qaror topadi



$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Yuqoridagi tenglamalar bilan ifodalanadigan dissotsilanish konstantalariga *klassik* (yoki konsentratsion) konstantalar deyiladi va konsentratsion konstantadan farqli ravishda (u K_a bilan belgilanadi) K_c bilan belgilanadi. Umumiy ko`rinishda HA kislota va BOH asos uchun (1,1 valentli elektrolitlar) formulalar quyidagicha ko`rinishda bo`ladi

$$K_{cHA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_{cBOH} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

Bu tenglamalarda $[H^+] = [A^-]$ va $[B^+] = [OH^-]$ bo`ladi, chunki bir mol kislota yoki asosdan teng sondagi musbat va manfiy ionlar hosil bo`ladi. Dissotsilanmagan molekullarning muvozonatdagi konsentratsiyalari tegishli qayidagiga teng bo`ladi: $[HA] = C_{HA} - [H^+]$, $[BOH] = C_{BOH} - [OH^-]$, bunda $[H^+]$ va $[OH^-]$ dissotsilangan molekullar konsentratsiyasi, mol/l; C_{HA} va C_{BOH} – kislota va asosning dastlabki konsentratsiyalari, mol/l. $[H^+] < C_{HA}$ va $[OH^-] < C_{BOH}$ bo`lgani uchun $K_{cHA} = [H^+]^2 / C_{HA}$, $K_{cBOH} = [OH^-]^2 / C_{BOH}$ bo`ladi, bundan

$$[H^+] = \sqrt{K_{cHA} C_{HA}} \quad \left(pH = \frac{1}{2} pK_{cHA} - \frac{1}{2} \lg c_{HA} \right)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{cBOH} C_{BOH}} \quad \left(pOH = \frac{1}{2} pK_{cBOH} - \frac{1}{2} \lg c_{BOH} \right)$$

Kuchsiz elektrolit dissotsiatsiyasi muvozonat holatining miqdoriy xarakteristikasini dissotsilanish darajasidan (α) foydalanib aniqlash mumkin. Dissotsilanish darajasi eritmada elektrolit molekullarining qancha qismi ionlarga ajralganligini ko`rsatadi:

$$\alpha = \frac{\text{ionlarga ajralgan molekullar soni}}{\text{erigan molekullarning umumiy soni}}$$

Elektrolitik dissotsilanish darajasi (α) deb ionlarga ajralgan molekullar sonining dastlabki molekullar soniga bo`lgan nisbatiga aytiladi.

Umumiy ko`rinishda

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} \quad \text{yoki} \quad \alpha = \frac{[OH^-]}{C_{BOH}} \quad \text{bo`ladi.}$$

Agar (7.3.) tenglamasiga $[H^+] = [A^-] = C\alpha$ ni va dissotsiyalanmagan molekullarni $C - C\alpha = c(1-\alpha)$ ni qo'yadigan bo'lsak, u holda Ostvaldning suyultirish qonuni deb nomlangan quyidagi tenglama olinadi:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_{HA}} \quad \text{Ba} \quad \alpha = \frac{[OH^-]}{c_{BOH}}$$

α ning uncha katta bo'lmagan qiymatlarida $1 - \alpha = 1$ deb olinishi mumkin va dissotsilanish darajasi quyidagicha bo'ladi:

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Ko'rinib turibiki, dissotsilanish darajasi elektrolit konsentratsiyasining kvadrat ildiziga tekkari proporsional ravishda oshib boradi. Masalan, konsentratsiya 100 marta kamaytirilganda dissotsilanish darajasi 10 marta oshadi.

Elektrolitning dissotsilanish darajasi nafaqat konsentratsiyaga, balki elektrolit va erituvchi tabiatiga hamda haroratga ham bog'liq bo'ladi.

Arreniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi kuchsiz elektrolitlar nazariyasining rivojlanishi uchun juda muhim ahamiyat kasb etdi. XX asr boshlarida unga asoslanib eritmalarning kolligativ xossalari bo'yicha ko'p conli ma'lumotlar tushuntirildi. Ostvaldning suyultirish qonunidan foydalanib suvli eritmalarda elektrolitlarning dissotsilanish darajasi keng o'rganildi. Ammo, keyinchalik S.Arrenius nazariyasining muayyan kamchiliklari ko'rinib qoldi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Qanday moddalarga elektrolitlar deyiladi?
2. 1.1.-valentli elektrolit deganda nimani tushunasiz?
3. Elektrolitlar necha guruhga bo'linadi?
4. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi kim tomonidan yaratilgan.
5. Dissotsilanish konstantasi va dissotsilanish darajasi haqida ma'lumot bering.
6. Dissotsilanish darajasi qaysi omillarga bog'liq?
7. Konsentratsiya 100 marta kamaytirilganda dissotsilanish darajasi necha marta oshadi?
8. Nima uchun Arrenius nazariyasini kuchli elektrolitlar uchun tadbiq etib bo'lmaydi?

9. Dissotsilanish konstantasi va dissotsilanish darajasini o'zaro bog'laydigan tenglamani tushuntiring.
10. S.Arrenius nazariyasining kamchiliklarini sanab o'ting.

5.3. S. Arreniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi kamchiliklari

Arrenius nazariyasining eng jiddiy kamchiligi shundan iboratki, u elektrolitlarning ionlarga dissotsilanish sababini tushuntirmaydi. Dissotsiatsiyada erituvchining roli Arrenius tomonidan inobatga olinmaydi.

Kislota va asoslarga berilgan ta'rif ham juda aniq emasligi ko'rinib qoldi. Amaliyotdan ma'lumki, ko'pchilik organik birikmalar dissotsilanganda vodorod ionlarini ajratmasada, kislota xossalarini namoyon qiladi. Shuningdek, ko'pgina moddalar (amidopirin, antipirin, geksametilentetramin, trimetilamin) tarkibida gidroksil guruhlari bo'lmasada, ular tipik asos ekanligi ham ma'lum.

Arrenius nazariyasi ionlarning erituvchi bilan o'zaro ta'sirini nazarda tutmaganligi uchun u vodorod ioninig solvatlangan holatda mavjud bo'lishini bashorat qila olmadi. Keyinchalik aniqlandiki, vodorod atomida zaryad zichligining katta ekanligi tufayli H^+ ionida kuchli aktivlik namoyon bo'ladi. Shuning uchun u erituvchi tomonidan solvatlanadi. Suvda u gidroksoniy H_3O^+ ioni ko'rinishida, etil spirtida esa etoksoniy $C_2H_5OH_2^+$ ioni ko'rinishida bo'ladi.

Ko'pchilik moddalarning suvda neytral bo'lishi bilan birga ularning muz sirka kislotasida kuchli asos, suyuq ammiakda esa kislota xossalarni namoyon qilishini ham Arrenius nazariyasiga asoslanib tushuntirib bo'lmaydi. Keltirilgan dalillar shundan dalolat beradiki, ionlar erituvchida shunchaki mexanik tarqalgan emas, balki erituvchi va erigan modda orasida o'zaro ta'sir mavjud va

Brensted-Louri Nazariyasi (1923)



J. N. Brønsted

Kislota - protonni berishga qodir bo'lgan neytral molekula (yoki ion),
ya'ni
proton donori.



T. M. Lowry

Asos - protonni biriktirishga qodir bo'lgan neytral molekula (yoki ion),
ya'ni
proton qabul qiluvchisi.

$$AH + :B = A + BH^+$$

kislota
asosiy
konjugat asosi
konjugat kislota

bunda erituvchining tabiati befarq emas.

Arrenius nazariyasining kamchiliklaridan yana biri shundan iboratki, uning yordamida kuchli elektrolitlarning xossalarini tushuntirib bo'lmaydi.

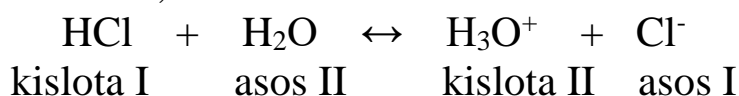
Takrorlash uchun savollar.

1. S.Arrenius nazariyasining kamchiliklarini sanab o'ring.
2. Nima uchun Arrenius nazariyasini kuchli elektrolitlar uchun tadbiq etib bo'lmaydi?
3. Vodород ionlari eritmada qanday ko'rinishda bo'ladi?
4. Eritma hosil bo'lishida erituvchining roli nimada?
5. Solvatlanish deganda nima nazarda tutiladi?
6. Arrenius tomonidan kislota va asoslarga berilgan ta'rif to'g'rimi?
7. Vodород ionlari etanolda qanday ko'rinishda bo'ladi?
8. Dissotsilanish darajasi qaysi omillarga bog'liq?
9. Konsentratsiya 50 marta kamaytirilganda dissotsilanish darajasi necha marta oshadi?
10. Dissotsilanish konstantasi va dissotsilanish darajasini o'zaro bog'laydigan tenglamani tushuntiring.

5.4. Brensted - Lourining kislota va asoslar proton nazariyasi

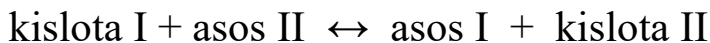
Arrenius nazariyasi erituvchining rolini, uning erigan modda bilan o'zaro ta'sirini inobatga olmaganligi uchun u elektr o'tkazuvchanlikka doir, elektrolitlar dissotsilanish darajasining konsentratsiyaga bog'liqligiga doir eksperimental ma'lumotlarni ham tushuntirib bera olmadi. Shu sababli XX asrning birinchi yarmida ko'plab nazariyalar taklif etildi. Ular orasidan Brensted – Lourining p r o t o n n a z a r i y a s i (1923) ko'proq tan olindi.

Mazkur nazariyaga ko'ra proton bera oladigan moddalar kislotalar, proton biriktira oladigan moddalar asoslar deyiladi. Proton yo'qotgan kislota protonning potensial akseptori bo'lgan asosga aylanadi. Bunday asosni dastlabki kislota bilan o'zaro bog'lanishdagi asos deyiladi. Masalan,



reaksiyada Cl^- ioni HCl kislotasi bilan tutashgan asos bo'lsa, H_3O^+ ioni H_2O asos bilan tutashgan kislota hisoblanadi. Shuni qayd

etish muhimki, qandaydir moddaning kislota xossasi proton akseptori mavjud bo'lganda, asos xossasi esa proton donori mavjud bo'lgan taqdirdagina namoyon bo'ladi. Neytrallanish reaksiyasini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin:

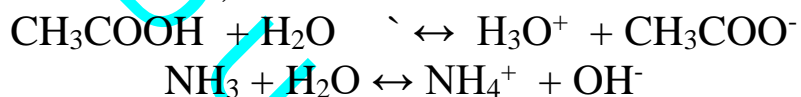


Bu jarayon kuchsizroq kislota va kuchsizroq asos hosil bo'ladigan yo'nalishda o'z - o'zidan boradi. Agar erituvchi (HS) proton donori vazifasini bajarsa, u holda kislota (HA) va asos (B)ning dissotsilanish reaksiyasini umumiy ko'rinishda quyidagicha ifodalash mumkin:



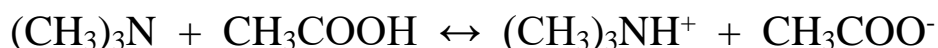
Ko'rinib turibiki, anionlar, kationlar va elektroneytral molekular kislota va asos bo'lishi mumkin.

Suvda kislota ham, asos ham bir xilda dissotsilanishi mumkin:



Birinchi reaksiyada suv asos rolini, ikkinchi reaksiyada esa kislota rolini bajaradi. Ham kislota ham asos xossalari ega bo'lgan erituvchilarga *amfiprot* erituvchilar deyiladi.

Erigan kislota yoki asosning erituvchi bilan o'zaro ta'sir darajasi erituvchining proton berish yoki olish qobiliyatiga bog'liq. Masalan, HClO₄, HCl, HBr singari kislotalar suvli eritmalarda juda kuchli hisoblansa, protonlarning kuchsiz akseptori bo'lgan muz sirka kislota erituvchi sifatida olinsa, faqat perxlorat kislota kuchli bo'ladi xolos. HCl, HBr kislotalari muz sirka kislotasida juda kuchsiz bo'ladi. Proton qabul qilib olishdan ko'ra proton chiqarish xususiyati kuchliroq erituvchilarga *protogen* erituvchilar deyiladi. Bunday erituvchilarda kislotalarning dissotsilanishi qiyinlashadi, asoslarning dissotsilanishi esa osonlashadi:



Kislotalarning dissotsiatsiyasi uning protoniga erituvchining moyilligidan vujudga keladi. Bu moyillik qanchalik katta bo'lsa, kislota ning dissotsilanishi shuncha oson bo'ladi. Protonga moyillik ustunlik qiladigan erituvchilarga *protofil* erituvchilar deyiladi. Protofil erituvchida (masalan suyuq ammiakda) kuchsiz hisoblangan NCN kislota ham kuchli bo'ladi.



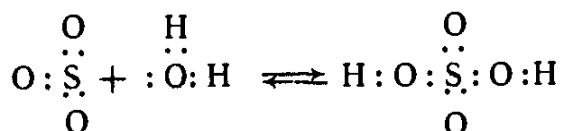
Kislotalarning dissostilanishidan lioniy ionlari (H_3O^+ , NH_4^+ , umumiy ko`rinishda SH_2^+) hosil bo`ladi. Asoslarning dissostilanishidan liat ionlari (OH^- , CH_3COO^- , umumiy ko`rinishda S^-) hosil bo`ladi. Lioniy va liat ionlari ayni erituvchida eng kuchli kislotalar hisoblanadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Nima uchun S.Arrenius nazariyasi elektr o`tkazuvchanlikka doir, elektrolitlar dissostilanish darajasining konsentratsiyaga bog`liqligiga doir eksperimental ma`lumotlarni ham tushuntirib bera olmadi?
2. Brensted-Louri nazariyasi qachon yaratildi?
3. Brensted-Louri nazariyasining yaratilishiga nima sabab bo`ldi?
4. Protonlar donori kislotalar yoki asoslar?
5. Qanday erituvchilarga protofil erituvchilar deyiladi?
6. Qanday erituvchilarga protofil erituvchilar deyiladi?
7. Protogen erituvchilarga misollar keltiring.
8. Eng yaxshi amfiprot erituvchi qaysi?
9. Lioniy va liat ionlari haqida ma`lumot bering.
10. Brensted-Louri nazariyasining mohiyatini tushuntiring.

5.5. Kuchsiz elektrolitlar dissotsiatsiyasining hozirgi zamon nazariyalari (G. Lyuis va N.A.Izmaylov)

Kislota va asoslarning tabiati va ularning dissostilanishi to`g`risida umumiy fikrni G.Lyuis ilgari surdi. U elektronlar juftining akseptorlarini kislotalar, elektronlar juftining donorlarini asoslar deb nomladi. Uning konsepsiyasi Brensted – Louri nazariyasidan ancha ilgarilab ketdi va moddalarning kislota – asos xossalari proton bor – yo`qligi bilan bog`lamaydi. Lyuis bo`yicha kislota (SO_3) va asos (H_2O) ning o`zaro ta`sirlashuvidan H_2SO_4 ning hosil bo`lishi quyidagicha boradi:



Kislota asos

reaksiya mahsuloti

Lyuis nazariyasi Brensted nazariyasini inkor etmaydi. U kislota – asosli ta`sirlashuv doirasiga ko`proq sondagi birikmalarni qo`shadi

hamda organik reaksiyalarning mexanizmini tushuntirishda juda qulay hisoblanadi.

Brensted – louri nazariyasi N.A.Izmaylov (1950) va uning shogirdlari (V.V.Aleksandrov, V.D.Bezugliy) tomonidan rivojlantirildi.

5.6. Dissotsiatsiyaning termodinamik konstantasi. Aktivlik va aktivlik koeffitsienti. Eritmaning ion kuchi.

Tayanch iboralar: *konstanta, ion kuchi, aktivlik, aktivlikning koeffitsienti, real eritma, ideal eritma.*

Elektrolitning dissotsiyanish tenglamalaridagi ifodalanuvchi dissotsiatsiyanish konstantasining kattaligi konsentratsiya o`zgarishi bilan o`zgarmaydi. Masalan, kislota konsentratsiyasining kamayishi ionlar konsentratsiyasining kamayishiga olib keladi. Natijada konstanta o`zgarmay qoladi. Ammo, elektrolit konsentratsiyasining sezilarli darajada oshishi ($C > 0,2$ mol/l) eritmada ionlar konsentratsiyasining oshishiga, ularning o`zaro va erituvchi bilan ta`sirlashuvi oshadi, qaysikim bu holat dissotsiatsiya konstantasining muayyan darajada o`zgarishiga olib keladi.

Konsentratsiya (ion kuchi) o`zgarishi bilan dissotsiyanish konstantasining biroz darajada o`zgarishini miqdoriy inobatga olish uchun aktivlik deb nomlanuvchi konsentratsion parameterdan foydalaniladi. Aktivlik – bu termodinamik tenglamalarida konsentratsiya o`rniga qo`yiladigan kattalik bo`lib hisoblanadi:

$$a_B = C_B \gamma_B$$

bunda a_B – B modda aktivligi, mol/l; C_B – B modda konsentratsiyasi, mol/l; γ_B – aktivlikning molyar koeffitsienti (o`lchovsiz kattalik).

Agar konsentratsiya molyallikda ifodalansa, aktivlik koeffitsienti γ_B bilan belgilanadi va molyal aktivlik koeffitsiyenti deyiladi.

Aktivlik koeffitsiyenti (va demak aktivlik ham) konsentratsiya o`zgarishi bilan quyidagicha o`zgaradi. Dissotsiatsiya konstantasini ifodalashda c o`rniga a qo`yilishi konstanta son qiymatining konsentratsiyaga daxlsizligiga olib keladi.

Masalan, (7.3) tenglama quyidagi ko`rinishga ega bo`ladi:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [A^-] \gamma_{A^-}}{[HA] \gamma_{HA}},$$

Bunda K_a – dissotsilanishning termodinamik konstantasi. U ion kuchining barcha qiymatlarida doimiy bo`ladi.

Suyultirilgan eritmalarda aktivlik koeffitsiyentlari birga teng bo`ladi, aktivlik va molyar konsentratsiya bir xil bo`lib qoladi. Ko`rinib turibiki, aktivlik koeffitsiyenti real eritma xossalarining ideal eritma (cheksiz suyultirilgan) xossalaridan og`ish o`lchovi bo`lib hisoblanadi. Aktivlik koeffitsiyenti amalda elektrolit tabiatiga deyarli bog`liq bo`lmaydi, u faqat eritmaning ion kuchi bilan belgilanadi (9-jadval).

9-jadval.

Turlicha zaryadlangan ionlarning suvli muhitdagi aktivlik koeffitsiyentlarining taqribiy qiymatlari

Eritmaning ion kuchi, I	Aktivlik koeffitsiyenti		
	bir zaryadli ionlar	ikki zaryadli ionlar	uch zaryadli ionlar
0	1,00	1,00	1,00
0,001	0,97	0,87	0,73
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,1	0,76	0,33	0,08

Lyuiss – Rendal nazariyasiga ko`ra istalgan ionning aktivlik koeffitsiyenti bir xil ion kuchiga ega bo`lgan barcha suyultirilgan eritmalarda bir xil bo`ladi.

Eritmaning ion kuchi – bu elektrolit eritmasidagi ionlarning elektrostatik o`zaro ta`sir kuchini xarakterlaydigan kattalik bo`lib hisoblanadi. U elektrolit tabiatiga bog`liq bo`lmay, faqat ionlar konsentratsiyasi va zaryadi bilan belgilanadi va barcha ionlar konsentratsiyasi bilan ular zaryadi kvadrati ko`paytmasining yarim summasiga teng bo`ladi:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots),$$

bunda c_1, c_2, c_3 – eritmadagi turli ionlarning molyar konsentratsiyalari;

z_1, z_2, z_3 – tegishli ionlarning zaryadlari.

Ion kuchini hisoblashda ularning haqiqiy konsentratsiyasidan foydalanish lozim. Kuchsiz elektrolitlar boʻlgan taqdirda bu qiymat uning konsentratsiyasini dissotsilanish darajasiga koʻpaytirish yoʻli bilan olinadi. Dissotsilanmagan molekulalarning ion kuchi nolga teng deb olinadi.

Misol. Konsentratsiyasi 0,01 mol/l boʻlgan sirka kislotasining ion kuchi va aktivligini hisoblang. Uning dissotsilanish konstantasi $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l ga teng.

Yechish. Kislotaning dissotsilanish darajasini hisoblaymiz:

$$\alpha = \sqrt{K_{c_{HA}} / c_{HA}} = 10^{-6} / 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2}$$

(7.13) ga asosan,

$$I = \frac{1}{2} (c_{HA} \alpha z_{H^+}^2 + c_{HA} \alpha z_{A^-}^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 0,01 \cdot 1^2) = 1 \cdot 10^{-4}$$

--jadvaldan aktivlik koeffitsiyenti 0,97 ekanligini aniqlagan holda eritmadagi sirka kislotasining aktivligini aniqlaymiz:

$$a = c \gamma = 0,01 \cdot 0,97 = 0,0097 \text{ mol/l}$$

Kuchli elektrolitlar eritmaları uchun aktivlik va aktivlik koeffitsiyentlarini hisoblash keying boblarda keltiriladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Termodinamik tenglamalarida konsentratsiya oʻrniga qoʻyiladigan kattalik nima deb ataladi?
2. Molyal aktivlik koeffitsiyenti nima?
3. Aktivlik va aktivlik koeffitsiyeni haqida toʻliq maʼlumot bering.
4. Lyuis – Rendal nazariyasining mohiyatini tushuntiring.
5. Ion kuchi nima?
6. Ion kuchini hisoblashda nimadan foydalanish lozim?
7. Kuchsiz elektrolitlarning ion kuchi qanday hisoblanadi?
8. Dissotsilanmagan molekulalarning ion kuchi nechaga teng deb olinadi?
9. Konsentratsiyasi 0,05 mol/l boʻlgan chumoli kislotasining ion kuchi va aktivligini hisoblang. Uning dissotsilanish konstantasi $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l ga teng.

5.7. Kuchli elektrolitlar. Kuchli elektrolitlar xossalarning o`ziga xosligi

Tayanch iboralar: kuchli elektrolit, dissotsilanish, yorug`likning yutilish intensivligi, konsentratsiya, effektiv (aktiv) konsentratsiya, umumiy (analitik) konsentratsiya, neytrallanish issiqligi.

Oldingi boblarda aytib o`tilganidek, kuchli elektrolitlarning xossalarni tushuntirishda Arrenius nazariyasini tadbiq etib bo`lmaydi. Bunga sabab, yuqoridagi tenglamalar bo`yicha hisoblangan dissotsilanish konstantasi konsentratsiyaga bog`liq bo`lmasligi kerak. Amalda esa u konsentratsiya 0,001 dan 0,1 mol/l gacha oshirilganda 1,1-valentli elektrolitlar uchun 10 marta, 1,2 – valentli elektrolitlar uchun 100 marta, 3,1 – valentli elektrolitlar uchun 50 000 marta oshadi.

1906 yilda E. Sazerlend, so`ngra A.Ganch kuchli elektrolitlar xossalardagi bunday o`zgarish ularning to`liq dissotsilanishi bilan bog`liq degan fikrni bayon qildilar. Hozirgi kunda ushbu nuqtai – nazar barcha tomonidan e`tirof etilgan.

Kuchli elektrolitlarning to`liq dissotsilanishini isbotlovchi dalillarga quyidagilarni keltirish mumkin.

1. Ko`pchilik elektrolitlarning kristallari ionlardan tashkil topgan. Shuning uchun bunday moddalarning erish jarayonida ionlarning birlashib molekula hosil qilish ehtimolligi juda kam.

2. Rangli eritma orqali yorug`lik nurlari o`tkazilganda yorug`likning yutilish intensivligi konsentratsiyaga proporsional bo`ladi. Arrenius nazariyasiga ko`ra dissotsilanish darajasining oshishi bilan ionlar konsentratsiyasi ham oshadi. U holda eritma suyultirilishi bilan yutilish intensivligi ham oshib borishi kerak. Ammo, yutilish intensivligi kuchli elektrolit konsentratsiyasining katta intervalida o`zgarmasligi aniqlangan. Ya`ni, eritma suyultirilishi bilan ionlar miqdori oshmaydi.

3. HCl, HClO₄ va boshqa kuchli kislotalarni NaOH, KOH va boshqa kuchli asoslar bilan neytrallaganda kislota va asoslarning tabiatiga bog`liq bo`lmagan holda bir xil miqdorda issiqlik ajralib chiqadi. Bu holat elektrolitlarning to`liq dissotsilanishini hamda ayni bir xil reaksiya



Kuchli elektrolitlarning to'liq dissotsilanishi to'g'risida inkor etib bo'lmaydigan dalillar bo'lsada, ko'p hollarda ularning effektiv (aktiv) konsentratsiyasi umumiy (analitik) konsentratsiyadan past ekanligi kuzatiladi. Bu holatni tushuntirib berish uchun kuchli elektrolitlar xossalarini o'rganishda yangi nazariy yondashuvga ehtiyoj paydo bo'ldi. Bunday yondashuv Debay va Xyukkellar tomonidan taklif etildi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Nima uchun kuchli elektrolitlarning xossalarini tushuntirishda Arrenius nazariyasini tadbiiq etib bo'lmaydi?
2. Konsentratsiya 0,001 dan 0,1 mol/l gacha oshirilganda 3,1 – valentli elektrolitlar uchun dissotsilanish konstantasi qanday o'zgaradi?
3. E. Sazerlend va A. Ganch kuchli elektrolitlar xossalaridagi qanday o'zgarishni ularning to'liq dissotsilanishi bilan bog'liq degan fikrni bayon qildilar.
4. Elektrolitlarning erish jarayonida ionlarning birlashib molekula hosil qilish ehtimolligi qanday bo'ladi?
5. Rangli eritma orqali yorug'lik nurlari o'tkazilganda yorug'likning yutilish intensivligi konsentratsiyaga qanday bog'liq bo'ladi?
6. Kuchli kislotalarni kuchli asoslar bilan neytrallaganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdori farq qiladimi?
7. Aktiv konsentratsiya bilan analitik konsentratsiya orasidagi farqni ko'rsating.
8. Debay va Xyukkellar tomonidan qanday nazaariya taklif etildi?

5.8. Debay va Xyukkelning kuchli elektrolitlar elektrostatik nazariyasining asosiy tushunchalari. Aktivlik koeffitsientlarini hisoblash

Tayanch iboralar: *Ionlar konsentratsiyasi, ionlar atmosferasi, markaziy ion, ion atmosferasining qalinligi, aktivlik koeffitsienti, dielektrik o'tkazuvchanlik, konsentratsion chegara.*

Ionlarning konsentratsiyasi kuchli elektrolitlar eritmalarida kuchsiz elektrolitlardagiga nisbatan katta bo'lganligi tufayli ionlar orasida elektrostatik o'zaro ta'sir muhim ahamiyat kasb etadi. Debay va Xyukkelning kuchli elektrolitlar nazariyasi ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari eritmalarning turli xossalariga qanday ta'sir etishini

ifodalashni maqsad qilib olgan edi. Shuningdek, bu nazariya elektrolitning aktiv konsentratsiyasi umumiy analitik konsentratsiyadan nima sababdan pastligini ham izohlashi lozim.

Har qaysi ion atrofida ionlar atmosferasining mavjudligi g`oyasi nazariyaning poydevorini tashkil etadi. Ion atmosferasining hosil bo`lishi shu bilan tushuntiriladiki, bir xil zaryadli ionlar o`zaro itarilsa, har xil zaryadli ionlar o`zaro tortiladi. Shuning uchun har bir ion qarama – qarshi zaryadli ionlar bilan o`rab olinadi. Ion atmosferasida ham musbat, ham manfiy ionlar mavjud, ammo, har bir musbat ion atrofida ortiqcha manfiy ionlar, har bir manfiy ion atrofida esa ortiqcha musbat ionlar bo`ladi. Ion atmosferasining zichligi markaziy ion yaqinida maksimal bo`lib, undan uzoqlashgan sari kamayib boradi. Ion atmosferasining chegarasi deb hisoblash mumkin bo`lgan muayyan masofada har ikkala ishoradagi ionlar miqdori teng bo`ladi. Debay va Xyukkel ion atmosferasining o`lchami va zichligini elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari bilan bog`lashdi. Jumladan, uzunlik birligi bilan ifodalanadigan ion atmosferasining qalinligi ($1/\chi$) aktivlik koeffitsienti tenglamasi tarkibiga kiradi:

$$\lg v_{\pm} = -[z_K z_A] \frac{e^2}{2\epsilon kT} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A I}{\epsilon kT \cdot 1000}}$$

bunda e – elektron zaryadi; ϵ – erituvchining dielektrik doimiyligi; N_A – Avogadro soni; k – Boltsman doimiysi; z_A va z_K – kation va anion zaryadlari; I – eritmaning ion kuchi.

Ion atmosferasining qalinligi ionlar konsentratsiyasi va zaryadi ortishi bilan kamayadi. Harorat oshishi bilan ion atmosferasining qalinligi ham oshadi, ammo, bunda dielektrik o`tkazuvchanlik kamayadi, qaysikim, qarama – qarshi effect beradi. Ko`rinib turibiki, aktivlik koeffitsiyenti qanday omillar (harorat, dielektrik doimiylilik, ionlar zaryadi, eritma ion kuchi) ga bog`liq bo`sa, ion atmosferasining qalinligi ham xuddi shu omillarga bog`liq. Debay - Xyukkel nazariyasi ionning aktivlik koeffitsiyenti uchun quyidagi ifodani taklif etadi:

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon kT \cdot 1000}{8\pi e^2 N_A I}}$$

Bu ifoda Debayning chegaraviy qonuni nomi bilan ma`lum. Koeffitsiyen

$$\lg v_{\pm} = -A z_K z_A I^{1/2}$$

Debaying chegaraviy qonuni koeffitsiyenti yoki chegaraviy koeffitsiyent deyiladi. ρ_0 - erituvchi zichligi. 1,1 – valentli elektrolitlar (NaCl, KCl va h.k.) uchun ion kuchi $I=m$ bo'ladi. ϵ (H_2O)=78,5 ekanligini inobatga olsak, $A=0,508$ kelib chiqadi. Bundan

$$A = \frac{1}{2,303} \sqrt{\frac{2\pi N_A \rho^0}{1000} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2}} = \frac{1,8245 \cdot 10^6 \rho^{0/2}}{(\epsilon T)^{3/2}}$$

Kuchli elektrolit eritmasida aktivlik koeffitsiyenti xuddi kuchsiz elektrolitlardagidek real eritma xossalarining standart holatda bo'lgan ideal eritma xossalaridan og'ish chegarasini ko'rsatadi. Kuchli elektrolitlar eritmalarining standart holati deganda elektrolit to'liq dissotsilangan va ionlar orasida hech qanday ta'sir bo'lmagan holat tushuniladi.

Debaying qonuni I_{\pm} ning I ga chiziqli bog'liqligini aniqlaydi, ammo, chiziqli bog'liqlik konsentratsiyaning juda ham tor doirasida (juda suyultirilgan eritmalar) kuzatiladi. Bu qonun ion kuchi $<0,05$ mol/l bo'lgan eritmalar uchun qo'llaniladi. Dielektrik doimiyligi kichik bo'lgan suvsiz eritmalarda konsentratsion chegara bundan ham past.

Debaying qonunining qo'llanilishi chegaralangan bo'lsada, u nazariy jihatdan katta ahamiyatga ega. U $I_{\pm} \gamma_{\pm} = f(I^{1/2})$ ekperimental bog'liqlikni asoslab berdi. Bu qonundan aktivlik koeffitsiyentini topish mumkin. Shuningdek, aktivlik koeffitsiyentlarini eritmaning ion kuchidan ham topish mumkin. Aktivlik koeffitsiyentini bilgan holda eritmaning boshqa xossalarini, jumladan aktivlikni aniqlash mumkin.

Takrorlash uchun savollar.

1. Kuchli elektrolitlar eritmalarida ionlar orasida elektrostatik o'zaro ta'sir qanday ahamiyat kasb etadi?
2. Debaying va Xyukkelning kuchli elektrolitlar nazariyasi nimani maqsad qilib olgan edi?
3. Ionlar atmosferasi deganda nimani tushunish kerak?
4. Ionlar atmosferasi qanday paydo bo'ladi?
5. Debaying va Xyukkel ion atmosferasining o'lchami va zichligini nima bilan bog'lashdi?
6. Ion atmosferasining qalinligi ionlar konsentratsiyasi va zaryadi ortishi bilan qanday o'zgaradi?

7. Ion atmosferasining qalinligiga haroratning ta'siri qanday bo'ladi?
8. Debay - Xyukkel nazariyasi ionning aktivlik koeffitsiyenti uchun qaysi ifodani taklif etadi?
9. Kuchli elektrolitlar eritmalarining standart holati deganda nimani tushunasiz?
10. Qaysi ifoda Debayning chegaraviy qonuni nomi bilan ma'lum?

5.9. Ionlar assotsiatsiyasi nazariyasi

Tayanch iboralar: *anomal elektr o'tkazuvchanlik, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, ionlarning assotsiatlari, ion juftligi, assotsilanish konstantasi.*

Debay va Xyukkel nazariyasi kuchli elektrolitlar eritmalarining ko'pgina xossalarni tushuntirib berdi. Ammo, uning yurdamida anomal elektr o'tkazuvchanlikni tushuntirib bo'lmaydi. Anomal elektr o'tkazuvchanlikni birinchi marta 1870 yilda I.A.Kablukov amil spirti eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'rganish jarayonida kuzatdi. Odatda konsentrlangan eritmalarining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi elektrolit qo'shilganda pasayadi. I.A.Kablukov HCl konsentratsiyasi osha borgan sayin solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ham oshib borishini kuzatdi. Elektr o'tkazuvchanlikning bunga o'xshash konsentratsion bog'liqligi keyinchalik boshqa suvli va suvsiz eritmalarda ham kuzatildi. Elektrolit eritmalarining hozirgi zamin nazariyalari anomal elektr o'tkazuvchanlikni ionlarning assotsiatlari hosil bo'lishi bilan izohlaydi. Eritmadagi konsentratsiyaning muayyan chegarasida elektr o'tkazuvchanlikni pasaytiradigan K^+A^- tipidagi ionlar juftligi hosil bo'ladi. Konsentratsiya yana oshirilsa ion juftligiga uchinchi ion birikadi. Natijada elektr zaryadiga ega bo'lgan va elektr tokini tashish qobiliyatiga ega quyidagi tipdagi uchliklar vujudga keladi: $K^+A^- K^+$ yoki $A^- K^+A^-$. Shu sababdan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik oshadi.

Ion assotsiatlarining hosil bo'lishi nazariyasi dastlab 1924 yilda V.K.Semenchenko tomonidan taklif etilgan bo'lsa, 1926 yilda N.B`yerum tomonidan chuqur tahlil etildi. Bu nazariya tomonidan ionlar orasidagi masofa $3,57 \cdot 10^{-10} \cdot Z_{KZA}$ metr bo'lganda assotsiatlar hosil bo'lishi mumkinligi isbotlangan. Assotsilanish konstantasi K_{ass} dissotsilanish konstantasi bilan quyidagi nisbatda bog'langan:

$$K_{ass}^{-1} = K_c$$

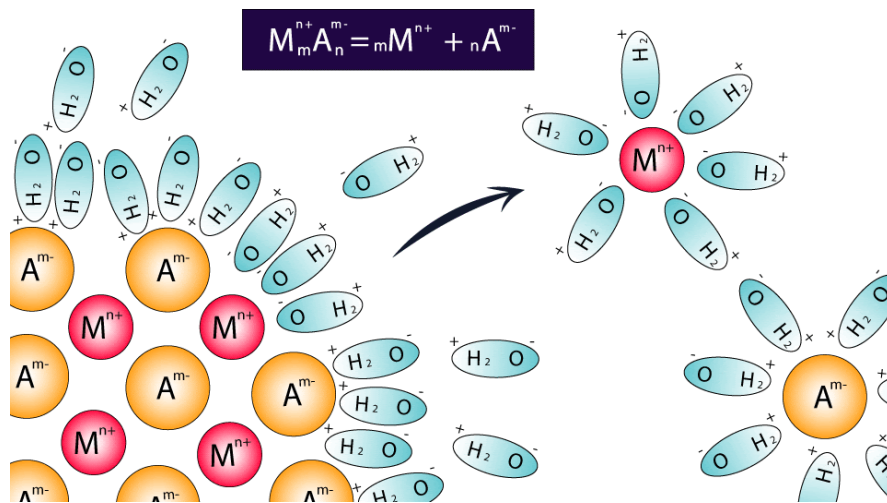
5.10. Ionlarning solvatlanishi (gidratlanishi)

Tayanch iboralar: *solvatlanish, gidratlanish, akvakompleks, kuchli kimyoviy o`zaro ta`sirlar, kuchsoz kimyoviy o`zaro ta`sirlar, solvat qavatlar, solvatlanishning koordinatsion soni, solvatlanish entalpiyasi, solvatlanish energiyasi.*

Ionlar nafaqat o`zaro, balki erituvchi molekulari bilan ham ta`sirlashadi. Bunday ta`sirlarning xarakteri turlicha bo`lib, ionlar tipiga, ular orasidagi kuchlar tabiatiga bog`liq bo`ladi. Eritmadagi zarrachalar orasida qisqa ta`sir etuvchi kuchlar tufayli vujudga keladigan ta`sirlar kuchli va kuchsiz bo`lishi mumkin.

Erituvchi molekulari va ionlar orasida kuzatiladigan *kuchli kimyoviy o`zaro ta`sirlar* elektronlarni umumlashtirish bilan sodir bo`ladi. H^+ va H_2O ning o`zaro ta`siridan gidroksoniy H_3O^+ , metall ionlarining suv bilan ta`sirlashib $Cr(H_2O)_6^{3+}$ tipidagi akvakomplekslarning hosil bo`lishi bunga misol bo`ladi.

$HA \dots A^-$ tipidagi komplekslarning vujudga kelishi *kuchsiz kimyoviy ta`sirlar* natijasidir (54-rasm).



54-rasm. Solvatlanish.

Eritmada erigan modda zarrachalari bilan erituvchi molekularining o`zaro ta`siri natijasida sodir bo`ladigan energetik va strukturaviy o`zgarishlarning majmuasiga solvatlanish deyiladi.

Solvatlanish nazariyasiga asosan erigan modda zarrachalari atrofida ikki xil – birlamchi va ikkilamchi solvat qavatlar hosil bo`ladi. Birlamchi solvat qavat tarkibiga erigan modda zarrachsi bilan birgalikda harakatlanadigan erituvchi molekulari kiradi. Birlamchi solvat qavatdagi erituvchi molekularining soniga solvatlanishning

koordinatsion soni deyiladi. Uning qiymati erigan modda va erituvchi tabiatiga bogʻliq boʻladi. Ikkikamchi solbat qavatga erigan modda zarrachalaridan uzoq masofada turgan erituvchi molekullari kiradi. Elektrolitlarning suvli eritmalarida ionlarning qutblangan suv molekullari bilan oʻzaro taʼsirlashuvi natijasida kuchli solvatlanish namoyon boʻladi. Solvatlarning termodinamik barqarorligi Gibbs energiyasi (ΔG_{sol}) qiymati bilan belgilanadi. $\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}}$ boʻlganligi uchun ΔG_{sol} qancha kichik boʻlsa, solvat shuncha barqaror boʻladi. ΔG_{sol} qiymatiga asosiy ulushni solvatlanish entalpiyasi ΔH_{sol} qoʻshadi. U quyidagi nisbatdan topiladi:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{int}} = \Delta H_{\text{pan}} + \Delta H_{\text{sol}}$$

bunda $\Delta H^{\circ}_{\text{int}}$ – moddaning ayni erituvchidagi integral erish issiqligi; ΔH_{pan} – erigan moddaning kristall panjara energiyasi;

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{Ksol}} + \Delta H_{\text{Asol}},$$

bunda ΔH_{Ksol} va ΔH_{Asol} – kation va anionning solvatlanish energiyasi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Sianid kislota uchun dissotsilanish konstantasi ifodasini yozing. Dissotsilanish konstantasi va darajasi qanday omillarga bogʻliq?
2. Trietilaminning chumoli kislata dissotsilanish tenglamasini yozing.
3. Brensted-Louri boʻyicha kislota va asoslarga taʼrif bering.
4. 0,1 mol/l NaCl va 0,2 mol/l CuSO_4 saqlagan eritmaning ion kuchini hisoblang.
5. Ion atmosferasi nima va u qanday omillarga bogʻliq?
6. Aktivlik koeffitsiyenti konsentratsiyaga qanday bogʻliq?
7. CaCl_2 ning 0,002 mol/l va 0,01 mol/l konsentratsiyali eritmalarining oʻrtacha aktivlik koeffitsiyentini hisoblang.
8. Solvatlarning barqarorligi qanday omillarga bogʻliq?

VI BOB. ELEKTROKIMYO

Tayanch iboralar: *elektr batareyasi, korroziya, katodli himoya, vodorodli elementlar, elektrokimyoviy frezerlash, ionli sistemalar.*

1800 yilda Italiyalik olim Aleksandro Volta birinchi bo`lib o`zgarmas tokning doimiy manbai – elektr batareyasini yaratdi.

Bir necha oydan so`ng ikki Angliyalik Nikolson va Karlayl modda orqali elektr toki o`tkazib, uni tarkibiy qismlarga ajratishga muvaffaq bo`lishdi. Bu tajribada ular elektr toki ta`sirida suvni vodorod va kislorodga ajratishdi.

Bir necha yildan so`ng ingliz olimi G.Devi harbiy – dengiz flotiga yog`och kemalarning mis qoplamalarini korroziyadan himoya qilish uchun temir parchasi yopishtirib qo`yishni taklif qildi. Bu usul katodli himoya nomini oldi va hozirgi vaqtda butun dunyoda quvurlarni korroziyadan himoya qilishda keng qo`llanilmoqda.

Zamonaviy elektrokimyoning qo`llanilish sohasi turli – tuman – yurak urishini boshqaradigan mitti batareyalardan tortib, kosmik kemalarni elektr energiyasi bilan ta`minlaydigan vodorodli elementlargacha; mikroelektron sxemalar tayyorlashdan tortib, metallarni elektrokimyoviy frezerlashgacha. Elektrokimyodan yoqilg`I moddalar olishda, suvni tozalashda, suv va havoni ifloslaydigan mikroaralashmalarni tahlil qilishda, miya to`qimalaridagi ayrim moddalarning miqdorini boshqarishda foydalanish mumkin.

Leklanshe tomonidan ixtiro qilingan batareyalar va Plante yaratgan qayta zaryadlanuvchi qo`rg`oshinli akkumulyatorlar XIX asrning birinchi yarmida elektr tokining yagona manbalari edi. O`sha davrda bunday manbalar yaratilmaganida bugungi kunda radiopriyomniklar, kompyuterlar, elektromobillar, kalkulyatorlar, elektron soatlar, mobil telefonlar bo`lmas edi.

Elektrokimyo – fizikaviy kimyoning bir bo`limi bo`lib, ionli sistemalar (eritmalar, suyuqlanmalar) fizik – kimyoviy xossalarini



shuningdek, zaryadlangan zarrachalar (ionlar va elektronlar) ishtirokidagi ikki faza chegarasida sodir bo`ladigan hodisalarni o`rganadi. Ikki fazalai elektrokimyoviy sistemada fazalardan biri metall yoki yarim o`tkazgich bo`lsa, ikkinchisi elektrolit eritmasi yoki suyuqlanmasi hisoblanadi. Shuning uchun elektrokimyoni metall yoki yarim o`tkazgich zaryadlari bilan eritma yoki suyuqlanma ionlari orasidagi o`zaro ta`sirlarni o`ganuvchi fan deb belgilash mumkin. Mabodo sistema muvozonatda bo`lmasa, bunday ta`sirlar natijasida zanjirda tok paydo bo`ladi. U holda elektrokimyoga yanada torroq ma`noda quyidagicha ta`rif berish mumkin. Elektrokimy – elektr toki vujudga keladigan yoki uning ta`sirida kimyoviy birikmalarda sodir bo`ladigan fizik kimyoviy jarayonlarni o`rganadigan fan bo`lib hisoblanadi.

Elektrokimyoviy jarayonlar kimyo sanoatida, metallurgiyada, radiotexnikada va boshqa sohalarda katta ahamiyatga ega.

6.1. Eritmalarning elektr o`tkazuvchanligi. Solishtirma elektr o`tkazuvchanlik

Tayanch iboralar: *birinchi tur va ikkinchi tur o`tkazgichlar, ionlarning harakatlanish tezligi, potentsiallar farqi, absolyut (mutloq) tezlik, solishtirma elektr o`tkazuvchanlik, harorat koeffitsiyenti.*

Elektr tokini o`tkazuvchi ikki xil o`tkazgichlar mavjud: elektronlar ishtirok etadigan *birinchi tur* o`tkazgichlar hamda ionlar ishtirok etadigan *ikkinchi tur* o`tkazgichlar. Elektrokimyoda ikkinchi tur elektr o`tkazgichlar asosiy o`rinni egallaydi. Elektrolit eritmalarida solvatlangan ionlar to`xtovsiz xaotik harakatda bo`ladi. Eritma orqali elektr toki o`tkazilganda ionlarning qarama – qarshi elektrodlar tomon tartibli harakatlanishi boshlanadi. Kuchlanish ta`sirida ionlarning harakatlanish tezligi oshadi, ammo, shu bilan birgalikda muhitning qarshiligi ham kattalashadi. Muayyan vaqtdan so`ng ionlarning harakatlanish tezligi doimiy bo`lib qoladi. Ionning elektr maydonidagi harakatlanish tezligi (v) ion zaryadining maydon potentsiali gradiyentiga ko`paytmasi va R omil bilan belgilanadi. R omil – muhit qarshiligi bo`lib, u haroratga, ion va erituvchi tabiatiga bog`liq bo`ladi:

$$g = (ez / R)\Delta U / l$$

bunda e – elementar elektr zaryadi; z – ion zaryadi; ΔU – elektrodlar orasidagi potentsiallar farqi; l – elektrodlar orasidagi masofa.

Turli xildagi ionlarning harakatlanish tezligini maydon potentsialining gradiyenti 1 V/m bo`lganda taqqoslashadi. Bunday sharoitdagi ionlarning harakatlanish tezligiga absolyut (mutloq) tezlik deyiladi va u harfi bilan belgilanib, $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ da ifodalashadi. Ion harakatining absolyut tezligi – bu potentsiallar gradiyenti 1 V/m bo`lganda ionning 1s vaqtda bosib o`tgan masofasi bo`lib, metrlarda o`lchanadi:

$$u = ez / R$$

Elektr o`tkazuvchanlik (G) – bu moddalarning tashqi elektr maydon ta`sirida elektr tokini o`tkazish qobiliyati hisoblanadi. U elektr qarshiligiga teskari bo`lgan kattalikdir. Ma`lumki,

$$R = \rho l / S \quad \text{bo`lganligi uchun}$$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1S}{\rho l} = \chi \frac{S}{l}$$

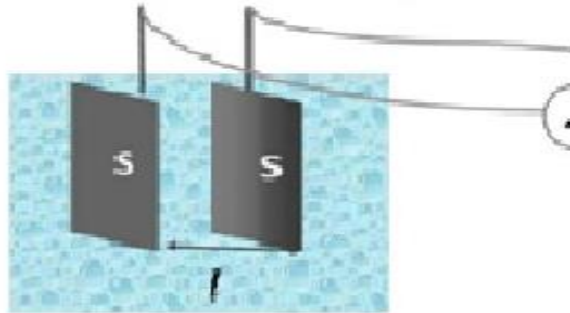
bunda ρ – solishtirma qarshilik, $\text{Om}\cdot\text{m}$; $\chi = 1/\rho$ – solishtirma elektr o`tkazuvchanlik, Sm/m ; S – o`tkazgich ko`ndalang kesimi; l – o`tkazgich uzunligi.

$l = 1 \text{ m}$, $S = 1 \text{ m}^2$ bo`lganda solishtirma qarshilik $\rho = R$ bo`ladi. Solishtirma qarshilik – bu uzunligi 1 m , ko`ndalang kesimi 1 m^2 bo`lgan o`tkazgich qarshiligidir. Umumiy elektr o`tkazuvchanlik nostandart kattalik bo`lganligi uchun solishtirma elektr o`tkazuvchanlikdan foydalanishadi.

Solishtirma elektr o`tkazuvchanlik – bu elektrodlar orasidagi masofa 1m , maydoni 1m^2 bo`lgan eritma ustunchasining, ya`ne 1m^3 eritmaning elektr o`tkazuvchanligidir (55-rasm).

Elektrolit eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$



55-rasm. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

yuqoridagi tenglamaga Ohm qonunidan foydalanib R ning qiymatini qo'yadigan bo'lsak,

$$I = U/R$$

$$I = US/(\rho l)$$

ga ega bo'lamiz.

Agar $S = 1\text{m}^2$, $l = 1\text{m}$, $U = 1\text{ V/m}$ bo'lsa, u holda

$$I = 1/\rho = \chi$$

(kelib chiqadi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning fizikaviy ma'nosi shundan iboratki, u son jihatdan kuchlanish 1V bo'lgandagi 1m^3 eritmadagi ionlar paydo qiladigan tok kuchi (I) ga teng. χ ifodasini olish uchun 1m^3 eritmadagi ionlar tashiydigan tok kuchini hisoblash kerak. Buning uchun 1m^3 eritmadagi barcha ionlar zaryadi yig'indisini ularning harakatchanligiga ko'paytirish lozim.

Agar elektrolit 1,1 – valentli bo'lsa va 1dm^3 (1l) eritmada bir molyar massa ekvivalent modda bo'lsa, u holda 1dm^3 eritmadagi ionlar zaryadlari yig'indisi $N_A e$ ga teng, bunda N_A – Avogadro doimiysi, e – elektro zaryadiga teng bitta ion zaryadi. Maboda elektrolit 2,2 – valentli bo'lsa, ion zaryadi $2e$ ga teng bo'lib, ionlar konsentratsiyasi esa $N_A/2$ bo'ladi va ionlar zaryadining yig'indisi $N_A e$ ligicha qoladi. Agar 1 dm^3 da dissotsilsnish darajasi α ga teng C molyar massa ekvivalent modda eritilgan bo'lsa, 1 m^3 dagi ionlar zaryadining yig'indisi $\alpha N_A e \cdot 10^3$ bo'ladi. Elektr maydonida kationlar katod tomon, anionlar anod tomon harakatlanadi. Agar kation harakatining absolyut tezligini u_K , anion harakatining absolyut tezligini u_A bilan belgilasak, kationlar va anionlar hosil qiladigan tok kattaligi quyidagicha bo'ladi:

$$i_K = \alpha N_A e \cdot 10^3 u_K;$$

$$i_A = \alpha N_A e \cdot 10^3 u_A$$

Umumiy tok kationlar va anionlar hosil qiladigan toklar yig'indisidan iborat bo'ladi. (9.7) ga (9.8) ni qo'yadigan bo'lsak, χ uchun quyidagi ifodani olamiz:

$$I = i_K + i_A = \kappa = c\alpha N_{Ae}(u_K + u_A)10^3.$$

$N_{Ae} = F$ (Faradey doimiysi, K_L/mol) bo'lgani uchun

$$\kappa = c\alpha F(u_K + u_A)10^3$$

ga ega bo'lamiz. Bunda $Fu_K = \lambda_K$ va $Fu_A = \lambda_A$ – ion ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bo'lgani uchun

$$\kappa = c\alpha(\lambda_K + \lambda_A)10^3 \quad \text{kelib chiqadi.}$$

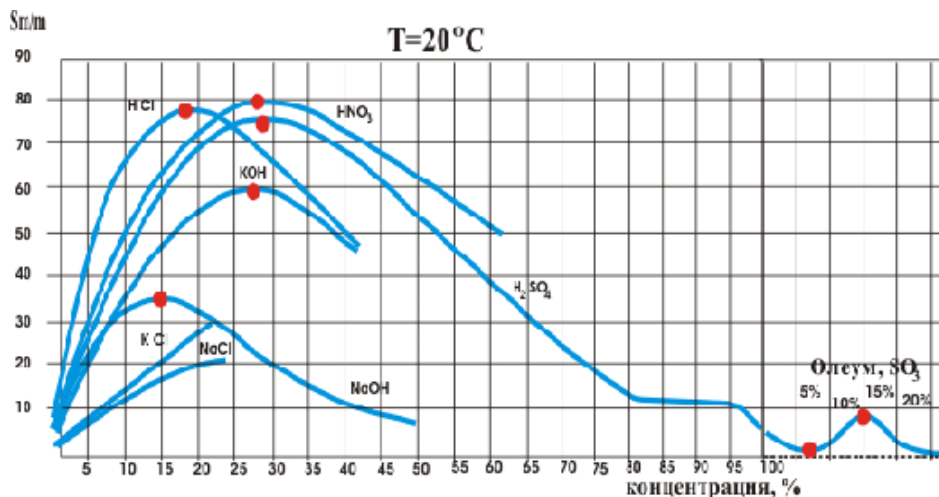
Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik elektrolit tabiatiga, erituvchi tabiatiga, haroratga va eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga bog'liq. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka elektrolit tabiatining ta'siri ionlar harakat tezligi va dissotsilanish darajasining turlichaligidan kelib chiqadi.

Erituvchining tabiati ionlar harakati tezligiga va demak solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatiga ta'sir etadi. Chunki, ionlar harakati tezligi erituvchi qovushqoqligiga va uning dielektrik o'tkazuvchanligiga (solvatlash xususiyatiga) bog'liq.

Elektr o'tkazuvchanlikka haroratning ta'siri harorat o'zgarishi bilan erituvchi qovushqoqligining o'zgarishiga bog'liq. Harorat oshishi bilan erituvchining qovushqoqligi pasayadi, ionlar harakatlanishi tezligi va solishtirma elektr o'tkazuvchanlik esa oshadi. T_2 haroratda

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1}[1 + a(T_2 - T_1)], \quad (9.11)$$

bunda a – elektr o'tkazuvchanlikning harorat koeffitsiyenti. Kuchli kislotalar uchun u 0,016 ga teng; kuchli asoslar uchun 0,019; tuzlar uchun 0,022. Harorat $1^\circ C$ ga oshirilganda elektr o'tkazuvchanlik 2 – 2,5% oshadi. Shuning uchun elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash paytida eritma termostatda bo'lishi kerak. Ayrim elektrolitlar solishtirma elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liqligi 56 - rasmda keltirilgan.



56-rasm. Ayrim elektrolitlar solishtirma elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liqligi.

HCl, H₂SO₄, KOH, NaOH singari kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarida konsentratsiya oshirilishi bilan elektr o'tkazuvchanlikning oshishi ionlar miqdorining ko'payishi bilan izohlanadi. Ammo, konsentrlangan eritmalarda ionlar konsentratsiyasi oshishi bilan birga ular orasidagi elektrostatik tortilish kuchlari ham oshadi. Bu esa ionlar harakatlanish tezligining pasayishiga sababchi bo'ladi. Konsentratsiyaning muayyan qiymatida bu ta'sir ionlar konsentratsiyasining oshib borishi ta'siridan ustunlik qiladi. Oqibatda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik kamayadi. Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida ionlar konsentratsiyasi pastligi tufayli elektrostatik o'zaro ta'sir kuchlari sezilarli darajada emas. Ionlar harakatining tezligi konsentratsiyaga deyarli bog'liq emas. Shuning uchun elektr o'tkazuvchanlik amalda α ko'paytmaga bog'liq. α deyarli birga yaqin bo'lgan suyultirilgan eritmalarda solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning oshishi elektrolit konsentratsiyasining ko'payishi bilan bog'liq. Konsentrlangan eritmalarda dissotsilanish darajasi pasayadi. Buning oqibatida solishtirma elektr o'tkazuvchanlik pasayadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Italiyalik olim Aleksandro Volta birinchi bo'lib nimani yaratdi?
2. Qo'g'oshinli akkumulyatorlar qachon yaratilgan?
3. Elektrokimyo qaysi hodisalarni o'rganadi?
4. Necha xil elektr o'tkazgichlar farqlanadi?
5. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning fizikaviy ma'nosi nimadan iborat?

6. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qanday omillarga bog'liq?
7. Elektr o'tkazuvchanlikning harorat koeffitsiyenti nima?
8. Harorat 1°C ga oshirilganda elektr o'tkazuvchanlik nacha % oshadi?

6.2. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

Tayanch iboralar: molyar elektr o'tkazuvchanlik, F.Kolroush qonuni, ionlar harakatchanligi, elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti.

Bir –biridan 1m uzoqlikdagi ikki elektrod orasida joylashtirilgan 1 kmol modda eritilgan eritma hajmining elektr o'tkazuvchanligi (λ) ga molyar elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

Molyar elektr o'tkazuvchanlikning fizikaviy ma'nosini quyidagicha tushuntirish mumkin. Aytaylik, bir – biridan 1m uzoqlikdagi elektrodlar orasiga 1 kmol modda eritilgan elektrolit eritmasining qandaydir V hajmi joylashtirilgan bo'lsin. 1m³ bunday eritmaning elektr o'tkazuvchanligi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik bo'ladi. Molyar elektr o'tkazuvchanlik esa solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning 1kmol modda eritilgan eritma hajmiga ko'paytmasiga teng:

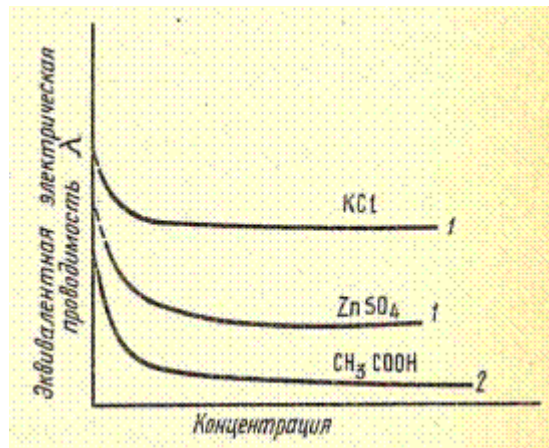
$$\lambda = \chi V = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{c}$$

bunda c – molyar konsentratsiya, mol/m³, $V = 10^{-3}/c$, m³/mol. tenglamaga χ ning qiymati qo'yilsa quyidagi tenglama olinadi:

$$\lambda = \alpha(\lambda_K + \lambda_A) \quad (9.13)$$

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning o'lchovi Cm·m²/mol. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ham xuddi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik singari elektrolit tabiatiga, erituvchi tabiatiga, haroratga, konsentratsiyaga va dissotsilanish darajasiga bog'liq bo'ladi. Ko'rsatib o'tilgan omillarning ta'sir etish mexanizmi α va λ uchun bir xil.

Kuchli va kuchsiz elektrolitlar uchun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (λ) ning konsentratsiyaga bog'liqligi 57-rasmda keltirilgan. Eritma suyultirib borilishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik oshib boradi va suyultirilgan eritmalarda oxirgi daraja (λ^∞) ga erishadi.



**57-rasm. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar uchun ekvivalent elektr o`tkazuvchanlik (λ) ning konsentratsiyaga bog`liqligi
1-kuchli elektrolitlar uchun, 2-kuchsiz elektrolitlar uchun.**

Ekvivalent elektr o`tkazuvchanlikning oxirgi darajasi λ^∞ - bu elektrolitning to`liq dissotsilanganligi va ionlar orasida elektrostatik o`zaro ta`sirlar mavjud emasligi bilan xarakterlanadigan cheksiz suyultirilgan eritmaning elektr o`tkazuvchanligidir. Yuqoridagi tenglamalarga muvofiq cheksiz suyultirilgan ($\alpha = 1$) eritmaning elektr o`tkazuvchanligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\lambda^\infty = F(u_K^\infty + u_A^\infty).$$

Fu_K^∞ va Fu_A^∞ ko`paytmalari λ_K^∞ va λ_A^∞ belgilar bilan almashtiriladi va ekvivalent elektr o`tkazuvchanlikning oxirgi darajasi yoki ionlar harakatchanligining oxirgi darajasi deyiladi. Ionlar harakatchanligining oxirgi darajasi - bu 1 mol ekvivalent ionlarning 1s davomida tashigan elektr miqdori hisoblanadi:

$$\lambda^\infty = \lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty$$

Cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmasi ekvivalent elektr o`tkazuvchanligi-ning oxirgi darajasi kattaligi ionlar harakatchanligining oxirgi chegaralari mustaqil qiymatlari yig`indisidan iborat bo`ladi. $\lambda^\infty = \lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty$ tenglama ionlar mustaqil harakatining qonuni deyiladi:

Cheksiz suyultirilgan eritmada ionlar bir - biriga bog`liq bo`lmagan holda harakatlanadi.

Bu qonun F.Kolroush tomonidan o`rnatilgan. Ionlar harakatchanligining oxirgi darajasi har qaysi ionlar turi uchun spetsifik kattalik hisoblanib, ion tabiatiga, erituvchi tabiatiga, haroratga bog`liq bo`lib, ayni elektrolitdagi boshqa ion tabiatiga bog`liq bo`lmaydi.

Ayrim ionlar harakatchanligining oxirgi darajasi qiymatlari 10-jadvalda keltirilgan.

10- jadval.

Suvli eritmalarda ionlar harakatchanligining 25 °C dagi qiymatlari.

Kation	Harakatchanlik $\lambda_K \cdot 10^4$ Cm·m ² /mol	Anion	Harakatchanlik $\lambda_A \cdot 10^4$ Cm·m ² /mol
H ⁺	349,8	OH ⁻	199,2
K ⁺	73,5	1/2SO ₄ ²⁻	79,8
Ag ⁺	69,1	Cl ⁻	76,3
Na ⁺	50,3	CH ₃ COO ⁻	40,9

Ionlar harakatchanliklari qiymatlaridan foydalanib elektrolitning cheksiz suyultirilgandagi elektr o`tkazuvchanligini hisoblash mumkin. Elektrolitning cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o`tkazuvchanligi anion va kation harakatchanliklari yig`indisidan iborat bo`lganligi sababli ayrim elektrolitlar uchun λ^∞ ni bilgan holda xuddi shunday ionlari bo`lgan boshqa elektrolitning λ^∞ ni hisoblash mumkin.

λ ni λ^∞ ga bo`lib quyidagi tenglamaga ega bo`lamiz:

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \frac{\lambda_K + \lambda_A}{\lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty} = \alpha f_\lambda$$

bunda f_λ – elektr o`tkazuvchanlik koeffitsiyenti.

Kuchsiz elektrolitlarning suyultirilgan va cheksiz suyultirilgan eritmalarida ionlar harakatining absolyut tezligi bir – biriga yaqin. Shuning uchun $f_\lambda = 1$,

$$\lambda / \lambda^\infty = \alpha$$

bo`ladi.

To`liq dissotsilanadigan kuchli elektrolitlar uchun

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \frac{\lambda_K + \lambda_A}{\lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty} = f_\lambda$$

Takrorlash uchun savollar.

1. Molyar elektr o`tkazuvchanlikning fizikaviy ma`nosini qanday tushuntirish mumkin?
2. Molyar elektr o`tkazuvchanlik bilan solishtirims elektr o`tkazuvchanlik orasida qanday bog`liqlik bor?
3. Ekvivalent elektr o`tkazuvchanlikka ta`rif bering.

4. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qanday omillarga bog'liq?
5. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning oxirgi darajasi deganda nima nazarda tutiladi?
6. Cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmasi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi-ning oxirgi darajasi kattaligi nimaga teng?
7. Kolraush qonunini ta'riflang.
8. Elektrolitning cheksiz suyultirilgandagi elektr o'tkazuvchanligini qaysi ko'rsatkichlardan foydalanib hisoblash mumkin?

6.3. Eritmalar elektr o'tkazuvchanligining Debay – Onzager nazariyasi

Tayanch iboralar: relaksatsion va elektroforetik tormozlanish effektlari, *relaksatsiya vaqti*, ion atmosferasi, elektrostatik tortishish kuchlari, solvatlangan markaziy ion, dielektrik o'tkazuvchanlik, qiyalikning eksperimental qiymati.

$\lambda = \alpha(\lambda_K + \lambda_A)$ tenglamaga muvofiq kuchsiz elektrolitlar uchun konsentratsiya pasayishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning oshishini Arrenius nazariyasiga asosan tushuntirish mumkin. Unga ko'ra eritma suyultirila borgan sari elektrolitning dissotsilanish darajasi oshib boradi va oxirgi darajada birga tenglashadi. Ammo, bu tenglamaga asosan kuchli elektrolitlar eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi konsentratsiyaga bog'liq emas. Chunki konsentratsiya tenglama tarkibiga kirmaydi, α esa birga teng. Lekin bunday nazariy xulosalar amalda tasdiqlanmaydi. Kuchli elektrolitlar ekvivalent elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liqligini Debay – Onzager nazariyasi nuqtayi – nazardan tushuntirish mumkin. Ushbu nazariyaga asosan cheksiz suyultirilgan eritmalaridan konsentrlangan eritmalariga o'tgan sayin ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning pasayishi *relaksatsion* va ionlar harakatining *elektroforetik* tormozlanish effektlarining paydo bo'lishi bilan bog'liq.

Tormozlanishning relaksatsion effekti. Bu effektning paydo bo'lishi shu bilan izohlanadiki, elektr maydonida ionning harakatlanishi bir holatda ion atmosferasining buzilishi va yangi holatda uning paydo bo'lishi bilan birgalikda sodir bo'ladi. Bu jarayon lahzada emas, balki *relaksatsiya vaqti* deb ataladigan muayyan vaqt

oralig`ida sodir bo`ladi. Shunga bog`liq ravishda ion atmosferasi markaziy simmetriyasini yo`qotadi va harakatlanayotgan ion orqasida qarama – qarshi ishorali ionlarning soni oshib ketadi. Bu ionlarning elektrostatik tortishish kuchlari ta`sirida ionning harakati tormozlanadi.

Tormozlanishning elektroforetik effekti. Bu effekt markaziy ionning zaryadi ishorasi ga teskari ishoraga ega bo`lgan solvatlangan ion atmosferasining qarama – qarshi yo`nalishga harakatlanishi natijasida vujudga keladi. Shunday qilib, solvatlangan markaziy ion elektr kuchlanishi ta`sirida tinch muhitda emas, balki unga qarama – qarshi harakatlanayotgan muhitda harakatlanadi. Bu esa uning harakatlanish tezligini pasaytiradi.

Elektroforetik va relaksatsion tormozlanish kuchlari eritmaning ion kuchiga, erituvchi tabiatiga, va haroratga bog`liq. 1,1 – valentli elektrolit uchun ekvivalent elektr o`tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog`liqligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

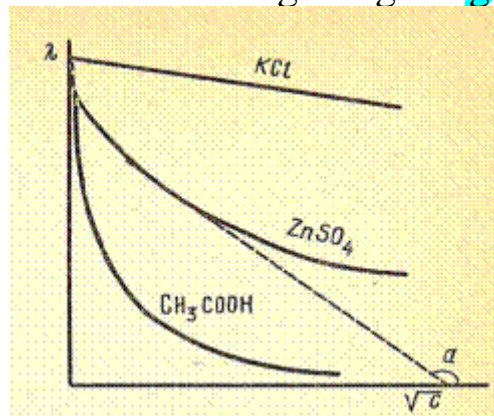
$$\lambda = \lambda^\infty - (B_1 \lambda^\infty + B_2) c^{1/2}$$

bunda $B_1 \lambda^\infty$ va B_2 relaksatsion va elektroforetik effektlarni xarakterlaydi. Ular erituvchining dielektrik o`tkazuvchanligi ϵ , qovushqoqligi η va haroratga bog`liq:

$$B_1 = 8,2 \cdot 10^5 / (\epsilon T)^{3/2}$$

$$B_2 = 82,4 / [(\epsilon T)^{1/2}] \eta$$

58– rasmda 1/2 valentli va ko`p valentli elektrolitlar uchun ekvivalent elektr o`tkazuvchanlikning $c^{1/2}$ ga bog`liqligi keltirilgan.



58-rasm. 1,2 valentli va ko`p valentli elektrolitlar uchun ekvivalent elektr o`tkazuvchanlikning $c^{1/2}$ ga bog`liqligi

1,1 – valentli kuchli elektrolitlarning elektr o`tkazuvchanligi $\lambda = \lambda^\infty - (B_1 \lambda^\infty + B_2) c^{1/2}$ tenglama bilan tavsiflanadi. Kuchsiz

elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi esa bu tenglamaga bo'ysunmaydi (bog'liqlik to'g'ri chiziqli emas). $\lambda = f(c^{1/2})$ bog'liqlik xarakteri ayni modda qaysi elektrolit toifasiga (kuchli yoki kuchsiz) kirishini sifat jihatdan aniqlashga imkon beradi. Kuchli elektrolitlar uchun $\lambda = f(c^{1/2})$ bog'liqlikdan foydalanib ayni elektrolit ionlarining eritmada assotsilangan yoki assotsilanmaganligini aniqlash mumkin. Masalan 1,1 – valentli kuchli elektrolit uchun 298 K da (9.19) – tenglama quyidagi ko'rinish oladi:

$$\lambda = \lambda^\infty - (0,23\lambda^\infty + 60,65 \cdot 10^{-4})c^{1/2}$$

Bu tenglamani differensiallash $\lambda = f(c^{1/2})$ bog'liqlikning nazariy qiyyaligini (a_{nazar}) beradi:

$$\alpha_{nazar} = \frac{d\lambda}{dc^{1/2}} = -(0,23\lambda^\infty + 60,65 \cdot 10^{-4})$$

$\lambda = f(c^{1/2})$ grafikning chiziqli qismidan (a_{nazar}) qiyyalikning eksperimental qiyyati topiladi va Δa ga baho beriladi:

$$\Delta a = \frac{\alpha_{amal} - \alpha_{nazar}}{\alpha_{nazar}}$$

Agar $\Delta a > 0$ bo'lsa, unda elektrolit kuchsiz (yoki kuchli elektrolit eritmasida ionlar assotsilangan) hisoblanadi. Mabodo $\Delta a < 0$ bo'lsa, unda elektrolit kuchli va eritmada assotsilanish kuztilmaydi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Debay-onzager nazariyasining mohiyatini tushuntiring.
2. Cheksiz suyultirilgan eritmalardan konsentrlangan eritmalarga o'tgan sayin ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning pasayishi nima bilan izohlanadi?
3. Qanday tormozlanish effektlari ma'lum?
4. Relaksatsion tormozlanish effektini tushuntiring.
5. Relaksatsiya vaqti nima?
6. Elektroforetik tormozlanish effekti qanday namoyon bo'ladi?
7. Elektroforetik va relaksatsion tormozlanish kuchlari qaysi omillarga bog'liq?
8. $\lambda = \lambda^\infty - (B_1\lambda^\infty + B_2)c^{1/2}$ ushbu tenglama nimani ifodalaydi?

6.4. Konduktometrik titrlash

Tayanch iboralar: *titrlash, konduktometrik yacheyka, konduktogramma, titrlashning oxirgi nuqtasi, titrant, titrlanadigan modda, titrometrik tahlil, o`ta titrlangan eritma.*

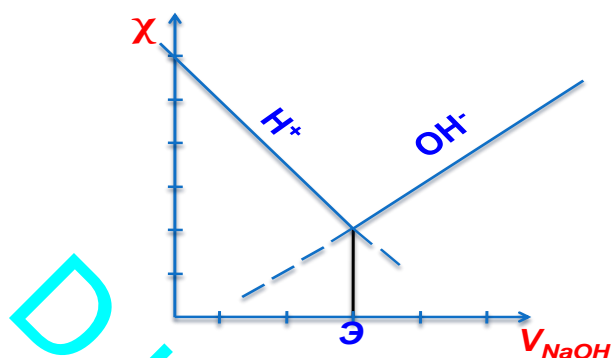
Konduktometrik titrlash – bu moddalarning konsentratsiyasini konduktometrlash egri chiziqlari bo`yicha aniqlash usuli hisoblanadi. Bu usul konduktometrik yacheykadagi titrlanadigan eritmaga titrantning har bir porsiyasi (0,1-0,2 ml) qo`shilgandan keyin eritmaning elektr o`tkazuvchanligini muntazam o`lchashga asoslangan. $1/R - V_t$ (titrant hajmi) koordinatalariga konduktogramma deb atalanadigan grafik tuzib, unda titrlashning oxirgi nuqtasiga (t.o.n.) muvofiq keluvchi nuqtalar topiladi. Titrlashning oxirgi nuqtasigacha sarflangan titrant hajmidan foydalanib tahlil qilinayotgan eritmada modda miqdori hisoblanadi.

Titrlanadigan modda bilan titrantning o`zaro ta`siri natijasida eritmaning ion tarkibi va ion konsentratsiyasi o`zgarsagina moddalarning miqdorini konduktometrik aniqlash mumkin. Titrlanadigan modda ionlari titrantning harakatchanligi boshqacha bo`lgan ionlarining ekvivalent miqdori bilan almashinadi. Agar aniqlanadigan modda va titrant orasidagi reaksiya qaytmas hamda tez va stexiometrik bo`lsa konduktogrammadagi bo`laklar to`g`ri chiziqli bo`ladi. Hosil bo`ladigan tuz gidrolizlanishi tufayli reaksiyaning qaytar bo`lishi, cho`kmaning erishi yoki komplekslarning dissotsilanishi konduktogrammada to`g`ri chiziqlarning kamayishiga olib keladi. Buning natijasida titrlashning xatoligi ortadi. Aniqlanadigan eritmaga nisbatan titrant konsentratsiyasining 25 – 50 marta oshishi konduktogrammada noto`g`rilik kamayadi. Rangli indikatorlar bilan titrlashdan ko`ra konduktometrik titrlash ko`p vaqt talab etiladi. Shuning uchun indikatorli titrlashning imkoni bo`lmagan quyidagi hollarda konduktometrik titrlashdan foydalaniladi:

- 1) juda ham kuchsiz kislota va asoslar konsentratsiyasini aniqlashda;
- 2) rangli eritmalar yoki cho`kmali eritmalar tahlil qilishda;
- 3) ko`p komponentli sistemalarni tahlil qilishda.

Konduktometrik titrlash titrometrik tahlil usulining imkoniyatini oshiradi va o`ta titrlashning oldini olishga sharoit yaratadi.

Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash. Kuchli kislotani (masalan, HNO_3) kuchli asos (KOH) bilan titrlash (59-rasm) jarayonida elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarish xarakterini tushuntirish uchun dastlabki eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi (κ_d), t.o.n. dagi eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ($\kappa_{t.o.n.}$) va o'ta titrlangan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi (κ_o) qiymatlarini baholash kerak.



59-rasm. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash

(9.10) tenglama ($\kappa = c\alpha(\lambda_K + \lambda_A)10^3$) ga muvofiq $\alpha = 1$

$\kappa_d 10^{-3} = c_{\text{HNO}_3}(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-})$ bo'ladi,

bunda c_{HNO_3} – kislotaning dastlabki konsentratsiyasi;

$\kappa_{t.o.n.} 10^{-3} = c_{\text{KNO}_3}(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-})$,

bunda $c_{\text{KNO}_3} = c_{\text{HNO}_3}$, suyultirish inobatga olinmagan;

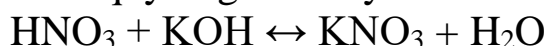
$\kappa_o 10^{-3} = c_{\text{KNO}_3}(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}) + c_{\text{KOH}}(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})$,

bunda $c_{\text{KNO}_3} = c_{\text{HNO}_3}$, c_{KOH} – o'ta titrlangan eritmadagi titrantning konsentratsiyasi. U quyidagi tenglamadan topiladi:

$$c_{\text{KOH}} = (V_T c_T - V_{t.k.n.} c_T) / V_{\text{HNO}_3}$$

bunda $V_T - V_{t.o.n.}$ – titrantning ayni holatdagi va titrlashning oxirgi nuqtasidagi hajmlari; c_T – titrant konsentratsiyasi; V_{HNO_3} – kislotaning dastlabki hajmi.

Titrlash jarayonida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Titrlashning oxirgi nuqtasigacha ionlar konsentratsiyasi o'zgarmaydi, faqat ularning tarkibi o'zgaradi. Yuqori harakatchan vodorod ionlari nisbatan kam harakatchan kaliy ionlariga almashinadi. Shuning hisobiga elektr o'tkazuvchanlik pasayadi. Titrlashning oxirgi nuqtasidan so'ng ionlar tarkibi o'zgarishi (gidroksil ionlari kiritiladi) hisobiga elektr o'tkazuvchanlik oshadi. Ko'rinib turibiki, κ ning eng

kichik qiymati titrlashning oxirgi nuqtasiga muvofiq keladi. Agar titrlashning oxirgi nuqtasigacha va undan keying barcha nuqtalar orqali to`g`ri chiziqlar o`tkazilsa, u holda bu chiziqlarning kesishish nuqtasi titrlashning oxirgi nuqtasini beradi. Bu nuqtadan absissaga perpendikulyar tushirib $V_{t.o.n.}$ aniqlanadi. HNO_3 ning massasi (g) quyidagi tenglamadan foydalanib hisoblanadi:

$$\omega_{HNO_3} = V_{t.o.n.} \cdot c_t \cdot M_{HNO_3} / 1000$$

Kuchsiz kislota (HCN) ni kuchli asos bilan titrlash.

$HCN + NaOH = NaCN + H_2O$ reaksiya tenglamasiga muvofiq HCN ning dastlabki eritmasining, t.o.n. dagi (NaCN) eritmaning hamda o`ta titrlangan eritma (NaCN, NaOH) ning solishtirma elektr o`tkazuvchanliklari quyidagi tenglamalar orqali ifodalanadi:

$$\kappa_d \cdot 10^{-3} = c_{HCN} \alpha (\lambda_{H^+} + \lambda_{CN^-})$$

bunda c_{HCN} – kislota eritmasining dastlabki konsentratsiyasi; α – kislota ning dissotsilanish darajasi;

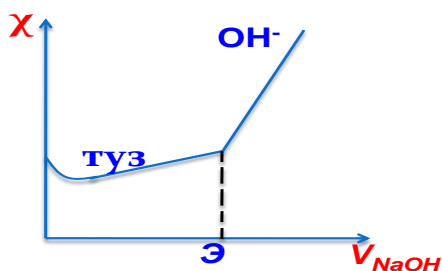
$$\kappa_{t.o.n.} \cdot 10^{-3} = c_{NaCN} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{CN^-}),$$

bunda $c_{NaCN} = c_{HCN}$, suyultirish inobatga olinmagan;

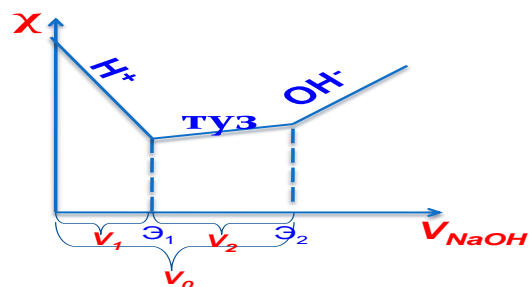
$$\kappa_o \cdot 10^{-3} = c_{NaCN} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{CN^-}) + c_{NaOH} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$$

bunda c_{NaOH} – o`ta titrlangan eritmadagi titrant konsentratsiyasi.

T.o.n. gacha titrlashda κ ionlar tarkibi o`zgarishi (vodorod ionlari natriy ionlariga almashinadi) va ionlar konsentratsiyasi (kam dissotsiyalangan kislota o`rniga to`liq dissotsiyalangan tuz) hisobiga o`zgaradi. Birinchi omil hisobiga κ kamaysa, ikkinchi omil ta`sirida oshadi. Titrlash egri chizig`ida (60-rasm) dastlab κ ning nazarga ilmas darajada kamayishi so`ngra oshishi kuzatiladi. T.o.n. dan so`ng κ tarkib o`zgarishi (OH^- ionlari kiritiladi) hisobiga keskin oshadi.



60-rasm. Kuchsiz kislota ni kuchli asos bilan titrlash



61-rasm. Kuchli va kuchsiz kislota ni kuchli asos bilan titrlash

Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini kuchli va kuchsiz asos bilan titrlash.

Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasi (masalan, HCl – CH₃COOH) ni kuchli asos NaOH bilan titrlaganda titrlash egri chizig`ida (61-rasm) ikkita titrlashning oxirgi nuqtasi kuzatiladi. Kislotaning dastlabki eritmasida elektr o`tkazuvchanlik HCl dissotsilanishidan hosil bo`lgan H⁺ va Cl⁻ ionlari bilan belgilanadi. HCl bo`lgan eritmada CH₃COOH ning dissotsilanishi to`liq so`nadi. Birinchi t.o.n. gacha titrlashda χ ionlar tarkibi o`zgarishi (vodorod ionlari natriy ionlari bilan almashinadi) hisobiga pasayadi. HCl to`liq neytrallangandan so`ng CH₃COOH dissotsiyalana boshlaydi. Shuning uchun

$$\chi_{t.o.n.} \cdot 10^{-3} = c_{NaCl}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) + c_{CH_3COOH} \alpha(\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$$

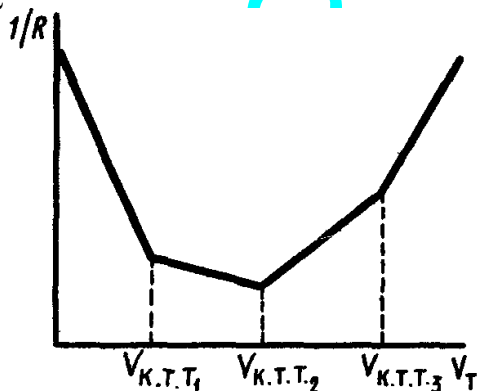
$\lambda_{Na^+} < \lambda_{H^+}$ bo`lganligi uchun $\chi_{t.o.n.1} < \chi_{H^+}$ bo`ladi.

Ikkinchi t.o.n. da kuchsiz kislota to`liq titrlangan bo`ladi, shuning uchun

$$\chi_{t.o.n.2} \cdot 10^{-3} = c_{NaCl}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) + c_{CH_3COONa}(\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{Na^+})$$

$\chi_{t.o.n.2} > \chi_{t.o.n.1}$ bo`ladi, chunki $\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-} > \alpha(\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$.

Ikkinchi t.o.n. dan so`ng ionlar tarkibi va konsentratsiyasi o`zgarishi hisoboga χ oshadi.



62-rasm. Gvayakol ishlab chiqarishda qo`llaniladigan mis katalizatorni

Ba(OH)₂ eritmasi bilan titrlash konduktogrammasi.

Kuchli kislotaning massasi $\omega_{HCl} = V_{t.o.n.} c_t M_{HCl} / 1000$ tenglama yordamida, kuchsiz kislotaning massasi esa $\omega_{HNO_3} = (V_{t.o.n.2} - V_{t.o.n.1}) c_t M_{CH_3COOH} / 1000$ tenglama yordamida topiladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Konduktometrik titrlash qanday usul hisoblanadi?
2. Konduktometrik titrlash usuli nimaga asoslangan?

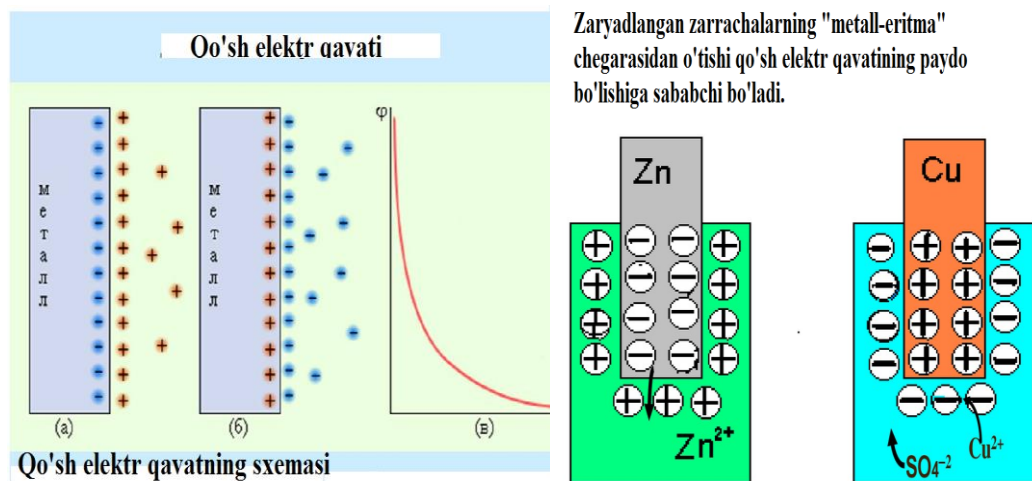
3. Qaysi hollarda konduktometrik titrlash usulidan foydalanish mumkin?
4. Titrlashning oxirgi nuqtasi nimani bildiradi?
5. Titrlashning oxirgi nuqtasi qanday aniqlanadi?
6. Titrant nima?
7. Titrlash egri chiziqlari qanday tuziladi?
8. Nima uchun kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini titrlash egri chizig'ida titrlashning oxirgi nuqtasi ikkita?

6.5. Muvozonatdagi elektrod jarayonlari va elektr yurituvchi kuch

Tayanch iboralar: *elektrod, faza, elektrod jarayonlari, elektr zaryadlari, qo'sh elektr qavat, fazalar chegarasi, yarim element, galvanik element, elektrokimyoviy zanjir, potentsiallar farqi, kimyoviy potensial, elektrokimyoviy potensial, voltmeter, elektr yurituvchi kuch, kontakt va diffusion potensial.*

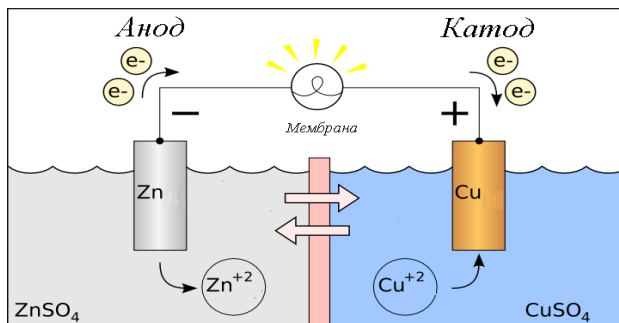
Elektrod deb ionli o'tkazgich (elektrolit) bilan kontaktda bo'ladigan elektron o'tkazuvchi (metall yoki yarim o'tkazgich) fazaga aytiladi.

Elektrodlarda sodir bo'ladigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari elektrod jarayonlarini tashkil etadi. Bu jarayonlarda elektr zaryadlari bir fazadan ikkinchisiga o'tadi. Buning natijasida bir faza yuzasida manfiy zaryadlar, boshqa faza yuzasida - musbat zaryadlar yig'iladi va oqibatda fazalar chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi (63-rasm). Bu qo'sh elektr qavatga muayyan potentsiallarning keskin o'zgarishi movofiq keladi.



63-rasm. Qo'sh elektr qavatining hosil bo'lish sxemasi.

Elektron oʻtkazuvchi faza (metall, grafit) eritma yoki elektrolit suyuqlanmasi birgalikda yarim elementni tashkil etadi. Ikkita yarim elementdan galvanik element (elektrokimyoviy zanjir) tuziladi (64-rasm).



64-rasm. Galvanik element.

Koʻrinib turibiki, elektrokimyoviy zanjirda qattiq fazalar (chap va oʻng elektrodlar) va suyuq fazalar (elektrodlar botirilgan eritmalar yoki suyuqlanmalar) mavjud. Ikki nuqta orasidagi potentsiallar farqi elementar elektr zarrachasini bir nuqtadan ikkinchi nuqtaga olib oʻtish uchun bajariladigan ishga teng. Agar har ikkala nuqta bir fazada joylashgan boʻlsa, u holda zaryadni olib oʻtish elektr ishiga teng boʻlib, bu nuqtalar orasidagi potentsiallar farqini oʻlchash yoki hisoblash mumkin. Agar nuqtalar har xil fazalarda joylashgan boʻlsa, elementar zarrachani olib oʻtish nafaqat elektr ishiga, balki kimyoviy ishga ham bogʻliq boʻladi. Chunki, zarrachaning har xil fazalardagi kimyoviy potentsiali bir xil emas. Shuning uchun zaryadlangan zarrachaning ayni fazadagi energetik holati uning kimyoviy potentsiali va elektr energiyasi summasi bilan xarakterlanadi:

$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$ unda μ_i – elektrokimyoviy potentsial; φ – faza ichida nuqtalar orasidagi potentsiallar farqi.

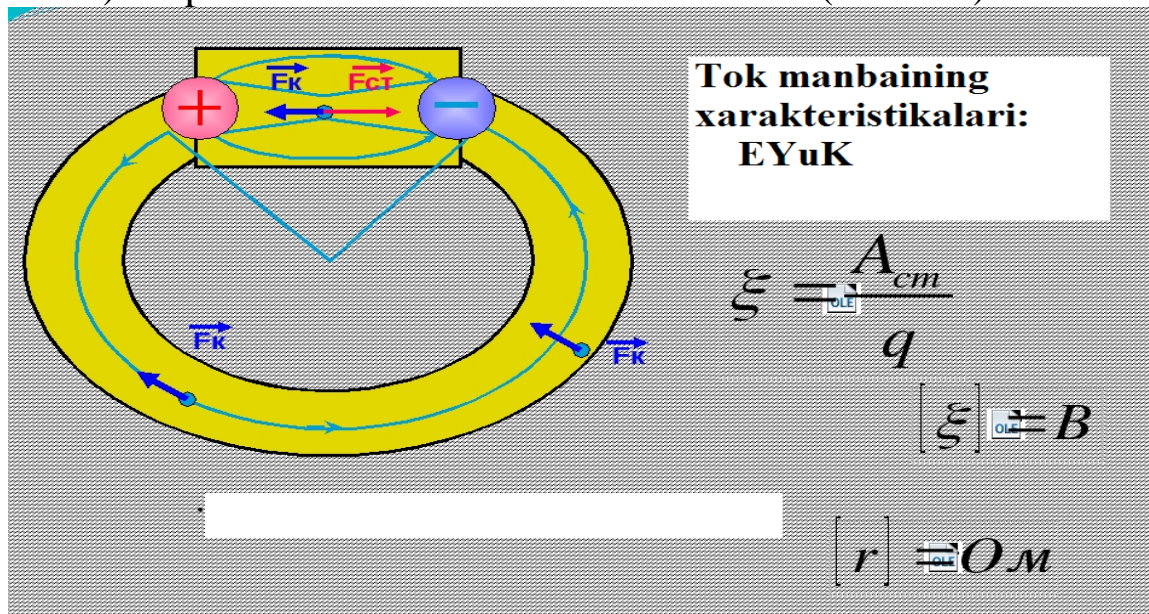
Zaryadlangan zarrachaning I va II fazalardagi muvozanatining sharti elektrokimyoviy potentsiallar tengligi bilan belgilanadi:

$\tilde{\mu}_i^I = \tilde{\mu}_i^{II}$ zaryadlangan zarrachaning I fazadan II fazaga olib oʻtish ishi esa bu fazalardagi elektrokimyoviy potentsiallar farqiga teng.

$\tilde{\mu}_i^I - \tilde{\mu}_i^{II} = \mu_i^I - \mu_i^{II} + z_i F \varphi^I - z_i F \varphi^{II}$ Muvozanat paytida bu ish nolga teng.

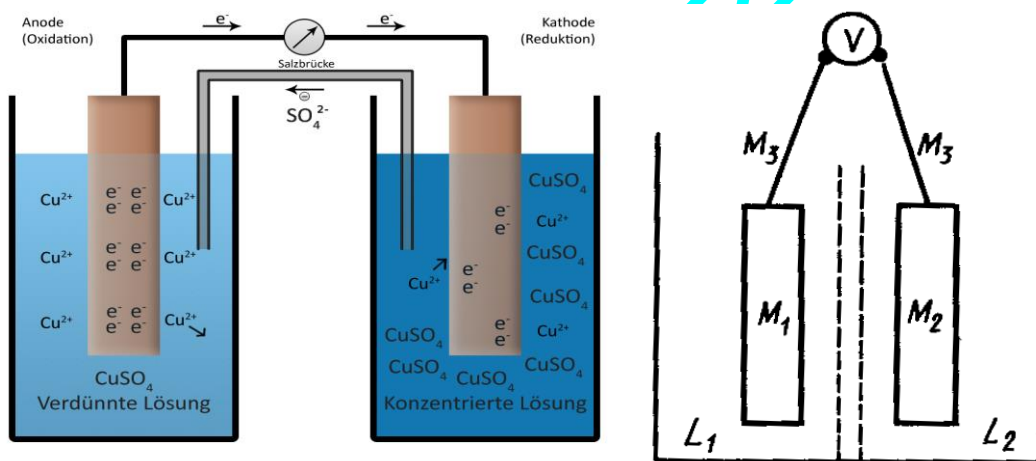
Real jarayonda elementar zaryadni bir fazadan ikkinchisiga olib oʻtishga bir vaqtning oʻzida kimyoviy va elektrokimyoviy ish bajariladi. Shuning uchun elektrokimyoviy potentsial bilan bogʻliq umumiy energetik effekt aniqlanadi. Shu sababli elektr potentsiallarning absolyut (mutloq) farqlarini aniqlashning imkoni

yo`q. Faqatgina elektrokimyoviy zanjirning elektr yurituvchi kuchini (EYuK) eksperimental usulda o`lchash mumkin (65-rasm).



65-rasm. Elektr yurituvchi kuch.

EYuK – bu ayni bir fazada joylashgan ikki nuqta orasidagi potentsiallar farqi hisoblanadi. Bu nuqtalar ayni bir metallda yoki metall yuzasi yaqinidagi vakuumda joylashgan bo`lishi mumkin. Odatda bu nuqtalar elektrokimyoviy zanjirning ikki uchida bo`lgan metallda joylashgan bo`ladi. Agar zanjirning ikki uchida bir xil metall bo`lsa, bunday zanjirga to`g`ri uzib qo`yilgan zanjir deyiladi (66-rasm).



66-rasm. To`g`ri uzib qo`yilgan zanjir.

Elektrokimyoviy zanjirda potentsiallarning keskin o`zgarishi tok bosib o`tadigan yo`ldagi istalgan fazada hosil bo`lishi mumkin.

66-rasmda tasvirlangan zanjir misolida potentsiallarning keskin o`zgarishi tabiatini qarab chiqaylik. Voltmetr (V) dan chiquvchi har

ikkala sim bir xil metall (M_3) dan yasalgan bo'lsin. Yuqori qarshilikka ega voltmeter L_1 va L_2 eritmalarga botirilgan M_1 va M_2 metall elektrodlar orasidagi potentsiallar farqini o'lchaydi. Voltmetr qarshiligi cheksiz katta bo'lganligi uchun u orqali cheksiz kichik miqdor tok o'tadi. Shuning uchun 1 va 2 klemmlar orasida vacuum deb hisoblash mumkin. Kirxgoff qonuniga muvofiq tutashtirilgan zanjirdagi barcha potentsiallar o'zgarishi yig'indisi nolga teng:

$$\varphi_{V-M_3} + \varphi_{M_3-M_1} + \varphi_{M_1-L_1} + \varphi_{L_1-L_2} + \varphi_{L_2-M_2} + \varphi_{M_2-M_3} + \varphi_{M_3-V} + E = 0$$

bunda E – voltmeterda o'lchangan potentsiallar farqi (elektr yurituvchi kuch), qolgan qo'shiluvchilar fazalar chegarasidagi potentsiallar o'zgarishi. Vakuum – metall M_3 va metall M_3 – vakuum (φ_{V-M_3} va φ_{M_3-V}) fazalar chegarasidagi potentsiallarning keskin o'zgarishiga sathdagi potentsial deyiladi. Ular qiymat jihatdan teng, ishoralari esa qarama – qarshi. Shuning uchun bir – birini kompensatsiyalaydi. $\varphi_{M_2-M_3}$ va $\varphi_{M_3-M_1}$ potentsiallar o'zgarishining yig'indisi $\varphi_{M_2-M_1}$ ga teng. Unga kontakt potentsiali deyiladi. Metall 1 – eritma 1 va eritma 2 – metall 2 ($\varphi_{M_1-L_1}$ va $\varphi_{L_2-M_2}$) chegarasidagi potentsiallar o'zgarishiga elektrd potentsiallar φ_+ va φ_- yoki galvani potentsiallar deyiladi. Ular ishorasi jihatdan qarama – qatshi bo'ladi. Ikki eritma chegarasidagi potentsiallar o'zgarishi ($\varphi_{L_1-L_2}$) ga diffuzion potentsial deyiladi. Kontakt va diffuzion potentsiallar tabiatiga ko'ra manfiy yoki musbat bo'lishi mumkin. Yuqoridagilarni inobatga olib EYuK tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$E = \varphi_+ + \varphi_- \pm \varphi_{kontakt} \pm \varphi_{diffuzion}$$

Elektrokimyoviy zanjirning elektr yurituvchi kuchi barcha fazalar chegarasida vujudga keladigan potentsiallarning algebraik yig'indisiga teng.

Takrorlash uchun savollar.

1. Elektrod deb nimaga aytiladi?
2. Elektron o'tkazuvchi faza deganda nima nazarda tutiladi?
3. Elektrod jarayonlarini nima tashkil etadi?
4. Qo'sh elektr qavat qanday paydo bo'ladi?
5. Yarim element deganda nimani tushunasiz?
6. Elektrokimyoviy zanjir qanday tuziladi?
7. Zaryadlangan zarrachaning ayni fazadagi energetik holati nima bilan xarakterlanadi?

8. Zaryadlangan zarrachaning I va II fazalardagi muvozanatining sharti nimadan iborat?
9. Sathdagi potensial qaysi chegarada paydo bo'ladi?
10. Kontakt va diffuzion potenciallar tabiatiga ko'ra qanday bo'lishi mumkin?

6.6. Diffuzion potensial

Tayanch iboralar: *diffuzion potensial, elektrokimyoviy zanjir, membrana, diffuziya tezligi, potenciallar farqi, elektrolitik ko'priq.*

Diffuzion potensialning mohiyatini quyidagicha tushuntirish mumkin. Aytaylik, elektrokimyoviy zanjirda KA elektrolitning turli konsentratsiyadagi ikki eritmasi L_1 va L_2 membrana orqali ajratilgan bo'lsin. Bunday holatda ionlarning konsentratsiyasi yuqori bo'lgan L_1 eritmada konsentratsiyasi past bo'lgan L_2 eritmaga o'tishi sodir bo'ladi. Agar kationlarning diffuziya tezligi anionlarning diffuziya tezligidan katta bo'lsa, unda muayyan vaqt o'tgandan keyin birinchi eritmada ikkinchi eritmaga anionlarga nisbatan kationlar ko'proq o'tadi. Natijada L_1 eritmada ortiqcha manfiy zaryadlar, L_2 eritmada ortiqcha musbat zaryadlar to'planadi. Eritmalar orasida paydo bo'ladigan potenciallar farqi diffusion potensialga muvofiq keladi. Diffuzion potensialning kattaligi haroratga, konsentratsiyaga, kation va anionlarning harakatchanliklariga, umuman olganda eritmalarning ion tarkibiga bog'liq bo'ladi. Odatda u bir necha o'n millivolt dan oshmaydi.

$E = \varphi_+ + \varphi_- \pm \varphi_{\text{kont}} \pm \varphi_{\text{diff}}$ tenglamaga muvofiq elektrokimyoviy zanjirning EYuK si tarkibiga diffusion potensial ham kiradi. Ammo, diffusion potensialni eksperimental o'lchash va hisoblash ancha murakkab. Shuning uchun uni minimumgacha kamaytirishga harakat qilishadi. Buning uchun Π – ko'rinishdagi elektrolitik (tuz) ko'priq ionlarining harakatchanligi yaqin bo'lgan (masalan, KCl) elektrolitning to'yingan eritmasi bilan to'ldiriladi. Elektrolitik ko'priq eritmalarda orasiga qo'yiladi. Eritmalardagiga nisbatan elektrolitik ko'priqda ionlar konsentratsiyasi yuqori bo'lganligi uchun suyuq chegaralar orqali faqat K^+ va Cl^- ionlari diffuziyalanadi. Har ikkala chegaralarda kichik va qarama qarshi zaryadli diffusion potenciallar paydo bo'ladi. Ular o'zaro kompensatsiyalanadi.

6.7. Galvanik element

Tayanch iboralar: *tashqi va ichki zanjirlar, EYuK, galvanik element, elektrolitik ko`prik, Yakobi – Daniel elementi, konsentratsion galvanik element.*

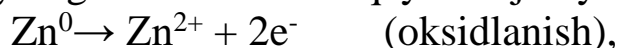
Elektrokimyoviy zanjirda tashqi va ichki zanjirlar farqlanadi. Tashqi zanjir – bu elektrodlardan chiqadigan similar va EYuK ni o`lchaydigan asbob. Galvanik element ichki zanjirni tashkil etadi.

Kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantirib beradigan ikki elektroddan iborat qurilmaga kimyoviy galvanik element deyiladi.

Elektrodlar eritmaları bir – biri bilan KCl ning to`yingan eritmasi bilan to`ldirilga elektrolitik ko`prik orqali tutashtiriladi. Bu ko`prik eritmalar orasida elektr o`tkazuvchanlikni ta`minlagan holda, ularning o`zaro diffuziyasiga to`squinlik qiladi.

Galvanik elementdagi muvozonatdagi elektrodlar o`z – o`zidan muvozonatda bo`lmagan sistemani hosil qiladi. Metallarda elektronlar zichliklarining har xilligi va ularning tashqi zanjir orqali bir metallardan ikkinchisiga o`tishga intilishi muvozonat buzilishiga sabab bo`ladi. Bir vaqtning o`zida ichki zanjir orqali ionlar olib o`tiladi. Masalan, tashqi zanjir orqali (67-rasm) elektronlar chapdan o`ngga harakatlanganda chap elektrodda oksidlanish reaksiyasi $M_1 \rightarrow M_1^{z+} + ze^-$, o`ngdagi elektrodda esa qaytarilish reaksiyasi $M_2^{z+} + ze^- \rightarrow M_2$ sodir bo`ladi. Kationlar ichki zanjir orqali M_1 dan M_2 tomon harakatlanadi. Ionlarning o`tishi muvozonat qaror topgancha davom etadi. Misol tariqasida Yakobi – Daniel elementini keltirish mumkin (67-rasm).

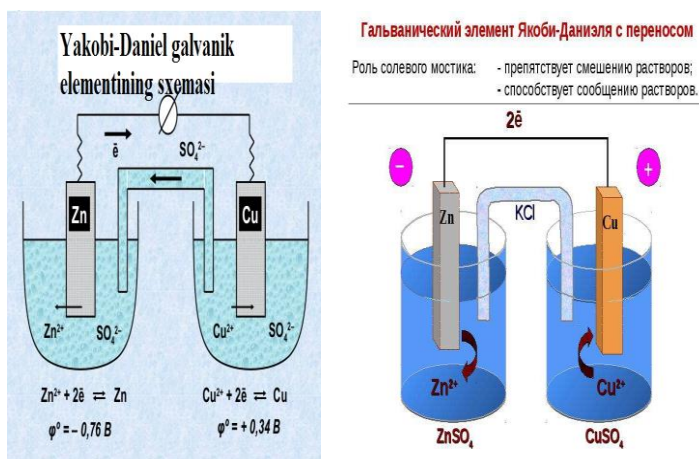
Tutashtirilmagan element tormozlangan va nomuvozonat holatida bo`lib, bu holatda istalgancha turishi mumkin. Metall similar yordamida elektrodni tutashtirish tormozlanishni olib tashlaydi. Zn – elektrodda quyidagi termodinamik qaytmas jarayon boradi



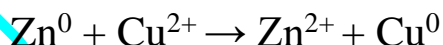
Cu - elektrodda esa



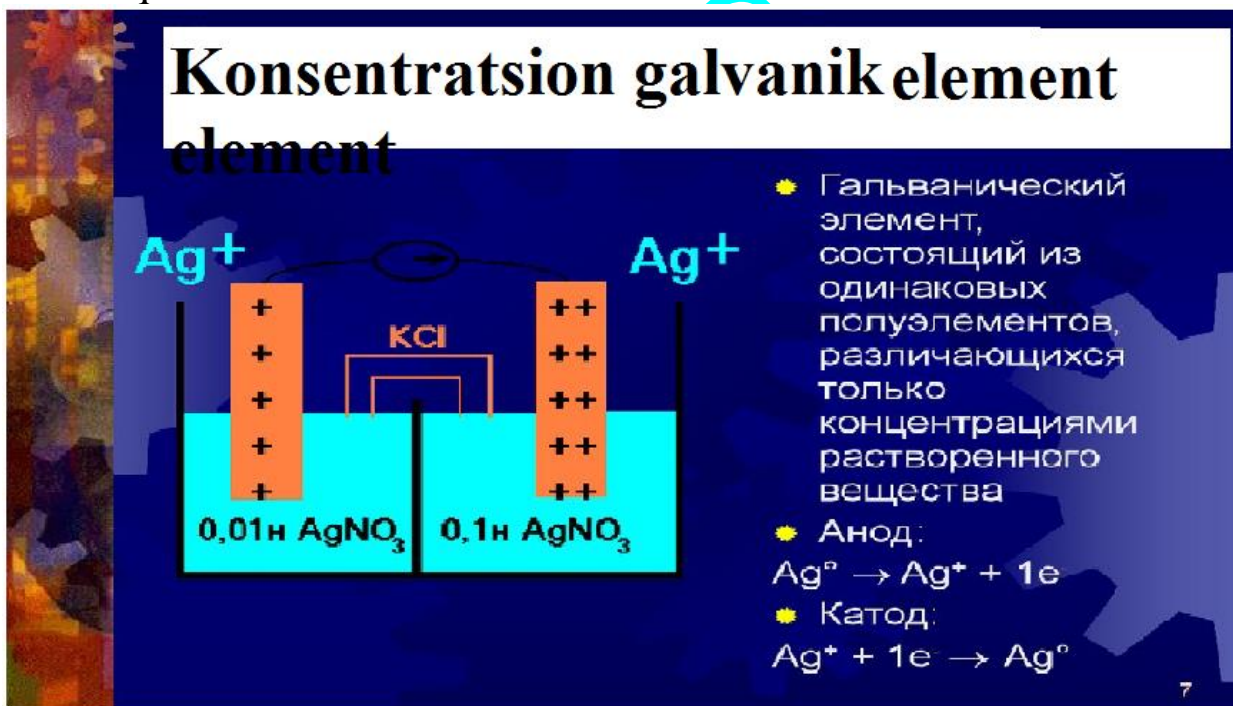
Tok hosil bo`lishining umumiy tenglamasi quyidagicha:



67-rasm. Yakobi-Daniel galvanik lementining sxematik ifodasi.

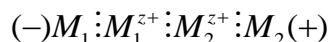


Amaliyotda baʼzan konsentratsion galvanik elementlardan foydalaniladi. Bunday elementlar bir elektrolit (masalan, AgNO_3) ning turli konsentratsiyadagi eritmalariga tushirilgan ikkita bir xil elektrodlar (masalan, Ag) dan tashkil topgan (68-rasm.). Elektrolitning konsentratsiyasi yuqori boʻlgan eritmadan konsentratsiyasi past eritmaga olib oʻtish ishi elementda elektr tokining manbai boʻlib xizmat qiladi.

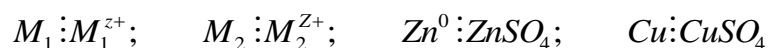


68-rasm. Konsentratsion galvanik element. Galvanik element va elektrodning sxematik tasvirlanishi

Kimyoviy galvanik elementni quyidagicha tasvirlash qabul qilingan



Yaxlit chiziqlar bilan $q - q$ va $q - s$ fazalar yuzasi ajratiladi. Shtrix chiziqlar bilan eritmalar chegaralanadi. Elektrod eritma bilan birgalikda yarim elementni tashkil etadi. Yarim elementlar quyidagicha tasvirlanadi:



Galvanik element tutashtirilganda yarim elementlar potentsiallari farqiga teng bo'lgan EYuK vujudga keladi. Qaytarilish sodir bo'ladigan musbat elektrod potentsialidan oksidlanish sodir bo'ladigan manfiy elektrod potentsiali ayriladi. Shunday qilinganda zanjirning EYuK si musbat bo'ladi. Shuning uchun umumiy tenglamani shunday yozish kerakki, uning chap tarafiga manfiy elektrod metalli joylashsin. Masalan, $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$

$AgNO_3$ ning turli konsentratsiyadagi eritmalariga tushirilgan kumush elektrodlardan iborat konsentratsion galvanik element quyidagicha tasvirlanadi:



Agar $C_1 < C_2$ bo'lsa, u holda chap elektrod eritmaga Ag^+ ionlarini chiqaradi va o'zi manfiy zaryadlanadi. O'ng elektrodda Ag^+ ionlari zaryadsizlanadi va buning natijasida elektrod musbat zaryadlanadi.

Mabodo elektrod eritma bilan ion almashmasa, u holda uning belgisi qavs ichiga olinadi. Masalan, vodorod bilan to'yingan va HCl eritmasiga botirilgan platinadan yasalgan elektrod quyidagicha tasvirlanadi: $(Pt) H_2/HCl$

Takrorlash uchun savollar.

1. Galvanik element nima?
2. Galvanik element elektrokimyoviy zanjirning qaysi qismini tashkil etadi?
3. Galvanik elementda nima uchun elektrodlar eritmaları elektrolitik ko'prik bilan tutashtiriladi?
4. Kationlar ichki zanjir orqali qaysi yo'nalishda harakatlanadi?
5. Yakobi – Daniel elementining sxemasini tushuntiring.
6. Elektr yurituvchi kuch qanday paydo bo'ladi?
7. Tutashtirilmagan element qanday holatda bo'ladi?
8. Konsentratsion galvanik elementlardan qanday tuziladi?

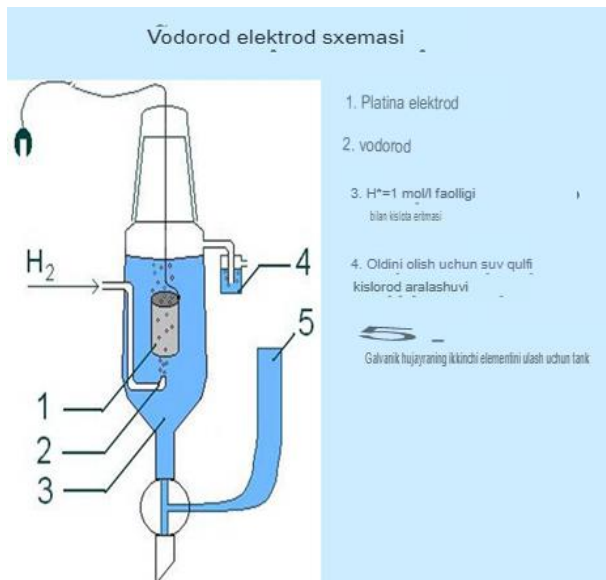
9. Galvanik elementda elektr tokining manbai bo`lib nima xizmat qiladi?

10. Kimyoviy galvanik elementni sxematik tasvirlang.

6.8. Elektrodning standart potentsiali. Standart potentsiallarning vodorod shkalasi

Tayanch iboralar: standart potentsial, elektrokimyoviy aktivlik, elektrod potentsiallarining farqi, vodorod elektrodi, platinali plastinka, kontakt potentsiali, diffusion potentsial, elektrodning vodorodli shkalasi.

Standart potentsial φ^0 elektrod tabiatiga bog`liq bo`lib, uning elektrokimyoviy aktivligini xarakterlaydi. Ayni erituvchida va berilgan haroratda standart potentsialning kattaligi doimiy bo`ladi. φ^0 ning absolyut qiymatini aniqlash mumkin emas, chunki, voltmetr yordamida ikki elektrod potentsiallarining farqi o`lchanadi. Shuning uchun φ^0 ni o`lchash uchun potentsiali shartli ravishda nol deb qabul qilingan standart vodorod elektrodi (SVE) va standart tekshiriladigan elektroddan iborat element tuziladi. Standart vodorod elektrodi 69-rasmda keltirilgan. U vodorod ionlarining aktivligi birga teng bo`lgan kislota eritmasiga botirilgan platinali plastinkasidan tashkil topgan.



Platinali plastinka o`zgarmas haroratda $1,013 \cdot 10^5$ Pa bosim bilan yuboriladigan vodorod gazining oqimi ostida bo`ladi. Standart potentsialning fizikaviy ma`nosini tenglamadan foydalanib aniqlash mumkin. Agar bu tenglamadagi $\varphi = \varphi^0_{2H^+}$, $H_2 = 0$ bo`lganligi uchun elementning EYuK si elektrod potentsialiga teng bo`ladi: $E = \varphi^0 + \varphi_{kont} \pm \varphi_{diff}$

69-rasm. Standart vodorod elektrod.

Bundan ko`rinadiki, elektrodning standart potentsiali tarkibida kontakt potentsiali bilan diffusion potentsiali, ya`ni o`lchab bo`lmaydigan kattaliklar kiradi. Shuning uchun u absolyut qiymat

bo'la olmaydi. Ammo u elektrodda sodir bo'ladigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyasining standart Gibbs energiyasini ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa va $T = 298$ K) belgilab beradi. Shunday qilib, standart potensial deganda ionlar aktivligi birga tehg bo'lgandagi elektrodning standart sharoitdagi potentsiali tushuniladi. φ_{kont} elektrodning standart potentsiali tarkibiga kirganligi uchun φ_{diff} tuz ko'prik yordamida minimumga keltiriladi. U holda elementning EYuK quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi: $E = \varphi^0 +$

$P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa va $T = 298$ K da standart vodorod elektrodi va o'rganilayotgan elektroddan tashkil topgan elementning EYuK si o'lchanib, o'rganilayotgan elektrodning vodorodli shkalasidagi potentsiali φ^0 olinadi. Masalan,

$\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ reaksiyasi boradigan $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}=1)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1)|\text{H}_2(\text{Pt})(+)$, elementning EYuK si $\varphi^0 \text{Zn}^{2+}$, $\text{Zn}^0 = -0,762$ V ga teng. Agar elektrod standart vodorod elektrodiga nisbatan manfiy bo'lsa, uning ishorasi ham manfiy bo'ladi va aksincha.

Muayyan tartibda joylashtirilgan standart potentsiallar kuchlanishlar (vodorod shkalasi) qatorini tashkil etadi. Vodorod shkalasi bo'yicha ba'zi standart elektrod potentsiallari qiymatlari 11-jadvalda keltirilgan.

11-jadval.

Vodorod shkalasi bo'yicha ba'zi standart elektrod potentsiallari qiymatlari

Elektrod	Elektroddagi jarayon	$\varphi^0 \cdot \text{B}$
Li^+, Li^0	$\text{Li}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Li}^0$	- 3,24
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}^0$	- 0,762
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$	- 0,441
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}^0$	- 0,403
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^0$	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}^0$	- 0,140
$2\text{H}^+, \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$	- 0,000
$\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e^- \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	0,199
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$	0,345
$\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}_3\text{AsO}_3, \text{H}^+$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
Hg^+, Hg^0	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}^{2+}$	0,789
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771

Ag^+, Ag^0	$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$	0,799
$\text{Cl}_2, \text{Cl}^- (\text{Pt})$	$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	1,44
$\text{F}, \text{F}_2 (\text{Pt})$	$2\text{F}^- + 2e^- \leftrightarrow \text{F}_2$	2,87

Agar turli metallardan tashkil topgan yarim elementlardan galvanik element tuzilsa, kuchlanishlar qatorida yuqorida joylashgan metall o`zidan pastda turadigan metallga nisbatan manfiy potensialga ega bo`ladi. Musbatroq potensialdan manfiyroq potensial ayrilsa, potensial ishorasidan qat`iy nazar EYuK qiymati musbat bo`ladi.

Standart elektrod potensialini bilgan holda ionlarning turli aktivliklaridagi yarim elementlarning potensialini hisoblash mumkin.

Misol. 0,01M Cd^{2+} eritmasiga botirilgan Cd elektrodining potensialini hisoblang.

Yechish. Elektrodda quyidagi reaksiya sodir bo`ladi: $\text{Cd}^0 - 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}$. Jadvaldan foydalanib

$\varphi^0_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0} = -0,403$ V ekanligini topamiz. Elektrod potensialini quyidagi tenglama bo`yicha hisoblaymiz:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0} = \varphi^0_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0} + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}} = -0,403 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,01 = -0,462\text{B}$$

Takrorlash uchun savollar.

1. Standart elektrod potentsiali (φ^0) nima?
2. Standart elektrod potentsialining absolyut qiymatini o`lchash mumkinmi? Nima uchun?
3. Standart vodorod elektrodu (SVE) ni tasvirlang.
4. Elektrodning standart potentsiali tarkibida qanday potentsiallar kiradi?
5. Tuz ko`prik nima maqsadda ishlatiladi?
6. Elektrodning vodorodli shkalasidagi potentsiali. Nima?
7. Elektrodning ishorasi qanday aniqlanadi?
8. Kuchlanishlar qatorida yuqorida joylashgan metall o`zidan pastda turadigan metallga nisbatan qanday potentsialga ega bo`ladi?
9. Nega EYuK ning qiymati doim musbat bo`ladi?
10. Standart elektrod potentsialini bilgan holda nimani hisoblash mumkin?

6.9. Qaytar va qaytmas elektrodlar. Qaytar elektrodlar tasnifi

Tayanch iboralar: *termodinamik qaytar elementlar, elektrolizyor, qaytmas elementlar, potensial belgilovchi jarayonlar, birinchi turdagi elektrodlar, gaz elektrodleri, vodorod elektrodi.*

Elementning termodinamik qaytar bo`lishi shartlaridan biri undan cheksiz kichik miqdorda tok o`tishidir. Agar elementdan o`lchab bo`ladigan tok o`tsa u termodinamik qaytar bo`lmay qoladi va tokning kimyoviy manbaiga yoki elektrolizyorga aylanadi.

Zanjir uzilgandan keyin har qaysi elektrodda muvozonat qaror topsa, bunday elementlarga qaytar elementlar deyiladi. Tashqi tok manbaidan qarama – qarshi yo`nalishga EYuK qiymati o`shanday bo`lgan tok yuborilsa qaytar elementdagi reaksiyani to`xtatish mumkin. Agar tashqi tok manbaining EYuK kichik qiymatga oshirilsa, reaksiya teskari yo`nalishga boradi.

Agar zanjir uzilgandan keyin ham elektrodlarda jarayon davom etaversa hamda elektr tokining yo`nalishi o`zgartirilganda boshqa reaksiyalar sodir bo`lsa, bunday elementlarga qaytmas elementlar deyiladi. Qaytar elementga oldin qarab chiqilgan Yakobi – Daniel elementi misol bo`ladi. Unda tok yo`nalishi o`zgartirilsa $Zn + Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$ reaksiya yo`nalishini o`zgartiradi. $Cu^0 | CuSO_4$ elektrodi qaytar hisoblanadi. Tok yo`nalishi o`zgartirilganda quyidagi reaksiyalar sodir bo`ladi: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ va $Cu^0 - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$. Potensial belgilovchi jarayonlarda ishtirok etuvchi moddalarning xossalari hamda tuzilishi bo`yicha barcha qaytar elektrodlar quyidagi guruhlariga ajratiladi: birinchi turdagi, ikkinchi turdagi elektrodlar, oksidlanish – qaytarilishli va ionselektiv.

Birinchi turdagi elektrodlar. Vodorod elektrodi. Birinchi turdagi elektrodlariga kationlarga nisbatan qaytar bo`lgan metall elektrodlar, anionlarga nisbatan qaytar bo`lgan metalloiddi elektrodlar misol bo`ladi. Elektrodning u yoki bu ionga nisbatan qaytarligi uning potensialining ayni ion konsentratsiyasiga bog`liqligidir. $M | M^{z+}$ tipidagi metall elektrodlariga $Zn^0 | Zn^{2+}$, $Cu^0 | Cu^{2+}$, $Ag^0 | Ag^+$ va boshqalar misol bo`ladi. Ularning elektrod potentsiali tenglama bilan belgilanadi va faqat metall ionlarining konsentratsiyasiga (aktivligiga) bog`liq bo`ladi. Anionlarga nisbatan qaytar bo`lgan elektrodlar uchun tenglama qo`llaniladi. Anionga nisbatan qaytar bo`lgan metalloiddi elektrodiga selen elektrodi $Se | Se^{2-}$ misol bo`ladi.

Shuningdek, birinchi turdagi elektrdlarga kationga nisbatan ham, anionga nisbatan ham qaytar bo`lishi mumkin bo`lgan gaz elektrodleri ham kiradi. Ular (metall) gaz/eritma sxemasi bo`yicha yaratiladi. Gaz elektrodlerida metall elektronlarni tashish va reaksiya sodir bo`lishida yuza hosil qilish uchun kerak bo`ladi. Metall eritmadagi moddalarga nisbatan inert bo`lishi kerak. Vodorod elektrodi (Pt)H₂ | H⁺ gaz elektrodlerining tipik vakili hisoblanadi. Amaliyotda turli konstruksiyadagi vodorod elektrodidan foydalaniladi. U muayyan aktiylikka ega bo`lgan vodorod ionlari tutgan eritmaga platina qorasi yugurtirilgan platina plastinkasidan iborat. Platina qorasi yuzani kengaytirish uchun ishlatiladi. Plastinka vodorod oqimi bilan yuvilib turiladi (69-rasm).

Molekulyar vodorod platina yuzasiga adsorbsiyalanib atomlarga ajraladi. Atomlar oksidlanadi. Hosil bo`lgan vodorod ionlari suv molekulalari bilan gidratlanadi va xuddi metall kristall panjarasidan o`tgandagiga o`xshash eritmaga o`tadi. Shuningdek, vodorod ionlari eritmadan platina yuzasiga ham o`tishi va qo`sh elektr qavat hosil qilishi mumkin. Vodorod elektrodining potentsiali haroratga, eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasiga va elektrod yuzasidagi vodorod bosimiga bog`liq bo`ladi. Agar elektrodda $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ reaksiya sodir bo`lsa, u holda elektrod potentsiali quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\varphi_{2\text{H}^+, \text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

Bunda P_{H_2} – vodorodning elektrod yuzasidagi parsial bosimi. U taxminan 1 ga teng. $\varphi_{2\text{H}^+, \text{H}_2}^0 = 0$ bo`lgani uchun potentsial quyidagiga teng bo`ladi

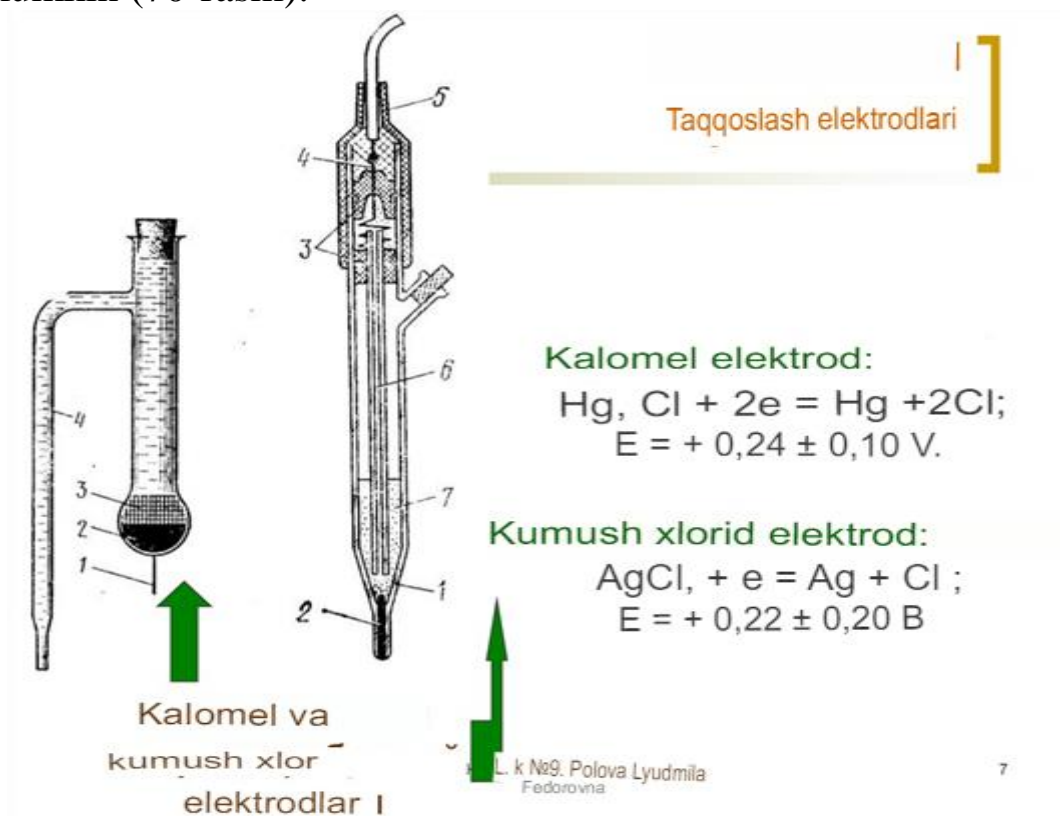
$$\varphi_{2\text{H}^+, \text{H}_2} = 0,0591 \lg a_{\text{H}^+}$$

Vodorod elektrodi potentsiallarning aynan qiymatini beradi. Uning kamchiligi shundaki, u tajriba sharoitiga juda sezgir: yuqori tozalikdagi vodorod, platina yuzasining aktiv holati, eritmada oksidlovchi va qaytaruvchilarning bo`lmasligi talab etiladi.

Ikkinchi turdagi elektrodlar. Kalomel va xlorkumushli elektrodlar

Ikkinchi turdagi elektrodlar metall, shu metallning qiyin eruvchan tuzi va shu tuz anioni saqlagan yaxshi eriydigan ikkinchi birikmadan tashkil topgan bo`ladi. Bunday elektrodleri shartli ravishda quyidagicha belgilashadi: $\text{M} | \text{MA} | \text{A}^z$. Ikinchi turdagi

elektrodlar jumlasiga kalomel va xlorkumushli elektrodlarni kiritish mumkin (70-rasm).



70-rasm. Kalomel va xlorkumushli elektrodlar.

Tuzilishining oddiyligi va potentsiallarning qiymatini a'lo darajada aynan ifodalashi tufayli bu elektrodlardan turli galvanik elementlarda taqqoslash elektrodi sifatida foydalaniladi.

Xlorkumushli elektrod. Xlorkumushli elektrod $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$ quyidagicha tuzilishga ega: kumush xlorid qatlami bilan qoplangan kumush sim KCl ning to'yingan eritmasiga botirilgan. Idish tekshiriladigan eritma bilan kontaktda bo'lishi uchun mikrotirqishga ega. Asosiy kimyoviy reaksiya $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$ bilan birga AgCl tuzining erish yoki cho'kish reaksiyasi yo'ldosh bo'ladi $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

Umumiy jarayon $\text{AgCl} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$ anionga nisbatan qaytar bo'lgan elektrodning potensialini hisoblash tenglamasining ko'rinishini belgilaydi

$$\varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}^0, \text{Cl}^-} = \varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}^0, \text{Cl}^-}^0 - 0,05911 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Takrorlash uchun savollar.

1. Ionlarning harakatlanish tezligi, absolyut tezligi deganda nima nazarda tutiladi?
2. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka ta'rif bering hamda ularning formulalarini yozing.
3. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qanday omillarga bog'liq?
4. Eritmalarning elektr qarshiligi qanday o'lchanadi?
5. Eritmalar elektr o'tkazuvchanligi asosida qanday fizik-kimyoviy kattaliklar aniqlanadi?
6. Konduktometrik titrlashning qanday turlarini bilasiz?
7. Elementning elektr yurituvchi kuchi deb nimaga aytiladi?
8. Birinchi va ikkinchi tur elektrodni tavsiflab bering.
9. Fardey qonunlarini ta'riflang.
10. Tok bo'yicha unum nima? Elektrokimyoviy reaksiyalar tezligi tok kuchida qanday bog'liq?

VII BOB. KIMYOVIY KINETIKA

Tayanch iboralar: *kinetika, reaksiya tezligi, reagent, reaksiya mahsuloti, sanoat jarayonlarini, kinetik qonuniyatlar, dastlabki va oxirgi holat, matematik balans, oraliq bosqichlar, elementar jarayon, oraliq mahsulot, reaksiya mexanizmi, gomogen reaksiyalar, geterogen reaksiyalar, tormozlovchi modda.*

7.1. Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari.

Kimyoviy kinetika kimyoviy jarayonlar, ularning vaqt mobaynida sodir bo'lish qonuniyatlari va mexanizmi haqidagi ta'limotdir.

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiya tezligini, tezlikni turli faktorlarga bog'liqligini, reaksiyani kechish yo'lini o'rgatadi. Ya'ni reaksiyaga kirishuvchi reagentlar holati va ularni konsentratsiyasini, qo'shimcha moddalar ta'sirini, reaksiya sodir bo'layotgan idish o'lchami va shaklini, harorat va turli nurlar ta'sirini kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sirini o'rgatadi. Kimyoviy kinetikani bilish kimyoviy qurilmalar yasash, sanoat jarayonlarini jadallashtirish va avtomatlashtirishga zarur. Turli dorilarni ta'sir kuchi ham ko'p jihatdan organizmda sodir bo'ladigan biologik jarayonlar tezligiga bog'liq

Avval kimyoviy jarayonlarni termodinamik jihatdan o'rganish usullarini ko'rgan edik. Ya'ni kimyoviy muvozanatni hisoblash usullari, kimyoviy jarayonlarni mumkin bo'lgan yo'nalishini ko'rsatish usullari haqida gap boradi. Shuni ta'kidlash lozimki, moddalar va sistemalarning mavjudligi faqat termodinamika qonuniyatlari bilan emas, balki kinetik qonuniyatlar bilan ham boshqariladi.

Termodinamik jihatdan beqaror bo'lgan ob'ektlar ham amalda ko'p vaqt mavjud bo'lishi mumkin. Organizmdagi biologik jarayonlar tezligi boshqarib borilganligi tufayli o'simlik va hayvonlar tanasi bir zunda CO₂ va N₂O ga aylanmaydi.

Kimyoviy reaksiya tezligi turlicha bo'lishi mumkin. Masalan, portlash reaksiyasi sekundning milliondan bir ulushi mobaynida sodir bo'lsa, ochiq havoda temirning zanglashi ko'p yillar davom etadi.

Kimyoviy reaksiyalar xuddi darsliklarda tenglama tarzida ko'rsatilgandek, kamdan-kam bir bosqichda sodir bo'ladi. Kimyoviy

reaksiya yozilganda odatda dastlabki va oxirgi holat ko'rsatiladi, xolos, ya'ni bu kimyoviy reaksiya matematik balansining ramziy ifodasidir. Aslida reaksiyalar bir qancha oraliq bosqichlar orqali, ya'ni bir qator elementar jarayonlar orqali kechadi. Bu jarayonlarni aniqlash, oraliq mahsulotlarni bilish murakkabligi tufayli qiyindir. Masalan: $\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$ bu xloroformning hosil bo'lish reaksiyasini kinetik jihatdan o'rganib, reaksiya mexanizmini aniqlash, ya'ni Cl - Cl va C - H bog'i qanday uziladi, va H hamda Cl ni HCl bo'lib birikishini, Cl va uglerodlarni CHCl_3 bo'lib birikishini aytish mumkin.

Reaksiyani kinetik jihatdan o'rganishda birinchi galda uning tezligi o'rganiladi. Bunga **formal kinetika** deyiladi. Birinchi galda reaksiya tezligiga konsentratsiya, temperature va bosimning ta'siri o'rganiladi.

Ba'zi atamalar: kimyoviy jarayonda ishtirok etuvchi moddalar dastlabki moddalar yoki **reagentlar** deyiladi. Kimyoviy o'zgarish natijasida hosil bo'ladigan moddalar **reaksiya mahsuloti** deyiladi. Kimyoviy o'zgarishning bir bosqichida hosil bo'lib, boshqasida sarflanadigan modda **oraliq modda** deyiladi. Oraliq modda ishtirokida sodir bo'luvchi reaksiyalar **oraliq reaksiyalar** deyiladi. Bitta fazada ketadigan reaksiyalar **gomogen reaksiyalar** deyiladi. Fazalar chegarasida kechadigan reaksiyalar **geterogen reaksiyalar** deyiladi. Masalan: eritmada sodir bo'ladigan istalgan reaksiya gomogen, katalizator sathida sodir bo'ladigan istalgan reaksiya geterogen bo'ladi. Vaqt birligi ichida kimyoviy reaksiyani borishini kuzatishning turli usullari mavjud. U yoki bu usulni tanlab olish ta'sirlashuvchi moddalar tabiatiga va sistemaning fizikaviy xossasiga bog'liq. Kerakli vaqtda reaksiyani to'xtatish imkoni bo'lsa va uni analiz qilish lozim bo'lsa, reaksiyani keskin sovutish bilan to'xtatiladi, yoki reaksiyani tormozlovchi modda qo'shiladi. Kislota, ishqor, galogenidlar konsentratsiyasi o'zgarishi bilan kechadigan reaksiyalarni o'rganishda titrlash qo'llaniladi.

Sistemaning holatini o'zgartirmay uning tarkibini aniqlashda instrumental analiz usullari juda qulay. Masalan: benzolni bromlashni UB va IQ- spektroskopiya metodlari orqali brom yoki benzolning kamayishini kuzatib borish mumkin.

Kam eruvchan gazlar (O_2 , H_2 , CO_2) ajraladigan reaksiyalarda esa ajralayotgan gazlar bosimini kuzatib kinetika o'rganiladi. Eritmalarda sodir bo'ladigan reaksiyalarda ularning quyidagi fizikaviy xossalari

inobatga olinadi: rangining o'zgarishi, qutblanish tekisligining o'zgarishi, elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi, sinish koeffitsientining o'zgarishi, muzlash temperaturasining o'zgarishi, va h.k. Gaz xromatografiyasi, mass-spektroskopiyasi va izotop belgilash ham keng qo'llaniladi.

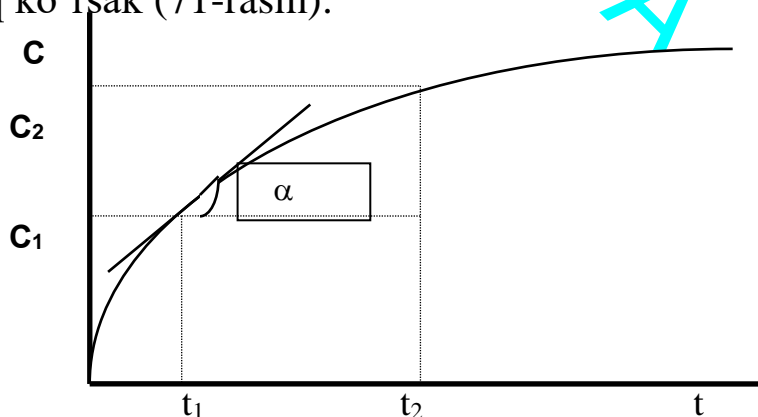
7.2. Kimyoviy reaksiya tezligi

Tayanch iboralar: *reagentlar, mahsulotlar, oraliq mahsulotlar, jarayon tezligi, grafik usul, kinetika egrisi.*

Vaqt va hajm birligida konsentratsiyalarning o'zgarishi kimyoviy reaksiya tezligidir. Reaksiyada reagentlar, mahsulotlar, oraliq mahsulotlari qatnashishi mumkin. Shuning uchun kimyoviy jarayon tezligi haqida umumiy tarzda emas, balki biror-bir komponentga nisbatan tezlik aniqlaniladi. Buning uchun jarayon doimiy hajmida biror-bir komponentning vaqt birligida o'zgarishi kuzatiladi.

Kimyoviy kinetikada grafik usul keng qo'llaniladi. Kimyoviy o'zgarishni vaqt birligida konsentratsiya o'zgarishini ifodalovchi egri chiziq kinetika egrisi deyiladi. Biror-bir komponentga nisbatan kinetika egrisi olinib, u orqali komponentning yig'ilishi yoki sarflanishini kinetik egrisi yordamida bilish mumkin:

Masalan: A reagentning miqdori ma'lum vaqt oralig'ida kamayib boradi. B mahsulot egrisida esa uning konsentratsiyasi ma'lum qiymatgacha ortib borishi ifodalangan. Bu egri chiziqni batafsilroq ko'rsak (71-rasm):



71-rasm. Reaksiya mahsuloti konsentratsiyasining vaqtga bog'liqligi.

t_1 va t_2 vaqt mobaynida mahsulot B konsentratsiyasi C_1 va C_2 bo'ladi. U holda o'rtacha tezlik $v_m = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$ bo'ladi. Agar vaqt

oralig‘i 5 min, konsentratsiya 0,15 dan 0,25 kmol/m³ ga o‘zgarayotgan bo‘lsa

$$V_m = \frac{0,25 - 0,15}{5} = \frac{0,10}{5} = 0,02 \text{ кмоль/м}^3 \text{ мин}$$

Tezlik qiymati doim musbat bo‘lishi uchun reagent konsentratsiyasini kamayishini ifodalash uchun tenglamaning o‘ng tomoni “-” ishora bilan olinadi:

$$V_m = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Umumiy holda $V_m = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$ deb olinadi. Δt - vaqt oralig‘ida o‘rtacha tezlik bir xil emas. Xar bir vaqt oralig‘idagi o‘rtacha tezlik (bir zumdagi tezlik $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ ifoda $\Delta t \rightarrow 0$ ga intilayotgan vaqtdagi chegara, ya’ni $\frac{dC}{dt}$ bilan ifodalanadi:

$$V_i = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \pm \frac{dC}{dt}$$

Har bir oraliqda u $c = f(t)$ egrisidagi tangens burchagi qiymatiga teng bo‘ladi.

$$\frac{dC}{dt} = \text{tg}\alpha$$

$bB + dD = P$ elementar reaksiyani olsak, massalar ta’siri qonuni bo‘yicha: $V = K \cdot C_B^b \cdot C_D^d$ (1)

Massalar ta’siri qonunining kinetik shakli, termodinamik shaklidan farqlanadi. Kinetikada muvozanat konstantasi o‘rniga tezlik ishlatiladi.

Takrorlash uchun savollar.

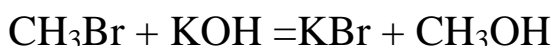
1. Kimyoviy kinetika qanday ta’limot?
2. Kimyoviy kinetika nimani o‘rganadi?
3. Formal kinetika nmani o‘rganadi?
4. Reaksiya tezligi ta’rifini keltiring.
5. Reagent nima?
6. Kimyoviy kinetikada qaysi usuldan foydalaniladi?
7. Kinetik egri chiziq deganda nimani tushunasiz?
8. Massalar ta’siri qonunining kinetik shakli, termodinamik shaklidan qanday farqlanadi?

7.3. Reaksiya tartibi va tezlik konstantasi

Tayanch iboralar: *reagent, reaksiya tartibi, qaytar reaksiya, reaksiyaning umumiy tartibi, tezlik konstantasi, stexiometrik koeffitsient, integrallash doimiyligi, yarim yemirilish davri.*

Kimyoviy reaksiya tezligi bir qator faktorlarga bog‘liq. Berilgan tashqi sharoitda (temperatura, bosim, reaksiya muhiti) tezlik konsentratsiya funksiyasi bo‘ladi. Reaksiya tezligi va reagentlar yoki mahsulot konsentratsiyalari o‘rtasidagi munosabatni bilish uchun berilgan tenglamada ularning miqdori tajribada o‘lchanadi.

Masalan: KBr ni KOH va CH₃Br miqdoriga qarab tezligini aniqlash uchun:



Tajribada ushbu reaksiya tezligini har bir reagent konsentratsiyasini funksiyasi deb qarab o‘lchanadi. Buning uchun dastlabki CH₃Br konsentratsiyasi o‘lchanadi. KOH konsentratsiyasi doimiy qoldiriladi. Ya‘ni KOH juda ortiqcha miqdorda olinishi (boshqasiga nisbatan) natijasida KOH miqdori reaksiya mobaynida juda kam o‘zgaradi.

Bu turkum tajribalarda KBr ning hosil bo‘lish tezligi CH₃Br konsentratsiyasi funksiyasi deb aniqlaniladi $V=f(\text{CH}_3\text{Br})$. So‘ngra CH₃Br ko‘p miqdorda olinib, KBr tezligiga KOH konsentratsiyasining ta‘siri o‘rganiladi: $V=f[\text{KOH}]$. Ya‘ni, KOH + CH₃Br = KBr + CH₃OH reaksiyasida KOH konsentratsiyasi 2 marta oshirilsa, tezlik 2 marta, 3 marta oshirilsa, tezlik ham 3 marta ortishi kuzatiladi va h.k. Binobarin, tezlik konsentratsiyaga proporsionaldir:

$$v_1 = \frac{d[\text{KBr}]}{dt} = K_1[\text{KOH}]$$

Agar tenglamada KOH konsentratsiyasi I darajada berilgan bo‘lsa, reaksiya KOH ga nisbatan I tartibli hisoblanadi.

Xuddi shu kabi yuqoridagi reaksiya tezligi CH₃Br konsentratsiyasiga nisbatan proporsional ekanligi kuzatiladi:

$$v_2 = \frac{d[\text{KBr}]}{dt} = K_2[\text{CH}_3\text{Br}]$$

Reaksiyaning umumiy tezligi $V=K[\text{KOH}][\text{CH}_3\text{Br}]$ ya‘ni [KOH] va [CH₃Br] proporsionaldir. Demak, ko‘rgan reaksiyamiz KOH va CH₃Br ga nisbatan I tartibli, umuman olganda II tartibli.

Reaksiyaning umumiy tartibi turli reagentlarga nisbatan olingan reaksiya tartiblarining yig'indisiga teng.

Yoki: Kimyoviy reaksiya tartibi reaksiyaning kinetik tenglamasidagi reagentlar konsentratsiyalari darajalari ko'rsatkichlarining yig'indisiga teng.

Agar $v = K \cdot C_B^b \cdot C_D^d$ bo'lsa ($\mathbf{b+d}$) reaksiya tartibidir. B modda bo'yicha reaksiya tartibi \mathbf{b} ga teng. D modda bo'yicha reaksiya tartibi \mathbf{d} ga teng. Masalan: gaz fazasida $H_2 + J_2 = 2HJ$ $v_1 = K_1[H_2][J_2]$ umumiy tartib 2 ga teng; vodorod bo'yicha - I, J_2 bo'yicha ham I tartiblidir. Qaytar reaksiyada: $2HJ = J_2 + H_2$ da umumiy tartib II ga teng.

$$v_2 = K_2[HJ]^2$$

$Cl_2 + 2NO \rightarrow 2NOCl$ uchta molekula ishtirok etuvchi reaksiyani ko'rsak: uning tezligi $[Cl_2]$ va $[NO]^2$ ga proporsional:

$$v_1 = \frac{d[NOCl]}{dt} = K_1[Cl_2]; \quad v_2 = \frac{d[NOCl]}{dt} = K_2[NO]^2$$

$$v = K[Cl_2][NO]^2$$

Reaksiya xlor bo'yicha I, NO bo'yicha II, umuman olganda III tartiblidir. III tartibli reaksiya kam uchraydi.

"K"-kimyoviy reaksiya tezlik konstantasi bo'lib, u reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lganda jarayon qanday tezlik bilan borishini ifodalaydi. "K" reaksiyaning muhim xossasi hisoblanadi. Tezlik katta bo'lsa, "K" ham katta bo'ladi. Turli reaksiyalar uchun bu qiymat (ya'ni, "K") keng miqyosda o'zgarishi mumkin. Masalan, oddiy organik reaksiyalar uchun "K" $\approx 10^3 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bo'lsa, neytrallanish reaksiyasi (eng tez sodir bo'ladigan reaksiya) uchun "K" $\approx 10^{11} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sekin sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun "K" juda kichik bo'ladi.

Ko'rinishdan reaksiyaning kinetik tartibini reaksiyaning stexiometrik koeffitsientlaridan aniqlash mumkin. Aslida unday emas. Masalan: $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$ reaksiyasini olsak, HJ bo'yicha tajriba natijasi I tartibli ekanini ko'rsatdi. Vaholanki $2HJ$ qatnashayapti; H_2O_2 bo'yicha ham I tartibli; binobarin reaksiyaning umumiy tartibi II darajalidir.

$$v = \frac{d[J_2]}{dt} = K[H][H_2O_2]$$

2-misol: $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br} + \text{HOH} = (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{HBr}$ da ham reaksiya tartibi reaksiya stexiometrik koeffitsientiga mos tushmaydi. Bu reaksiyaning tartibi HBr ni titrlab oson aniqlanishi mumkin.

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = K[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Bu HBr hosil bo'lish reaksiyasining tezligi $[(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$ ga proporsional. Tajribaning ko'rsatishicha $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$ bo'yicha, birinchi tartibli, suv bo'yicha nolinci tartibli. Umumiy reaksiya tartibi I-tartibli. Ko'rinishda 2 ta molekula ishtirok etayapti.

Reaksiya tartibi I-, II-, kasrli, va nolinci bo'lishi mumkin. Muhimi shundaki, reaksiya tartibi faqat tajriba natijasida topiladi.

Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalari.

Nolinci tartibli reaksiyalar. Nolinci tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasini keltirib chiqarish uchun dC/dT (1) $V=K$ (2) birinchi va ikkinchi tenglamalarni tenglashtirib $K = K_0$ hosil qilamiz. $-dC/dT=K_0$ tenglamasini integrallab quyidagini hosil qilamiz.

$C=K_0t+\text{const}$. Integrallash doimiyligini aniqlash uchun $t=0$, $C=C_0$ deb reaksiyaning hali boshlanmagan holatiga teng deb olsak, u holda $\text{const}=C_0$ bo'ladi deb qarashimiz mumkin.

$$C = C_0 - K_0t \quad (3)$$

Konsentratsiyaning vaqtga bog'liqlik grafigi to'g'ri chiziqdan iborat ekanligini ko'rishimiz mumkin. Bu esa tezlik konstantasi- K_0 ni topishga imkon beradi. $K_0=-\text{tg}\alpha$ ekanligidan (3) formuladan nolinci tartibli reaksiya uchun $K_0=1/t(C_0-C)$ (4) kelib chiqadi.

Nolinci tartibli reaksiyalar

$$r = kC^0 = k$$

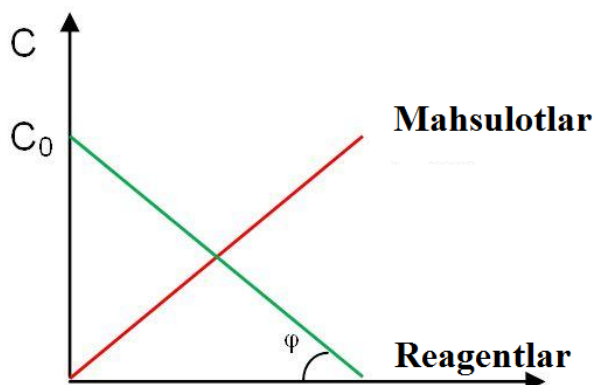
$$-dC/dt = k$$

$$C = C_0 - x$$

$$dx/dt = k$$

$$x = kt$$

$$C = C_0 - kt$$



72-rasm. Nolinci tartibli reaksiya borish vaqtining konsentratsiyaga bog'liqligi.

K_0 -birligi mol/l·s bilan ifodalanadi. Shuni nazarda tutish kerakki, reaksiya boshlanmasdan t vaqt boshidagi konsentratsiya C_0 va boshlangandan keyingi C konsentratsiyalar inobatga olinadi. (4) formuladagi K tezlik konstantasi ma'lum bo'lsa reaksiya tugash vaqtini bilish mumkin. Buning uchun $t=t_k$ va $C=0$ deb olsak $t_k=C_0/K_0$ bo'ladi. Agar $C=C_0/2$ deb olsak (4) formulamizdan yarim aylanish davrini aniqlashimiz mumkin.

$$t_{1/2}=C_0/2K_0 \quad (5) \text{ bo'ladi.}$$

Nolinchi tartibli reaksiyaning yarim aylanish davri olingan modda miqdoriga to'g'ri proporsionaldir.

Birinchi tartibli reaksiyalar

Birinchi tartibli reaksiyaning tezligi $v=-dC/dt=K_1C$ o'rinlarini almashtirsak, $-dC/C=K_1dt$ bo'ladi.

Buni integrallasak, $-\ln C=K_1t+\text{const}$ hosil bo'ladi. Reaksiya boshlanmasdan oldingi holatlarini $\Delta t=0$, $C=C_0$ desak $\text{const}=-\ln C_0$ bo'ladi. U holda $-\ln C=K_1t-\ln C_0$ ga ega bo'lamiz. Bundan birinchi tartibli reaksiya $K_1=1/t \cdot \ln C_0/C$ hosil bo'ladi.

Bu yerda K_1 - birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi,

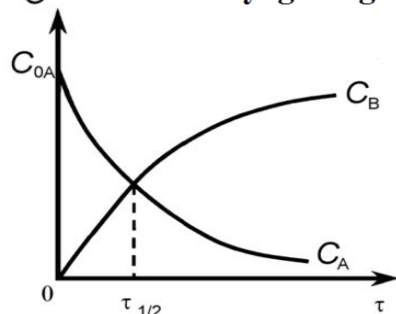
C_0 - boshlang'ich vaqtdagi dastlabki moddaning konsentratsiyasi,

C - t vaqt o'tgandan keyingi dastlabki moddaning konsentratsiyasi.

Birligi s^{-1} (yoki min^{-1}). Agar $\lg C$ ning vaqtga t bog'liqlik grafigi tuzilsa $\text{tg} \alpha$ burchagi orqali K_1 topishimiz mumkin.

$\text{tg} \alpha = -K_1/2,303$ chiqadi.

**Birinchi tartibli reaksiya vaqtining
 C konsentratsiyaga bog'liqligi**



$$\tau = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{C_0}{C}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$$

k_1 – **birinchi tartibli
reaksiyaning tezlik
konstantasi**

73-rasm. Birinchi tartibli reaksiya borish vaqtining konsentratsiyaga bog'liqligi.

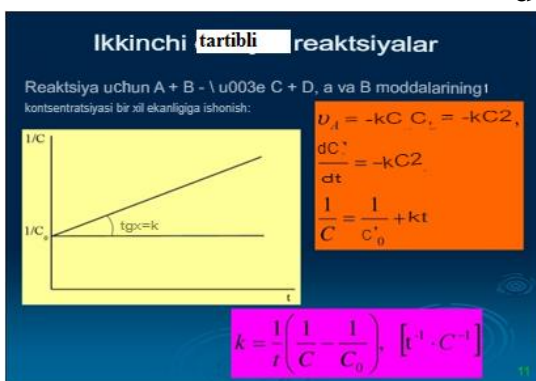
Birinchi tartibli reaksiyaning yarim aylanish davri $t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{c_0/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2$, kelib chiqadi. Bundan shunday xulosa qilish mumkinki, dastlabki modda qanday konsentratsiyada olinmasin uning yarmisi aynan bir xil vaqtda reaksiyaga kirishadi.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar

Ikkinchi tartibli reaksiyaning tezligi $V = -dC/dt = K_2 C_1 C_2$

Agar konsentratsiyalari teng bo'lsa, $-dC/dt = K_2 C^2$ yozish mumkin. Hadlarini bir tomonga o'tkazib integrallasak:

$$-dC/C^2 = K_2 dt$$



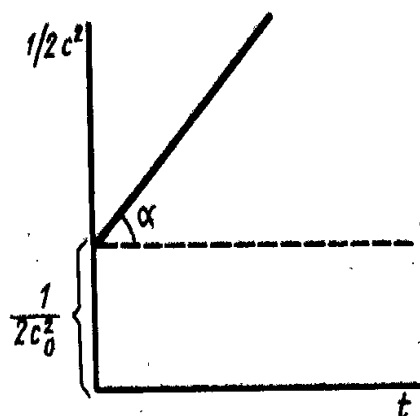
$1/C = K_2 t + \text{const}$ bo'ladi. Agar $t=0$; $C=C_0$ bo'lsa, $\text{const} = 1/C_0$ bo'ladi. U xolda $1/C = K_2 t + 1/C_0$ bundan $K_2 = 1/t * C_0 - C/C_0 C$ chiqadi. Birligi $K_2 - 1/\text{mol} \cdot \text{s}$. $1/S$ ning t ga bog'liqlik grafigidagi $\text{tg} \alpha$ burchagi K_2 ga teng bo'ladi.

74-rasm. Ikkinchi tartibli reaksiya borish vaqtining teskari konsentratsiyaga bog'liqligi.

Yarim aylanish davri: $t_{1/2} = 1/K_2 C_0 - 1/2 C_0 / C_0^{1/2} S_0 = 1/K_2 C_0$ dastlabki olingan modda konsentratsiyasiga teskari proporsionaldir.

Uchinchi tartibli reaksiya

Uchinchi tartibli reaksiyaning tezligi $V = -dC/dt = K_3 C_1 C_2 C_3$ t -vaqtda $S_1 S_2$ va S_3 konsentratsiyalari teng bo'lsa $-dC/dt = K_3 C^3$ bo'ladi. Hadlarni bir tomonga o'tkazib integrallasak, $-dC/C^3 = K_3 dt$ dan $1/2 C^2 = K_3 t + \text{const}$ kelib chiqadi. Agar $t=0$; $S=S_0$ bo'lsa, $\text{const} = 1/2 C_0^2$ bo'ladi. Bundan $1/2 C^2 = K_3 t + 1/2 C_0^2$ bundan $K_3 = 1/t C_0^2 - C^2 / 2 C_0^2 C^2$ chiqadi. $1/2 C^2$ ning t vaqtga bog'liqlik grafigidagi burchak $\text{tg} \alpha$ tezlik konstantasiga tengdir.



75-rasm. Uchinchi tartibli reaksiya borish vaqtining $1/2C^2$ ga bog'liqligi.

Yarim aylanish davri:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_3 C_0^2} - \frac{(1/2 C_0)^2}{2 C_0^2} = \frac{1}{K_3 C_0^2} - \frac{1/4 C_0^2}{2 C_0^2} = \frac{1}{K_3} \frac{3}{2 C_0^2}$$

Yarim aylanish davri dastlabki modda konsentratsiyasining kvadratiga teskari proporsionaldir. Birliги K_3 -vaqt⁻¹*konsentratsiya⁻².

Takrorlash uchun savollar.

1. Reaksiya tezligi konsentratsiyaga qanday bog'liq?
2. Reaksiya tartibi nima?
3. Reaksiya tartibi qanday aniqlanadi?
4. Reaksiyalarning umumiy tartibi nimaga teng?
5. Reaksiyaning yarim aylanish davri deganda nimani tushunasiz?
6. Nolinchi tartibli reaksiyaning yarim aylanish davri nimaga teng?
7. Birinchi tartibli reaksiyalarning kinetic tenglamasini yozing.
8. Ikkinchi tartibli reaksiyalarning yarim aylanish davri nimaga teng?

7.4. Elementar (oddiy) reaksiyalar. Reaksiyalarning molekulyarligi

Tayanch iboralar: monomolekulyar, bimolekulyar, trimolekulyar, elementar reaksiyalar, murakkab reaksiyalar, oraliq zarracha, tezlik konstantasi, kinetik tenglama, ketma-ket reaksiyalar, telomerizatsiya, tutash reaksiyalar, zanjir reaksiyalar.

Elementar kimyoviy aktda ishtirok etuvchi molekularlar soniga qarab reaksiyalar mono-, bi-, trimolekulyar reaksiyalarga klassifikatsiyalanadi.

Monomolekulyar (bir molekulali) reaksiyalar deb elementar kimyoviy aktda bitta molekula ishtirok etadigan reaksiyalar (molekulalar izomerlanishi, dissotsialanishi, bitta molekulaning parchalanishi va h.k.) ga aytiladi. Masalan: $J_2 = J + J$

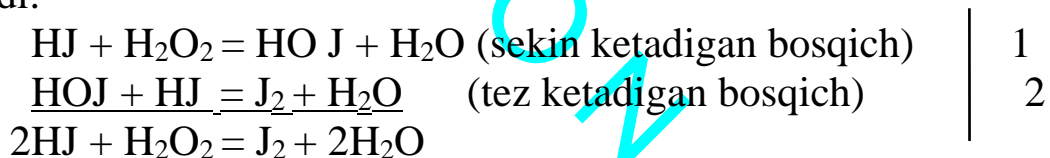
Bimolekulyar reaksiya - elementar kimyoviy aktda 2 ta molekula to'qnashadi (2 ta bir xil yoki 2 ta har xil) $CH_3Br + KOH = CH_3OH + HBr$

Trimolekulyar reaksiyalar - elementar kimyoviy aktda 3 ta molekula ishtirok etadi. $O_2 + NO + NO = 2NO_2$

Shunday qilib, elementar reaksiyalar uchun (faqat elementar reaksiyalar uchun) molekulyarlik stexiometrik tenglama orqali ifodalandi. Bunday elementar reaksiyalar uchun nazariy jihatdan reaksiya tezligini hisoblash mumkin va reaksiya molekulyarligi va tartibi bir xil ekanligiga ishonch hosil qilish mumkin.

Murakkab reaksiyalar deb 2 ta va undan ortiq bosqich bilan sodir bo'ladigan reaksiyalarga aytiladi. Masalan: $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$

murakkab reaksiyani olsak, tenglama bo'yicha 3 ta molekula ishtirok etmoqda. Tajriba bu reaksiyaning bimolekulyarligini ko'rsatadi. Sinchiklab o'rganish bu reaksiyada quyidagi bosqichlar borligini isbotladi:



2 - bosqich tezligi jihatdan nihoyatda tez, uni o'lchab bo'lmaydi. Shuning uchun bu elementar reaksiya murakkab reaksiyaning umumiy tezligiga ta'sir ko'rsatmaydi. Sekin kechadigan 1-reaksiya ikkinchi tartibli ekanini tajriba isbotlaydi. Xuddi shu reaksiya (bimolekulyar) murakkab reaksiya tezligini xarakterlaydi.

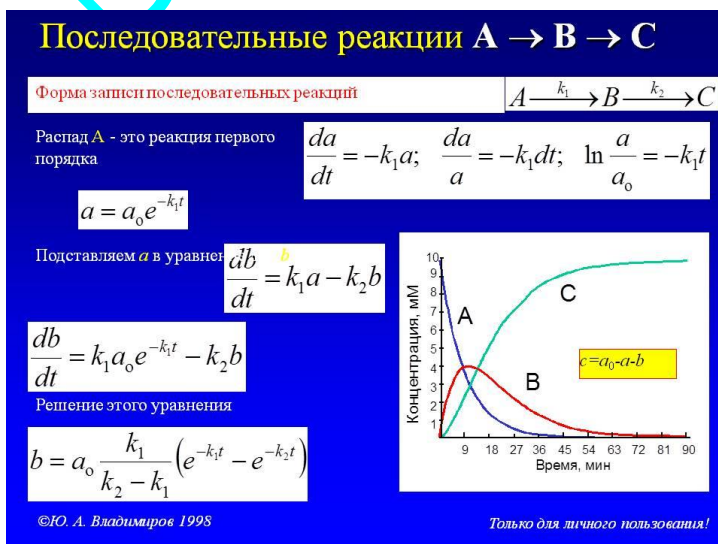
Xulosa qilib aytganda, tajribada aniqlangan reaksiya tartibi reaksiyaning stexiometrik tenglamasiga mos kelmasa, bunday reaksiya elementar jarayon bo'lmay, murakkab mexanizmda kechadi. Bunday reaksiyalarda sekin kechadigan bosqich ko'pincha jarayon molekulyarligini va tartibini ifodalaydi.

Agar tajribada topilgan reaksiya tartibi stexiometrik reaksiya tenglamasiga mos kelsa, jarayonni elementar reaksiya deyish mumkin. Murakkab reaksiyalarda sekin kechadigan bosqich ko'pincha hal qiluvchi bosqich hisoblanadi. Shunday qilib, reaksiya bir bosqichda

ketsa, uning molekulyarligi tartibiga mos tushadi, lekin bir necha bosqichda ketsa, u holda reaksiya tartibi sekin kechadigan elementar jarayon bilan ifodalanadi va reaksiya molekulyarligini ham aks ettiradi.

Ketma-ket kimyoviy reaksiyalar

$A \xrightarrow{K_1} P \xrightarrow{K_2} B$. “A” molekuladan “B” molekula hosil bo‘ladigan reaksiyani qarab chiqaylik. U “P” oraliq zarracha orqali o‘tadi. “P” - barqaror molekula, ion yoki radikal bo‘lishi mumkin. Yuqoridagi sxema ketma-ket zanjir, reaksiya esa ketma-ket reaksiya deyiladi. Oraliq zarracha “P” “A” dan 1-tartib bo‘yicha K_1 tezlik konstantasi orqali hosil bo‘ladi. Shu vaqtning o‘zida “P” “B” moddani hosil bo‘lishi uchun, ya’ni II - reaksiya uchun reagent hisoblanadi va K_2 tezlik konstantasi orqali II-reaksiya kechadi (76-rasm).



76-rasm. Birinchi tartibli ketma-ket reaksiyalarda konsentratsiyaning vaqtga bog‘liqligi.

Shuning uchun kinetik tenglama quyidagicha ifodalanadi:

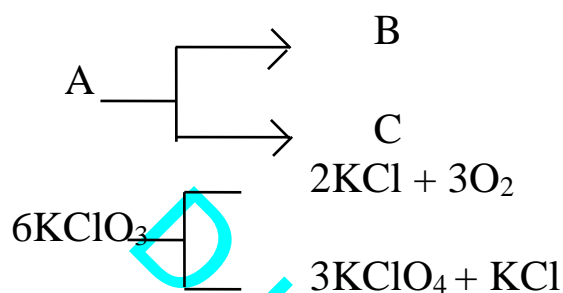
$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] \quad (1); \quad \frac{d[P]}{dt} = K_1[A] - K_2[P] \quad (2); \quad \frac{d[B]}{dt} = K_2[P] \quad (3)$$

Bunda bir qancha murakkab differensial tenglamalarni echish lozim.

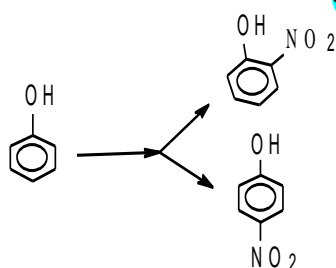
Shuning uchun kinetik egrilarni sifat jihatdan analiz qilamiz: I tenglama I tartibli buning uchun, uning kinetik egrisi A moddani sarfi bilan ifodalanadi va bir tekisda pasayib boruvchi A chiziq bilan ifodalanadi. Reaksiya boshida oraliq zarracha “P” ning miqdori 0 ga teng. “A” ni sarflanishi borasida “P” ortib boradi, to 2 tenglamadagi

$K_1[A]=K_2[R]$ ga teng bo‘lmaguncha, ya’ni $\frac{dP}{dt}=0$ bo‘lguncha “A” konsentratsiyasi pasayib borib, $K_2[R]>K_1[A]$ bo‘ladi va manfiy bo‘lib qoladi. Shuning uchun P egri chiziq maksimumdan o‘tadi. “B” esa uzluksiz ortib boradi va bu “P” hosil bo‘lishiga bog‘liq. Ketma-ket reaksiyalarni tartibi ko‘pincha kasrli bo‘ladi (telomerizatsiya).

Parallel reaksiyalarda bitta reagent bir vaqtda ketuvchi bir nechta reaksiyalarda ishtirok etadi.

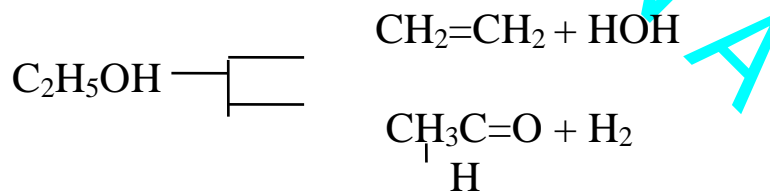


Parallel reaksiyalar ko‘pincha organik reaksiyalarda uchraydi.



Masalan: fenolni nitrolansa *o*- va *p*-nitro-fenol hosil bo‘ladi

spirt bug‘ini yuqori temperaturada turli katalizatorlar ishtirokida qizdirilsa:

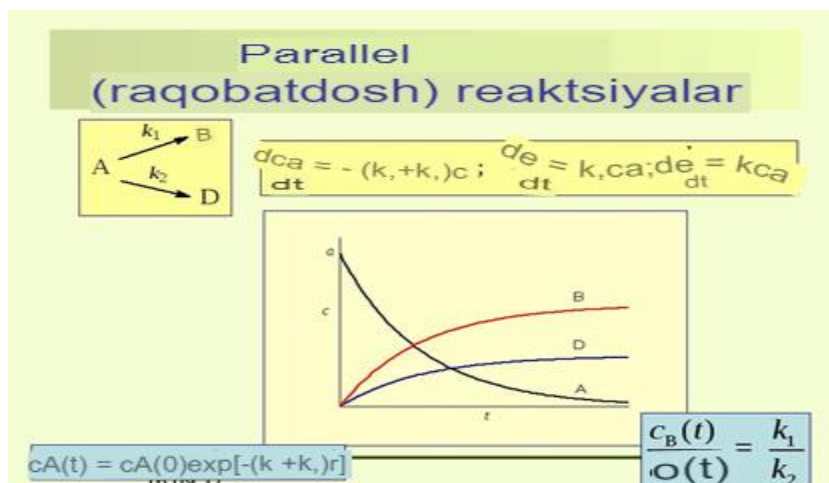


Har ikkala reaksiyani tezlik konstantasi quyidagicha hisoblanadi:

$$V_1 = K_1C; \quad V_2 = K_2C;$$

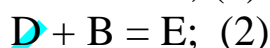
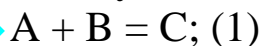
“C” har ikkala reaksiya uchun bir xil, chunki bitta reagent reaksiyada ishtirok etadi. Jarayonning umumiy tezligi, har ikkala parallel reaksiya tezliklari yig‘indisiga teng:

$$V = K_1C + K_2C \quad \text{yoki} \quad V = (K_1+K_2)C$$

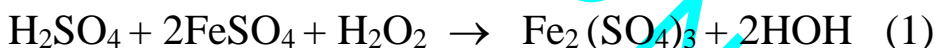


77-rasm. Parallel reaksiyalarda konsentratsiyaning vaqtga bog'liqligi.

Tutash reaksiyalar: shunday sxema bilan ifodalanadi:



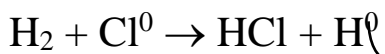
Ya'ni "B" modda ikkita parallel reaksiyada ishtirok etadi. Bunday modda aktor deyiladi. Bu reaksiyalarning bittasi mustaqil sodir bo'ladi. Ya'ni I reaksiya "D" modda bo'lmasa ham kechaveradi, II reaksiya "A" modda bo'lmasa ketmaydi. "A" modda induktor deb, "D" modda esa akseptor deb ataladi. Masalan: bir vaqtning o'zida H_2O_2 bilan $FeSO_4$ ni va HJ ni oksidlanishi sodir bo'lsin.



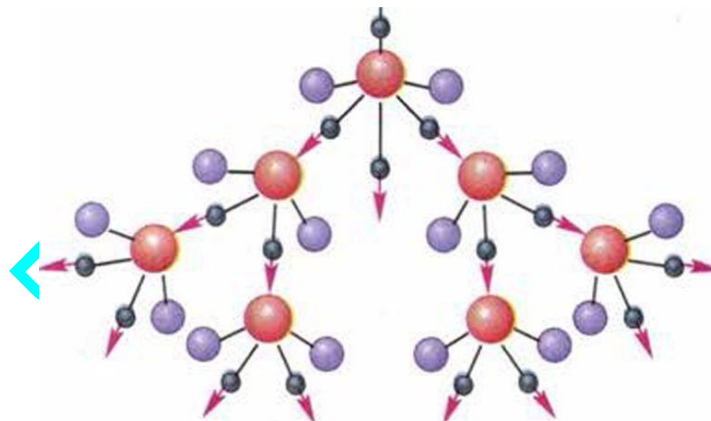
1-reaksiya 2-reaksiyasiz ham ketadi. Biroq 2-reaksiya, ya'ni HJ ni oksidlanishi Fe^{2+} ionlarisiz sodir bo'lmaydi. Demak Fe^{2+} - induktor, H_2O_2 - aktor, HJ- akseptor.

Zanjirli reaksiyalar - deganda erkin atomlar, radikallar, yoki boshqa aktiv zarrachalar ishtirokida sodir bo'ladigan, ayrim elementar aklarda yo'qolib, yoki paydo bo'ladigan va takrorlanuvchi juda ko'p bosqichlardan iborat reaksiyalar tushuniladi. Zanjirli reaksiyalarni o'rganish yonish, neft krekingi, plastmassalar olinishi, polimerlanish, telomerlanish reaksiyalarini tushunishda nihoyatda zarurdir. Bu reaksiyalar M. Bodenshteyn, N.N. Semyonov, R.X. Freydlina, S. Ginshevdlar tomonidan o'rganilgan. Bunday reaksiyalar tezligi ko'pgina omillarga, hatto idish turiga, yot moddalarga ham bog'liq. Bunday reaksiyalar to aktiv zarracha yo'qolguncha davom etadi. Erkin radikallar EPR va kimyoviy usullarda aniqlanishi mumkin. Masalan:

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ni hosil bo'lishini ko'rsak, dastlab fotonlar xloga ta'sir qilib, erkin radikal vujudga keladi va zanjirli reaksiya boshlanadi: $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^0$ (zanjirning hosil bo'lishi)



oddiy zanjirli reaksiya sxemasi



tarmoqlangan zanjirli reaksiya sxemasi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Reaksiyalarning molekulyarligi nima?
2. Molekulyarligiga qarab reaksiyalar necha guruhga bo'linadi?
3. Murakkab reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi va ular necha bosqichda boradi?
4. Elementar reaksiya deb nimaga aytiladi?
5. Ketma-ket reaksiyalarni tartibi qanday bo'ladi?
6. Parallel reaksiyalar ko'pincha qanday reaksiyalarda uchraydi?
7. Qanday reaksiyalarga tutash reaksiyalar deyiladi?
8. Indikator, akseptor va aktor atamalarini izohlang.
9. Zanjir reaksiyarning boshlanishi uchun qanday initsiatorlar kerak?
10. Zanjir reaksiyalarining uzilishiga nima sababchi bo'ladi?

7.5. Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri

Tayanch iboralar: harorat, tezlik konstantasi, temperatura koeffitsiyenti, parchalanish tezligi, Arrenius tenglamasi, aktivlanish energiyasi, erituvchi tabiati.

Vant-Goffning ilmiy ishlari natijasida temperaturani 10^0C ga oshirilishi reaksiya tezligini 2-4 marta ortishini aniqladi (ba'zan hatto

6-7 marta). Juda kam hollarda, temperaturaning ortishi reaksiya tezligini pasayishiga olib keladi. Buning sababi yuqori temperatura keraksiz reaksiyalarni sodir bo'lishiga olib kelishi mumkin.

Vant-Goff qonunini quyidagi formula bilan ifodalash mumkin:

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t} = 2-4 \quad (1)$$

Bu yerda, K_{t+10}^0 - $t+10^0$ temperaturadagi reaksiya tezlik konstantasi

K_t -bo'lsa, t temperaturadagi reaksiya tezlik konstantasi
- reaksiyaning temperatura koeffitsiyenti deb ataladi.

Har bir berilgan reaksiya uchun temperatura koeffitsiyenti doimiydir (agar temperaturalar orasidagi interval katta bo'lsa). Agar temperatura n o'nlik gradusga oshirilsa γ ni γ^n deb yoziladi.

$$\gamma^n = \frac{K_{t+n10}}{K_t}$$

Istalgan reaksiya uchun γ qiymatini aniqlab va uni logarifmlab, berilgan n ni qiymat o'zgarishi bilan reaksiya tezligi qancha ortishini aniqlash mumkin, yoki K_{t+n10}^0 ni aniqlash mumkin.

Farmatsevtika amaliyotida dorilarni "tezlatib eskirtirish" usulidan foydalanib, ularni omborlarda saqlash muddati, qancha bo'lishini aniqlash mumkin. Buning uchun dori preparati ma'lum temperaturada ma'lum vaqt saqlab turiladi. So'ngra dorini parchalangan miqdori topiladi. Temperaturadagi o'rtacha parchalanish tezligi quyidagi formula bilan topiladi:

$$v_t = \frac{m_t}{V_t} = K_t C^0 \quad (2)$$

Bu erda t temperaturadagi parchalanish reaksiyasining tezlik konstantasi, C^0 - dorining dastlabki konsentratsiyasi.

Arrenius reaksiya tezlik konstantasiga temperatura ta'sirini aniqlash uchun yanada mukammallashgan tenglamani taklif etdi: Arrenius tenglamasi izoxor-izabar tenglamadan kelib chiqqan bo'lib, u tenglamadagi issiqlik effekti o'rniga aktivlanish energiyasi qo'yilgan ;

$$B \frac{d \lg K}{dT} = - \frac{E}{RT^2}$$

$$d \lg K = - \frac{E}{R} \cdot \frac{dF}{T^2}$$

$$\int d \lg K = - \frac{E}{R} \int \frac{dF}{T^2}$$

$$\int - \frac{dx}{x^2} = - \frac{1}{x} + \text{const}$$

$$\lg K = - \frac{E}{R} \left(- \frac{1}{T} \right) + \text{const}$$

$$\lg K = - \frac{E}{RT} + \text{const}$$

$$\frac{E}{R} = A \text{ doimiy son deb olsak, u holda}$$

$$\lg K = \frac{A}{T} + \text{const}$$

bu formulada $1/T$ to'g'ri chiziqli bog'langan. Temperaturani ortishi bilan tezlik konstantasi ortadi. Binobarin K ortadi, agar $1/T$ olinsa, $1/T$ ni ortishi K ni kamayishiga olib keladi (K kamayadi).

Boshqacha qilib yozsak:

$$\frac{d \lg K}{dt} = \frac{t E}{RT^2} + B$$

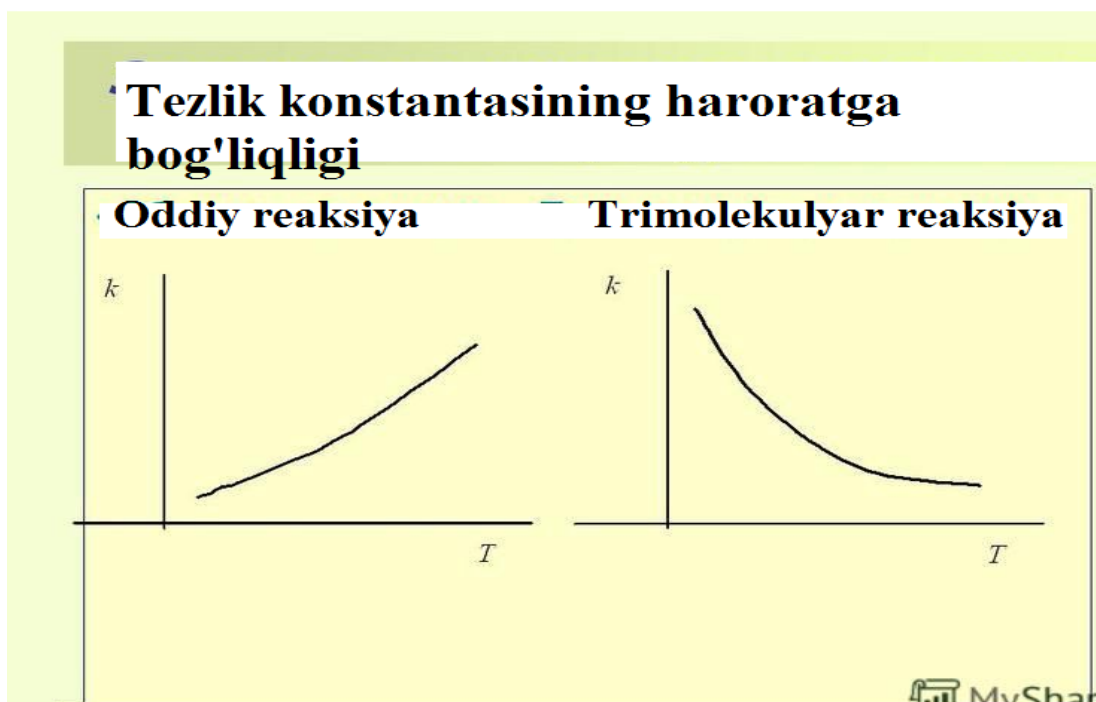
B -doimiy son (temperaturaga bog'liq funksiya); E -aktivlanish energiyasi. Oddiy temperaturada B qariyb 0 ga teng. Shuning uchun K ni qiymatini 2 yoki bir necha temperaturada aniqlab yuqoridagi kabi grafigini tuzib, K ni qiymatini boshqa temperaturalarda ham aniqlash mumkin.

$$\frac{d \lg K}{dt} = \frac{t E}{RT^2}$$

($T_1 - T_2$ orasida integrallasak:

$$\lg K_1 - \lg K_2 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Tezlik konstantasini temperaturaga bog'liqligini aniqlash uchun ko'pincha yuqoridagi formula ishlatiladi.

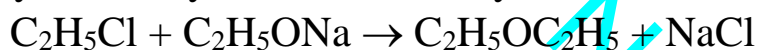


78-rasm. Tezlik konstantasining haroratga bog'liqligi.

Erituvchi tabiatining reaksiya tezligiga ta'siri

Gaz fazasida sodir bo'ladigan reaksiyalarga nisbatan, eritmalarda sodir bo'ladigan reaksiyalar turlicha amalga oshadi. Erituvchi reaksiya tezligiga ta'sir etmasligi, uni tezlatishi yoki sekinlashtirishi mumkin.

Shunday reaksiyalar borki, ularni aktivlanish energiyasi qaysi muhitda olib borilishiga bog'liq emas. Masalan, galoidalkillarni alkogolyatlar yoki fenolyatlar bilan reaksiyasi:



Bu reaksiyalarning tezligi gaz fazasida qanday bo'lsa, eritmada ham shunday.

N.A. Menshutkin (1842-1907) birinchi bo'lib reaksiya tezligiga erituvchi tabiatini ta'sirini o'rgandi. Masalan,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{J}^-$ reaksiyasi (Menshutkin reaksiyasi) ni sodir bo'lishi erituvchi tabiatiga juda bog'liq.

12-jadval.

Menshutkin reaksiyasining tezligi va aktivlanish energiyasining erituvchi tabiatiga bog'liqligi

Erituvchi	K 10^6	Aktivlanish energiyasi, kDj/mol
Geksan	0,5	66,6
Siklogeksan	1,0	70,8
Toluol	25,3	54,1

Benzol	39,8	47,4
Difenilmeton	64,0	49,1
Brombenzol	150,0	52,0
Yodbenzol	265,0	49,5
Nitrobenzol	1383	48,3

Menshutkin yodetil va trietilaminlarni reaksiyasini batafsil o'rganib, erituvchilarni reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi eng muhim xossasi- ularning dielektrik o'tkazuvchanligi va dipol momenti deb bildi. Menshutkin reaksiyasida bitta erituvchidan boshqasiga o'tishda dipol momenti va dielektrik o'tkazuvchanlikni ortishi, reaksiya tezligini oshiradi. Bu vaqtda reaksiya tezligi shu vaqtgacha ortadiki, qachonki solvatlar shu qadar mustahkam bo'lsinki, ularni buzish uchun kam solvatlangan molekulani buzishga nisbatan ko'p energiya sarflansin.

Menshutkin nazariyasining kamchiligi shundan iboratki, u faqat erituvchi va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning qutblangan qismlari orasidagi dipol ta'sirlanishni nazarga tutadi. Vaholanki dipol ta'sirlanish energiyasi vodorod bog' energiyasidan bir qancha kam. Shunday ekan solvatlarni mustaxkamligi vodorod bog'ini boryo'qligiga ham bog'liq.

Takrorlash uchun savollar.

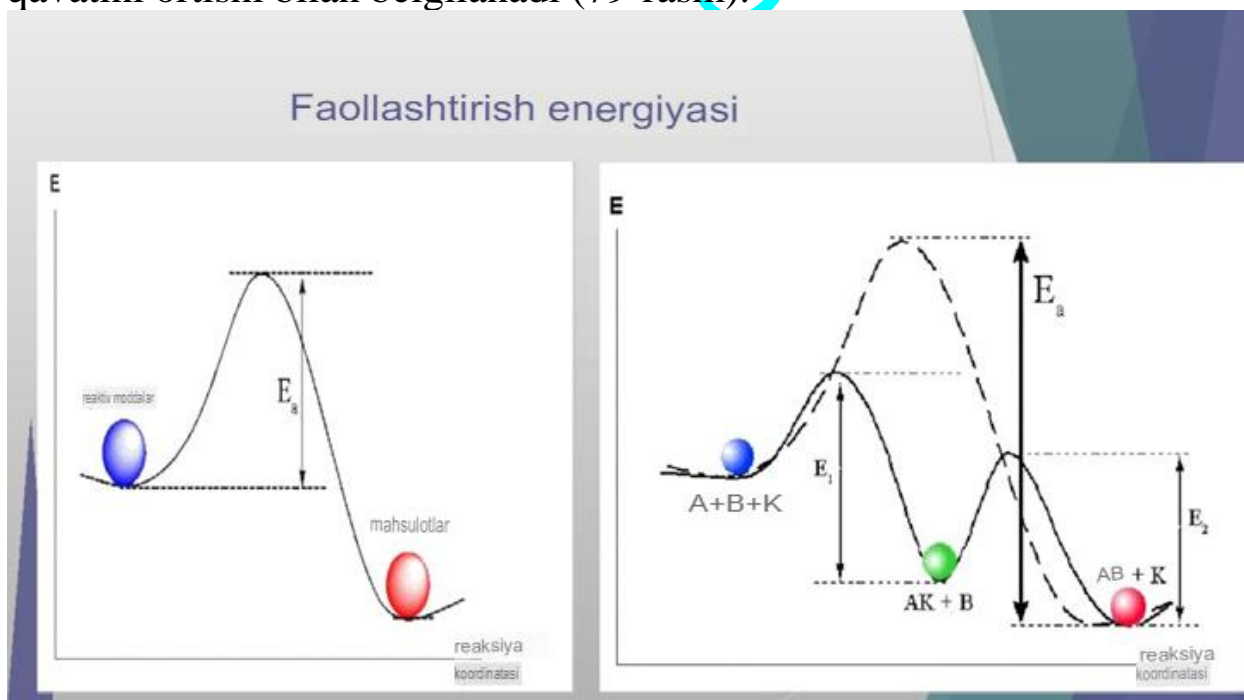
1. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siriga doir Vant-Goff qonunini izohlang.
2. Vant-Goff qonuni bo'yicha harorat har 10°C ga oshirilganda reaksiya tezligi necha marta oshadi?
3. Reaksiya tezlik konstantasiga temperatura ta'sirini aniqlash uchun Arreniusning mukammallashtirilgan tenglamasini tshuntiring.
4. Temperaturani ortishi bilan tezlik konstantasi qanday qzgaradi?
5. Reaksiyalar aktivlanish energiyasi qaysi muhitda olib borilishiga bog'liqmi?
6. Kim tomonidan birinchi bo'lib reaksiya tezligiga erituvchi tabiatining ta'siri o'rganildi?
7. Menshutkin reaksiyasini izohlang.
8. Menshutkin taklifiga ko'ra erituvchilarni reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi eng muhim xossasi nima?

7.6. Aktivlanish energiyasi, aktiv to‘qnashuvlar nazariyasi

Tayanch iboralar: to‘qnashuvlar soni, aktiv molekulalar, aktivlanish energiyasi, elektromagnit nur, portlash to‘lqini, molekulalarning to‘qnashish soni, o‘tish holati, aktivlangan kompleks.

Istalgan reaksiyani amalga oshirish uchun reaksiyada ishtirok etadigan molekulalar to‘qnashishi kerak. Molekulalar bir-biri bilan juda ko‘p marta to‘qnashishi mumkin. Biroq hamma to‘qnashuvlar kimyoviy reaksiyani chaqiravermaydi. Masalan, vodorod va kislorod molekulalarini birikib suv hosil qilish reaksiyasi 0°C da million yilda ham sodir bo‘lmaydi. To‘qnashuvlar soni temperaturaga bog‘liq. Shu tufayli temperatura ortishi reaksiya tezligini oshiradi. Umuman molekulalar to‘qnashuvi va reaksiya tezligi o‘rtasida to‘g‘ri chiziqli bog‘liqlik yo‘q. Reaksiyani faqat hamma to‘qnashayotgan molekula emas, balki aktiv molekulalargina chaqirishi mumkin. Aktiv molekulalarni ortiqcha energiyasi dastlabki modda molekulalaridan ko‘p. **1 mol aktiv molekulaning ortiqcha energiyasi (E) aktivlanish energiyasi deb ataladi.** E Dj/mol bilan ifodalanadi.

Molekulaning aktivlanish energiyasi uning ilgarilanma harakatini kinetik energiyasini ortishi, molekuladagi atom va atomlar gruppasini tebranish energiyasini ortishi yoki elektronlarni energiya qavatini ortishi bilan belgilanadi (79-rasm).



79-rasm. Aktivlanish energiyasi.

Molekulani aktivlanishi quyidagicha sodir bo‘ladi.

- 1) Isitish;
- 2) Elektromagnit nur berish. Masalan, Lazer nuri ta'siri;
- 3) Noaktiv molekulani aktiv molekula bilan to'qnashtirish;
- 4) Yuqori kuchlanishli elektr zaryadini ta'siri;
- 5) Yuqori energiyali α va boshqa zarrachalar, neytronlar ta'siri;
- 6) Reaksiyani portlash to'loqida olib borish.

Reaksiyaning tezlik konstantasi va aktivlik energiyasi orasidagi bog'liqlik

Ma'lumki, suyultirilgan eritmalar ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi. (Vant-Goff qonuni bo'yicha). Bu qonunlarni real gazlarga ham tadbiq etish mumkin. Shunday ekan, ideal gazni kengaytirish izotermik ishini aniqlash formulasi $\Delta g^{\circ} + A = ;$

Suyultirilgan eritmalarda, ko'pgina real gazlarda molekulani aktivlash uchun bajarilgan ishni aniqlash qo'llanishi mumkin.

Molekulani noaktiv holatdan aktiv holatga o'tkazish uchun bajarilgan ish

$$A = RT \lg \frac{N^*}{N} ;$$

N^* - aktiv molekulalar soni;

N - shu hajmdagi umumiy molekulalar soni

Shunday ekan, A ni E deb ifodalasak;

$$A = RT \lg \frac{N^*}{N} \text{ bundan}$$

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{A}{RT}}$$

Agar molekulalarning umumiy to'qnashish soni Z bo'lsa, aktiv molekulalarning to'qnashish soni Z^* bo'lsa, u holda

$$Z^* = Z \frac{N^*}{N}$$

Agar barcha aktiv molekulalar reaksiya chaqiradi deb faraz qilsak, u holda $V = Z^*$, binobarin

$$V = Z e^{-\frac{A}{RT}}$$

Ko'pgina reaksiyalarda sterik faktor muhim rol o'ynaydi. Molekula aktiv bo'lishi mumkin lekin reaksiyaga qobiliyatli qismi bilan to'qnashmasa reaksiya sodir bo'lmaydi. Demak sterik faktor muhim rol o'ynaydi.

Aktivlanish energiyasini hisoblaganda qulay formula:

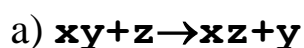
$$\lg K_1 - \lg K_2 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Chunki bu formulada 2 ta temperaturada aniqlangan ikkita tezlik konstantasi orqali E ni aniqlash mumkin:

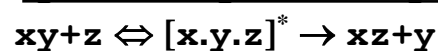
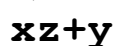
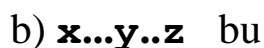
Aktivlanish energiyasi boshqa usulda ham aniqlash mumkin: $\lg K - 1/T$ koordinatlari bo'yicha grafik tuziladi. To'g'ri chiziqli grafik hosil bo'ladi. tg burchagi orqali $E^* = -q \text{tg} \alpha$ (aniqlash mumkin)

7.7. O'tish holati nazariyasi

Eyring va Polyani (1935) nazariyalariga muvofiq har bir reaksiya, ayniqsa organik moddalar bilan sodir bo'ladigan, oraliq "o'tish holati" bosqichi bilan, yoki "aktivlangan kompleks" holati bilan sodir bo'ladi (X.10-rasm). Aktivlangan kompleks $10^{-12}10^{-13}$ s tura oladi. So'ng reaksiya mahsulotiga o'tadi. Bunday kompleks hosil bo'lishi hisoblash usulida aniqlanadi.



\mathbf{x} va \mathbf{z} atomlarining valentli ta'sirlanishi, ular to'qnashguncha boshlanadi.



O'tish holati nazariyasi bo'yicha, barcha reaksiya tezligi aktivlangan kompleks hosil bo'lish bosqichi bilan belgilanadi. Aktivlangan kompleks reaksiya dastlabki mahsulotlari bilan statistik muvozanatda turadi. Chin termodinamik muvozanat hosil bo'lmaydi. Chunki aktivlangan kompleks bir zumda parchalanib reaksiya mahsulotlarini beradi. Shuning uchun statistik muvozanat K_s^* quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$K_{\tilde{N}}^* = \frac{\tilde{N}^*}{\tilde{N}_{xy} \tilde{N}_z}$$

S^* aktivlangan kompleks konsentratsiyasi bo'lib, faraz qilingan muvozanat vaqtidagi konsentratsiyadir. Uni faqat hisoblash usuli bilan topiladi.



80-rasm. Aktivlangan kompleksning hosil bo'lishi.

Aktivlangan kompleks nazariyasida energetik diagrammalar muxim rol o'ynaydi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi nima?
2. Qaysi hollarda reaksiyaning molekulyarligi uning tartibiga mas kelmaydi?
3. Reaksiya tezligi konstantasining fizikaviy ma'nosini tushuntiring.
4. Turli tartibli teaksiyalar uchun tezlik konstantasi ifodalarini yozing.
5. Reaksiya tezligi haroratga va reagentlar tabiatiga qanday bog'liq?
6. Faol (aktiv) to'qnashuvlar nazariyasining mohiyatini tushuntiring.
7. Aktivlanish energiyasi nima? Reaksiya tezligi unga qanday bog'liq?
8. Aktivlanish energiyasini qanday aniqlash mumkin?

VIII BOB. KATALIZ

8.1. Katalizning umumiy qoidalari va qonuniyatlari.

Tayanch iboralar: *kataliz, selektivlik, reaksiya unumi, ferment, substrat, peptid (amid) bog', aktiv markaz, ferment- substrat kompleksi, regeneratsiya, chin tezlik, effektiv tezlik.*

Kataliz – bu maxsus moddalar-katalizatorlar ishtirokida reaksiya tezligining o'zgarishi hodisasidir.

Katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladigan reaksiyalarga katalitik reaksiyalar deyiladi.

Katalizator- reaksiyaga kirishayotgan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib kimyoviy reaksiya tezligini o'zgartiradigan, keyingi bosqichlarda kimyoviy o'zgarishsiz ajralib chiqadigan modda hisoblanadi.

Agar katalizator reaksiya mahsulotlarida biri bo'lsa, unda reaksiya avtokatalitik, hodisaning o'zi esa avtokataliz deb nomlanadi. Masalan, Fe^{2+}

ning MnO_4^- yordamida oksidlanishida hosil boladigan Mn^{2+} ionlari reaksiyani katalizlaydi.



Kataliz hodisasi bir nechta prinsipga ega, quyida shulardan ayrimlari bilan tanishamiz.

1.Katalizator kimyoviy bog'lar (kovalent, vodorod) yoki elektrostatik o'zaro ta'sirlar hisobiga faol bo'lib, kimyoviy reaksiyaning elementar aktida ishtirok etadi. U reaksiya ishtirokchilaridan biri bilan oraliq mahsulotlar (ko'p bosqichli jarayon), yoki barcha reagentlar bilan (bir bosqichli jarayon) aktiv komplekslar hosil qiladi. Har bir kimyoviy aktdan so'ng u regeneratsiyalanadi va yangi molekulalar bilan o'zaro ta'sirlashishi mumkin.

2.Katalizatorning ishtiroki reaksiyaning stexiometrik tenglamasda aks etmaydi. Ammo, reaksiya tezligi katalizator miqdoriga to'g'ri proporsional bo'ladi.

3.Katalizatorlar tanlash (selektivlik) xossasiga ega. Hamma kimyoviy reaksiyalar uchun umumiy katalizator bo'lmaydi. Bu holat shu bilan izohlanadiki, kimyoviy bog'lanish hosil bo'lishi uchun

katalizator va reagentlarning energiya va simmetriya bo'yicha molekulyar orbitallari muvofiq kelishi kerak.

4.Katalizatorning ta'siri shundaki, u aktivlanish energiyasini kamaytirib, sterik omilni o'zgartiradi.Aktivlanish energiyasi kimyoviy reaksiya tezligini belgilovch tenglama tarkibiga daraja ko'rcatkichi sifatida kirganligi uchun uning ozgina o'zgarishi reaksiya tezligini sezilarli darajada oshiradi.Masalan, sirka aldegidining termik parchalanish reaksiyasini iod bug'lari katalizlaydi.Bunda aktivlanish energiyasining taxminan 55 kj/mol ga pasayishi tezlik konstantasini 10 ming martaga oshiradi.

5.Katalizator termodinamik muvozanat holatiga ta'sir qilmaydi.U to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligini bir xilda oshirib, muvozanat qaror topishini tezlashtiradi.

6.Promotorlar deb nomlanadigan moddalar qo'shilganda katalizator faolligi oshsa, ingibitorlar qo'shilganda reaksiya tezligi pasayadi.

Kataliz gomogen va geterogen bo'ladi.

Takrorlash uchun savollar.

- 1.Kataliz nima?
- 2.Katalizatorga ta'rif bering.
3. Kataliz hodisasi prinsiplarini bayon eting.
4. Avtokataliz deb nimaga aytiladi?
5. Katalizator regeneratsiyasi deganda nimanı tushunasiz?
6. Reaksiya tezligi katalizator miqdoriga qanday bog'liq?
- 7.Katalizator selektivligi deganda nima nazarda tutiladi?
8. Katalizator ta'sirining asosiy sababi nimada?
9. Katalizator termodinamik muvozanat holatiga qanday ta'sir etadi?
10. Katalizator promotorlari va ingibitorlari nima?

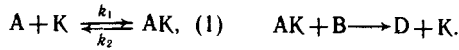
8.2.Gomogeh kataliz.

Katalizator va reagentlar bitta yaxlit fazani tashkil etsa gomogen kataliz deyiladi.

Gomogen kataliz nazariyasining asosiy qoidasi shundan iboratki, reaksiya boorish jarayonida katalizatorning reagentlar bilan beqaror oraliq birikmalari hosil bo'ladi.So'ngra ularning parchalanishi natijasida katalizator regeneratsiyalanadi.



Bu reaksiyaning tezligi $v = k_{II} c_A c_B c_K$ katalizator konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi. Ushbu katalitik reaksiya ikki bosqichda borishi mumkin:



Bunda ikki xil holat bo'lishi mumkin. Birinchi holatda kompleksning katalizator va dastlabki mahsulotga parchalanish tezligi ikkinchi bosqich tezligidan ancha katta. Shuning uchun Arrenius komplekslari deb ataladigan komplekslarning konsentratsiyasi kichik bo'ladi. Ikkinchi holatda kompleksning parchalanish tezligi ikkinchi bosqich tezligi bilan mutanosib. Oraliq kompleksning konsentratsiyasi sezilarli darajada va turg'un boladi. Bunday tipdagi komplekslarni Vant-Goff komplekslari deyishadi.

Ikkinchi holat odatiy bo'lganligi uchun batafsil qarab chiqamiz. Oraliq birikma AK dastlabki moddalar bilan muvozanatda bo'lganligi uchun to'g'ri (v_1) va teskari (v_2) reaksiyalar tezliklari teng bo'lishi kerak. Unda ularning ifodasi quyidagicha bo'ladi:

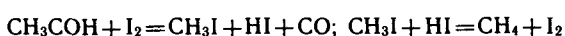
$k_1 c'_A (c'_K - c'_{AK}) = k_2 c'_{AK}$, Bundan oraliq kompleksning konsentratsiyasini topamiz:

$c'_{AK} = \frac{k_1 c'_A c'_K}{k_2 + k_1 c'_A}$. Jarayonning umumiy tezligini eng sekin boradigan bosqich tezligi belgilaydi. Bizning misolda ikkinchi bosqich eng sekin boradi. Unda $v = k_3 c'_{AK} c_B$ bo'ladi. Bu tenglamaga oraliq birikma konsentratsiyasini qo'ysak, $v = \frac{k_1 k_3 c'_A c_B c_K}{k_2 + k_1 c'_A}$ tenglamaga ega bo'lamiz. Bu tenglama ikkit parallel holat mavjudligini ko'rsatadi:

если $k_1 c_A \ll k_2$, то $v = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A c_B c_K$;
если $k_1 c_A \gg k_2$, то $v = k_3 c_B c_K$.

Har ikkala holatda ham reaksiya tezligi katalizator konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi. Dastlabki moddalar bo'yicha reaksiyaning umumiy tartibi har xil, bir yoki ikkiga teng bo'ladi.

Gomogen katalizga sirka aldegidning termik parchalanishini misol keltirish mumkin. Reaksiyani yod bug'lari katalizlaydi. $CH_3COH \rightarrow CH_4 + CO$. Yod bug'lari ishtirok etmaganda $E_a = 191,0$ kJ/mol, yod ishtirokida esa $E_a = 136,0$ kJ/mol. Tezlik konstantasi 10 000 marta oshadi. Chunki reaksiya ikki bosqichda boradi:



Har qaysi bosqichning aktivlanish energiyasi nokatalitik reaksiyanikidan kichik.

Gomogen katalizga ko'pgina kislota-asosli reaksiyalar, kompleks hosil bo'lish, oksidlanish-qaytarilish, gidrogenlanish, sulfidlanish reaksiyalari misol bo'ladi.

8.3.Maxsus kislota-asosli kataliz

Eitmalarda sodir bo'ladigan aksariyat reaksiyalarda katalizator vazifasini kislota va asoslar bajaradi. Gidroliz, alkillash, eterifikatsiya reaksiyalari kislota yoki asoslar tomonidan katalizlanadi. Kislota-asosli katalizning uch xil tipi farqlanadi. 1) Katalizator vazifasini H_3O^+ yoki OH^- ionlari bajaradigan maxsus kislotali (asosli) kataliz; 2) umumiy kislotali (asosli) kataliz, qaysikim protonning donori (akseptori) bo'lgan istalgan molekula katalizator vazifasini bajaradi; 3) Lyuis kislotalaari va asoslari tomonidan katalizlanadigan elektrofil (nukleofil) kataliz.

Maxsus kislota-asosli katalizda jarayonning umumiy tezligi H_3O^+ va OH^- ionlari katalizlaydigan reaksiyalar tezliklari yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$k = k_0 + k_1 c_{H_3O^+} + k_2 c_{OH^-},$$

bunda k_0 -nokatalitik reaksiya tezlik konstantasi; k_1 va k_2 katalizator konsentratsiyasi birga teng bo'lgandagi ayni reaksiya konstantalaari.

Agar nokatalitik reaksiya tezligi kichik bo'lsa, unda $k_0 = 0$ bo'lib, yuqoridagi tenglama logarifmik shaklda quyidagi ko'rinish oladi:

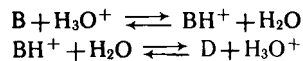
$$\lg k = \lg k_1 - pH \quad (\text{nordon eritmalar uchun});$$

$$\lg k = \lg k_2 k_w + pH \quad (\text{ishqoriy eritmalar uchun}),$$

bunda $k_w = c_{H_3O^+} c_{OH^-}$ - suvning ion ko'paytmasi.

Bu tenglamalar shuni ko'rsatadiki, maxsus kislota-asosli katalizda reaksiya tezlik konstantasining logarifmasi muhit pH ga chiziqli bog'liq bo'ladi.

H_3O^+ ionlarining katalitik ta'siri shundan iboratki, katalizator (H_3O^+) molekulasidan dastlabki moddalar molekulasiga protonning o'tishi natijasida oraliq birikma hosil bo'ladi. Bu jarayon tufayli dastlabki moddadagi kimyoviy bog'lar zaiflashadi, aktivlanish energiyasi pasayadi, so'ngra protonlangan birikma BH^+ reaksiya mahsuloti va katalizatorga parchalanadi:



8.4. Kompleks birikmalar katalizlaydigan gomogen katalitik reaksiyalar

Sanoatda qaytarilish, oksidlanish, izomerlanish, polimerlanish reaksiyalari eritmalarda kompleks birikmalar (VIII guruh metallari Fe, Co, Ni, Ru, shuningdek, Cu, Ag, Hg, Cr, Mn ionlari) katalizatorligida amalga oshiriladi. Ularning katalitik ta'siri shundan iboratki, metal ionlari elektronlar donori yoki akseptori rolini bajaradi. Markaziy metal ioni atrofida koordinatsiyalangan reaksiyaga kirishuvchi molekulalar orasidagi kimyoviy ta'sirlashuv molekulalarning qutblanishi, alohida bog'larning zaiflashuvi hisobiga osonlashadi. Markaziy metall ioni reaksiyaga kirishayotgan molekulalar orasida electron almaashinuvida ko'prik vazifasini bajaradi.

Ionning katalitik faolligi uning reaksiya ishtirochilari bilan bog'lanish energiyasiga bog'liq. Agar boglanish energiyasi juda katta yoki juda kichik bo'lsa katalitik faollik zaif bo'ladi.

Kompleks katalizatorlar tarkibini boshqarish imkoniyati kengligi tufayli VIII guruh elementlarining ionlari tutgan fermentlar ishtirokidagi reaksiyalarni modellashtirish imkoniyati paydo bo'ldi.

8.5. Fermentativ kataliz

Fermentlar biokatalizatorlar bo'lib juda katta aktivlikka egadirlar, masalan, juda kam miqdorda (10^{-9} - 10^{-7} molyar) konsentratsiyali ferment qo'shilganda reaksiya tezligi 10^{10} marta oshadi.

Shu bilan bir qatorda, ularning ahamiyatli xossalaridan biri substratni (reaksiyaga kirishayotgan moddalarning) tuzilishiga nisbatan juda yuqori tanlanovchanlik xossasidir. Aksariyat hollarda bir ferment bitta ma'lum moddaning reaksiyaga kirishishini ta'minlaydi.

Reaksiya ferment katalizatorining maxsus uchastkalaridagi aktiv markazlarda boradi.

Fermentlar yuqori molekularli tabiiy birikmalar -oqsillar bo'lib, bir-biri bilan peptid (amid) bog'lar orqali bog'langan aminokislotalardan tashkil topgan. Aktiv markazlar turli bioorganik

moddalarning radikallaridan iborat bo'lib, bir-biriga yaqin joylashgan, adsorbillangan substrat molekulari bilan bir vaqtda birdaniga ta'sirlanishi qulay holatda joylashgan bo'lib, aktiv markazlarning soni juda ko'p bo'ladi. Ferment va ularning aktiv markazlari va uning ta'sir qilishi mexanizmi anchagina murakkab bo'lganligidan umumiy tasavvur berish bilan chegaralanamiz.

Fermentativ kataliz kinetikasi. Fermentativ katalizda eng sodda sxema, ikki bosqichli sxema deb atalgan mexanizmdir (XI.1-rasm).

Fermentativ kataliz mexanizmi quyidagicha:



E – ferment, S – substrat, K_s – ferment- substrat kompleksining dissosilanish konstantasi. K_2 ferment + substrat (ES) kompleksning tezlik konstantasi ES – kompleks hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasidir.

K_2 ferment-substrat (ES) kompleksning (birinchi tartib bilan reaksiya parchalanadi) reaksiya mahsulot "P" ga fermenti qaytadan (E) ajralib chiqish (regeneratsiya) reaksiyasining tezlik konstantasi. ES-kompleksning hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasi (K_s)

$$K_s = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

E va S- boshlang'ich miqdorlar bo'lib, amalda [S], [E] bo'ladi. Fermentning umumiy miqdori (E_0):

$$E_0 = E + [ES] \text{ bo'ladi.}$$

Ya'ni reaksiyaga kirishib kompleksdagi (ES) va ozod holdagi (reaksiyaga kirishmagan) miqdori (E) ning yig'indisiga teng.

Ferment- substrat kompleksining ajralish tezligi esa quyidagicha:

$$v = k_2[ES] = \frac{k_2[E][S]}{k_2 + [S]}$$

Reaksiya boshlarida S ning kam reaksiyaga kirishganini va tajriba uchun boshqa substrat ko'p miqdorda olinganini e'tiborga olib boshda olingan substrat miqdoriga nisbatan substratni reaksiya kirishgan miqdorini hisobga olmasa ham bo'ladi ($S_0 - S = S_0$), ya'ni $[S] = [S_0]$ deb qabul qilishi mumkin. (S_0) substratning umumiy (tajriba uchun olingan miqdori) va

$$V = \frac{k[E][S]}{k + [S]}$$

tenglama, -sxema bo'yicha boradigan fermentativ reaksiya tezligi, substrat va fermentlarning dastlabki olingan miqdori bilan o'zgarishini ifoda qiladi va tenglama bu xil katalik reaksiyaga ahamiyatli kattaliklar k_2 va k_3 ni hisoblashga imkon beradi. Reaksiya tezligiga (V) reagentlarning miqdoridan (konsentrasiya) tashqari tajriba sharoitida mavjud har xil omillar ta'sir qiladi. Masalan, muhitni pH, sistemada ingibitor (reaksiyani tezlatuvchi) mavjudligi, birga ko'rsatilgan yana boshqa qo'shimcha bosqichlar mavjudligi kabi omillar ta'sir qiladi. Bu xil omillar ta'sir qilmaydigan sharoitda olib borilgan va demak aktiv massalar ta'siri qonuniga muvofiq aniqlangan tezlik chin tezlik deyiladi, yuqorida ko'rsatilgan omillar mavjudligida tajriba o'tkazib topilgan tezlik kuzatilgan yoki effektiv tezlik deyiladi. Ko'pchilik tajribalarda kuzatilgan tezlik olingan. Tezlik konstanta (k) ham muvozanat konstanta (k) to'g'risida ham shu muloxazalarni qaytarish mumkin. Agar k_2 , k_3 – effektiv bo'lsa, bu kattaliklarni ma'lum kattalik reaksiyaning kattalik tezlik konstantasi (k_{kat}) deb ataladi va tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Qanday katalizga gomogen kataliz deyiladi?
2. Arrenius komplekslari deb ataladigan komplekslar qanday bo'ladi?
3. Vant-Goff komplekslari deganda qanday komplekslar nazarda tutiladi?
4. Kislota-asosli katalizning necha xil tipi farqlanadi?
5. Maxsus kislota-asosli katalizda reaksiya tezlik konstantasining logarifmasi muhit pH ga qanday bog'liq bo'ladi?
6. Kompleks birikmalarning katalitik ta'siri qanday sodir bo'ladi?
7. Qaysi ionlar komplekslari katalitik faollik namoyon qiladi?
8. Kompleks katalizatorlar tarkibini boshqarish imkoniyati mavjudmi?

8.6. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri

Tayanch iboralar: *katalitik reaksiya, aktivlik, ekzotermik reaksiyalar, katalizatorning aktivligi, bosim, effektiv konsentrasiya, optimal daraja, katalizator zahari, qaytar zaharlanish, qaytmas zaharlanish, kumulyativ zaharlanish, qulay zaharlanish.*

Temperaturaning ta'siri

Katalitik reaksiyaning unumiga nisbatan Vant-Gofning izoxorazizobara tenglamasi, bu tenglamadan chiqadigan xulosalar o'z kuchini saqlab qoladi. Lekin temperatura katalizatorning aktivligiga ta'sir qiladi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlash sharoitiga qarab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum temperatura chegarasida eng katta aktivlikka ega bo'ladi. Odatda katalizator qancha aktiv bo'lsa uning past temperaturadagi aktivligi shuncha katta bo'ladi va temperaturaning katalizator aktivligiga ta'siri keskin seziladi.

Temperaturaning katalizator normal ishlaydigan ish temperaturasidan oshishi uning aktivligini kamaytiradi va hatto uni butunlay passiv qilib qo'yishi mumkin. Shuning uchun katalitik reaksiyalarda temperaturaning o'zgarib borishi va ayniqsa, haddan tashqari oshib ketishi katalizator uchun xavflidir. Shunga ko'ra reaksiya natijasida, ayniqsa, ekzotermik reaksiyalarda issiqlikning keraksiz qismini reaksiya muhitidan chiqarib turish kerak bo'ladi. Ko'pincha katalizator ma'lum temperaturadan pastda uncha aktiv bo'lmaydi.

Ba'zan temperatura minimum ish temperaturasidan oshganida katalizatorning aktivligi uzluksiz oshmaydi, balki ma'lum temperaturadan so'ng aktivlik o'zgarmas bo'lib qoladi. Bu hol gidrogenlanish reaksiyalarida ko'p uchraydi.

Katalizatorning aktivligi namoyon bo'ladigan minimum temperatura katalizatorning qanday tayyorlanganligiga va reaksiya mexanizmiga bog'liq.

Bosimning ta'siri

Bosim o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarning unumi umuman, Le-Shatelye prinsipiga bo'ysunadi. Lekin geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonning birinchi bosqichi adsorbsiyalanish bo'lgani uchun bosim bilan reaksiyaning tezligi, binobarin katalizatorning aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalarda effektiv konsentrasiya gaz muhitidagi gazlarning parsial bosimiga emas, balki ularning katalizatorga adsorbsiyalangan konsentrasiyasiga teng bo'lgani va adsorbsiyalanishi to'yinguncha bu konsentrasiya osha borgani sababli to'yinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyaning tezligi ham osha boradi. Shuning uchun bosimning o'zgarishi faqat malekulalar sonining o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarning (masalan,

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) tezligini emas, hatto molekular soni o'zgarmasdan boradigan reyaksiyalarning tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbsiyalanishi to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi konsentratsiya o'zgaraganligi uchun yuqori bosimda reyaksiya tezligini o'zgartirmaydi.

Bosim o'zgarishi bilan reyaksiya tezligi tabiati turlicha bo'lishi mumkin. Ba'zan to'g'ri chiziq qonuni asosida, ko'pincha esa o'ziga xos ravishda o'zgaradi. Bosimning o'zgarishi reyaksiyaning yo'nalishi ham o'zgartirib yuborishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II)-oksidi orasida boradigan reyaksiya bunga misol bo'la oladi. Reyaksiya oksid katalizator ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metall spirt, juda yuqori bosimda esa yuqori malekulalli spirtlar hosil bo'ladi.

Katalizatorning maydaganlik darajasining ta'siri

Ma'lum miqdordagi katalizator darajalarining o'lchami kichraygan sari uning yuzasi ortib boradi natijada uning aktivligi ham oshadi. Ikkinchi tomondan donachalar kichiklashgan sari reagentlarning diffuziyalanishi kamaya boradi. Bu esa katalizator aktivligining kamayishiga sabab bo'ladi. Kolloid holdagi katalizatorlar optimal darajada maydalangan bo'ladi.

Katalizator zaharlari

Ba'zi moddalar katalizatorning aktivligini kamaytiradi yoki butunlay yo'qotadi. Bunday moddalar katalizator zahari (yoki zahar ba'zan esa antikatalizator) deb ataladi.

Tipik zaharlarga Br birikmalari, HCN, As, PH_3 , AsH_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CO, H_2S , HgCl_2 , HgBr_2 lar misol bo'la oladi.

Katalizatorning zaharlanishi to'rt xil bo'lishi mumkin:

1. Qaytar zaharlanish;
2. Qaytmas zaharlanish;
3. Kummulyativ zaharlanish;
4. Qulay zaharlanish.

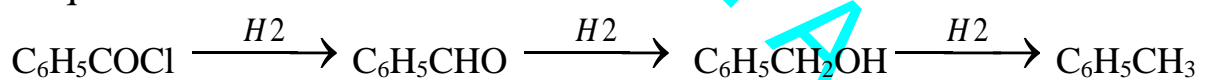
Qaytar zaharlanishda zaharlanib aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usullar bilan yana aktiv holga keltirish mumkin. Bu usullardan biri katalizator yuzasidan zaharni gaz yoki suyuqlik oqimi yordamida desorbsiyalantirib yo'qotishdir. Lekin zahar katalizatorga qattiq yopishganligidan bu usul hamma vaqt ham yaxshi natija beravermaydi. Ikkinchi usul - zahar qanday bo'lmasin biror modda bilan kimyoviy reyaksiyaga kiritilib zahar bo'lmagan yomon adsorbilanuvchi moddaga aylantirilishi mumkin. Masalan, H_2O_2 ning

Pt katalizator ishtirokida parchalanish reaksiyasida CO gaz zahar hisoblanadi. Bu zahar ishtirokida reaksiya oldin tez susayib so`ngra sekin asta o`z - o`zidan yana tezlasha boshlaydi. Buning sababi H₂O₂ning parchalanishidan hosil bo`lgan kislorodning CO ni CO₂ gacha oksidlashidir. CO₂ esa yomon adsorbilanadi; CO₂ katalizator uchun zahar emas.CO ni CH₄ ga aylantirish yo`li bilan ham (CH₄ zahar emas) yo`qotish mumkin

Qaytmas zaharlanishda zahar katalizatorning aktivligini butunlay yo`qotadi. Zaharlangan katalizatorning aktivligini qaytadan tiklab bo`lmaydi. Masalan: H₂S va PH₃ - gazlari katalizatorlarni qaytmas zaharlaydi.

Ba`zan reagent tarkibidagi ozgina zahar ham katalizatorning aktivligini keskin pasaytiradi. Bu xil zaharlanish **kummulyativ** yoki yig`ilib boradigan zaharlanish deyiladi. Masalan, H₂O₂ ni Pt katalizatori ishtirokida parchalashda katalizatorni yod zaharlaydi (vaqt o`tishi bilan reaksiya tezligi kamaya boradi).

Ba`zan katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo`shilmalar katalizator aktivligini kamaytirish bilan birga uning xususiyatini va funksiyalarini o`zgartiradi. Natijada ko`p bosqich bilan boradigan jarayon birorta oraliq bosqichda to`xtab qoladi. Katalizatorning bunday zaharlanishi qulay zaharlanish deyiladi. Masalan, benzol eritmasida benzoil xlorid platina katalizatori ishtirokida gidrogenlanda toluol hosil bo`ladi. Lekin bu reaksiya bir qancha bosqich bilan boradi.



Agar toza benzol o`rniga iflosroq benzol yoki xinolin aralashgan benzol ishlatilsa katalizatorning aktivligi kamayadi va jarayon aldegidning hosil bo`lish bosqichida to`xtab qoladi. Bu esa katalizator sathini (yuzasining) hamma qismi bir xil tabiatga ega emasligini, ya`ni, bir jinsli bo`lmasdan turlicha aktivlikka ega bo`lgan aktiv markazlar mavjudligini, yuzaning ko`p jinsliligini ko`rsatadi.

Kontakt zaharlarning o`ziga xos xususiyatlaridan biri bular juda oz miqdorda bo`lganida ham katalizatorning aktivligini sezilarli darajada kamaytirib yuborishi va hatto butunlay yo`q qilishi ham mumkin. Masalan, Ni katalizatorining aktivligi 0,000005g HCN ta`sirida ikki barobar kamayadi. 0,00003g HCN ta`sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizatori ishtirokida metil

spirtni gidrogenlashda CS_2 , CHCl_3 , Br_2 , HgI_2 lar zaharlidir. Bu reaksiyada bir g-atom katalizatorning aktivligini tamomila yo`qotish uchun quyidagi miqdordagi (g-atom) zahar kifoya qiladi: CS_2 dan 0,0069, CHCl_3 dan 0,0069, Br dan 0,016, HgI_2 dan 0,00022. Zaharning birinchi unumi katalizatorning aktivligini 70-80% kesadi. Bu chegarada aktivlikning kamayishi to`g`ri chiziq qonuni bo`yicha boradi:

$$\frac{A_3}{A_0} = 1 - \alpha \cdot C$$

A_0 , A_3 - katalizatorning oldingi va zaharlangandan keying aktivligi, α -zaharlanish koeffitsiyenti, C - zahar konsentrasiyasi. Zaharning so`nggi ulushlarida aktivlik asta-sekin o`zgaradi.

Zaharlarda ham katalizatorlardagi singari tanlash xususiyati bor. Biror zahar ma`lum katalizator uchun ma`lum reaksiyadagina zahar bo`la olishi mumkin. Bir reaksiya katalizatorining aktivligini kamaytiruvchi zahar boshqa bir reaksiyada shu katalizator uchun zahar bo`lmasligi mumkin. Maslan, Fe gruppasi katalizatorlari uchun gidrogenlash reaksiyasida vismut birikmalari zahar, boshqa reaksiyalarda esa, maslan, temir (II)-oksid katalizator ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha oksidlashda zahar emas, balki promotor (aktivlovchi)dir.

Temperatura ko`tarilishi bilan zaharlarning ta`siri pasayadi. Maslan, V_2O_5 katalizatori odatdagi temperaturada mishyak birikmalari zahari ta`siridan juda tez zaharlanadi, lekin 500°C da kuchli zahar As_2O_3 ta`siriga bardosh beradi. Umuman, yuqori temperaturada, masalan, $700-1000^\circ\text{C}$ dan yuqorida zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi.

Tahlillar shuni ko`rsatadiki, katalizatorning aktivligini tamomila yo`q qiluvchi zaharlarning miqdori ba`zan katalizator yuzasida monomolekulyar qavat (bitta molekula qolipdagi parda) hosil qilishga ham yetmaydi.

Aktiv markaz nazariyasiga muvofiq zaharlanishning asosiy sababi zaharning katalizatoridagi aktiv markazlarga mustahkam adsorbsiyalanib, ularni qoplab va katalizator bilan kimyoviy birikmalar hosil qilishidir. Shunday ekan zahar katalizator orasida katta kimyoviy moyillik bor va shuning uchun zahar katalizatorning aktiv markazlariga juda mustahkam adsorbsiyalanadi. Natijada reagentlar molekulasining zaharni siqib chiqarib, aktiv markazlarga

o`tirishi qiyinlashadi. Maslan, zahar CO ning ko`pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorbsiyalanishi aniqlangan. G`ovak platinaga adsorbsiyalangan 5sm^3 CO dan 250°C da nasos yordamida atigi $0,3\text{sm}^3$ CO ni bug`latib chiqarish mumkin bo`ladi.

Oltinugurt birikmalari bilan Ni katalizatorning zaharlanishi NiS ning hosil bo`lishi natijasidir. Ni ning S ga moyilligi shu qadar kuchliki, Ni katalizatori oltinugurtning uning istalgan birikmasidan ajratib chiqarib, o`ziga biriktirib oladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Katalizator aktivligiga qaysi omillar ta`sir qiladi?
2. Temperatura minimum ish temperaturasidan oshganida katalizatorning aktivligi qanday o`zgaradi?
3. Katalizatorning aktivligi namoyon bo`ladigan minimum temperature qanday omillarga bog`liq?
4. Katalizator aktivligiga bosimning ta`siri qanday namoyon bo`ladi?
5. Qanday holdagi katalizatorlar optimal darajada maydalangan bo`ladi.
6. Katalizatorlar zaharlari deb qanday moddalarga aytiladi?
7. Katalizatorning zaharlanishi necha xil bo`lishi mumkin?
8. Zaharlanib aktivligini yo`qotgan katalizatorni qaysi usullar bilan yana aktiv holga keltirish mumkin?
9. Qaysi moddalar katalizatorlarning qaytmas zaharlanishiga sabab bo`ladi?
10. Temperatura ko`tarilishi bilan katalizator zaharlarining ta`siri qanday o`zgaradi?

8.7. Geterogen kataliz nazariyalari

Tayanch iboralar: *oraliq birikmalar nazariyasi, fizikaviy nazariya, gomogen kataliz, geterogen kataliz, adsorbsiya, adsorbent, induksion kuch, dispersion kuch, xemosorbsiyalanish, energetik nazariya, aktiv markaz.*

Kataliz hodisasi katta amaliy ahamiyatga ega. Yuzaki qaraganda tushunish qiyin bo`lgan hodisalarning yuz berishi oqibatida kataliz hodisasining nazariyasini o`rganish zarurati tug`ildi. Hozircha katalizni to`la - to`kis tushuntirib beradigan yagona nazariya yo`q, lekin katalizning turli tomonlarini alohida tushuntirib beruvchi nazariyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar ham mukammal emas.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtayi nazardan ikki guruhga - kimyoviy nazariya (oraliq birikmalar nazariyasi) bilan fizikaviy nazariyaga bo`linadi.

Oraliq birikmalar nazariyasi gomogen katalizni yaxshi tushuntirib beradi, geterogen katalizda kuzatiladigan turli faktlarning sababini tushuntirib bera oladi. Bundan tashqari bu nazariya kataliz hodisasining faqat kimyoviy tomonini hisobga olgan.

So`nggi vaqtlarda bu nazariya katalizning fizikaviy tomonini - adsorbsiyani e`tiborga oldi va oqibatda kataliz hodisasini to`laroq tushunishga imkon berdi.

Katalizning fizik nazariyasi. Katalizning birinchi bosqichi reagentlarning katalizator yuzasida adsorbsiyalanishidir. Bu nazariya geterogen katalizdagi ko`pgina kuzatishlar va tajribadan olingan natijalarni tushuntirib bera oladi. Shuning uchun adsorbsiya haqida qisqacha to`xtalib o`tamiz.

Gaz va bug`larning qattiq moddalarga yutilishi murakkab jarayon bo`lib, uch xil ayrim jarayondan adsorbsiyalanish, absorbsiyalanish va kapillyar suyuqlanish deb ataladigan jarayondan iborat.

Gazning qattiq modda ichida difuziyalanib uning butun massasi bo`yicha yutilishi, umuman bir modda ichida erishi absorbsiyalanish deyiladi.

Gazning qattiq modda yuzasiga zichlanishi va umuman bir moddaning ikkinchi modda yuzasida ushlanib qolishi adsorbsiyalanish deyiladi.

Ko`pincha, absor bilanish va adsorbsiyalanish jarayonlari bir vaqtda boradi. Bunday jarayon sor bilanish deyiladi. Yutuvchi modda adsorbent (sorbent) deb, yutilayotgan modda esa adsorbktiv (sorbktiv) deb ataladi.

Agar adsorbsiyalanish jarayoni gazning kritik temperaturasidan pastda borayotgan bo`lsa, siqilgan bug` qatlami sorbent g`ovaklarida suyuqlanishi mumkin. Bu jarayon, ya`ni bug`ning sorbent g`ovaklarida suyuqlanishi hisobiga borgan yutilishiga kapillyar suyuqlanish deyiladi. Adsor bilanish ikki xil - fizik va kimyoviy adsor bilanish bo`ladi. Adsor bilanishda adsorbktiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasida tortilishi mumkin (bu ularning tabiatiga bog`liq).

Fizik adsorbsiyalanishda adsorbent yuzasiga kuchsiz bogʻlangan boʻlib, bir-biriga Van-der Vaal's kuchi bilan tortilib turadi. Jumladan, agar adsorbent molekulari qutblangan boʻlsa, u yuzaga orientatsion kuch bilan tortiladi. Adsorbent molekulari qutblangan boʻlmasa, ular adsorbent yuzasidagi mavjud zaryadlar yoki dipol molekular taʼsirida induksion dipolga ega boʻlishi mumkin. Bunday holda ular yuzaga induksion kuch taʼsirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodород bogʻlanish vositasida tortiladi.

Kimyoviy adsorbsiyalanishda adsorbent valent kuchlari taʼsirida adsorbent molekulari adsorbent yuzasiga kimyoviy bogʻlangan boʻladi. Bu xil adsorbsiyalanish xemosorbsiyalanish ham deyiladi. Adsorbent yuzasidagi molekula, atom yoki ionlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib yoki umumlashmagan elektron juft hisobiga (L'yuiss tipidagi birikma holda) yuzaga birikma hosil qiladi.

Masalan, kislorodni aktiv koʻmirga 0°C da adsorbilab, soʻngra chiqarilsa uning koʻp qismi shu temperaturada qaytadan kislorod holda, bir qismi esa (ayniqsa yuqori temperaturada) uglerod atomlari tomonidan kuchli tortilishi natijasida CO va CO_2 holda ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq, kislorodning koʻp qismi koʻmir bilan fizikaviy adsorbilangan boʻlsa, ozroq qismi koʻmir sirtidagi atomlar bilan juda mustahkam kimyoviy bogʻlangan boʻladi. Xemosorbsiya va unda hosil boʻlgan sirtidagi birikmalar kimyoviy birikmalardan farq qiladi.

Geterogen katalizda birinchi jarayonning birinchi bosqichi reagentlarning katalizator yuzasiga adsorbilanihidan iborat. Faradeyning fikricha reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator yuzasiga adsorbilanganda ular oʻzaro shu qadar yaqin masofada turadiki, natijada ular orasida kimyoviy taʼsirlanish vujudga kelib, reaksiya boshlanadi va uning oʻrniga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning yangi qismlari adsorbilaniadi.

Baʼzi mualliflarning fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar adsorbilanganda ularning yuzaga birligidagi konsentrasiyasi ortadi va natijada massalar taʼsiri qonuniga muvofiq kimyoviy reaksiya tezligi ham oshadi. Bu nazariya bir qadar toʻgʻri boʻlsa-da, ular katalizda kuzatilgan turli hodisalar sababini tushuntirib berishga ojizlik qiladi.

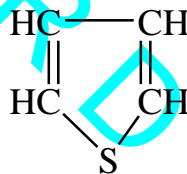
Katalizning asosiy nazariyasini D.I.Mendeleyev yaratdi. Bu nazariyaga koʻra adsorbilangan molekula maʼlum oʻzgarishlarga uchraydi. Katalizator yuzasidagi aktiv markazlar taʼsiri natijasida

molekuladagi bogʻlanishlar boʻshashadi va hatto uziladi. Buning natijasida reaksiya uchun kam aktivlanish energiyasi kerak boʻladi va reyaksiyaning borishi osonlashadi.

Aktivlangan adsorbilanishda sorbent yuzasida kimyoviy birikmalar hosil boʻlishi - aktivlangan adsorbilanish oʻz mexanizmi jihatidan katalizga yaqin keladi. Uni katalizning birinchi bosqichi desa boʻladi. Shu sababdan aktivlangan adsorbilanishni tekshirish unga qaraganda murakkabroq boʻlgan kataliz jarayonini oʻrganishga yordam beradi.

Soʻnggi vaqtda olib borilgan tekshirishlar haqiqatdan ham katalizning birinchi bosqichi reagent bilan katalizator orasida kimyoviy birikmalar hosil boʻlishidan iborat ekanini koʻrsatadi. Shu jihatdan olganda kimyoviy va fizikaviy nazariyalar orasida prinsipal farq yoʻq. Kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikdagina kataliz hodisasini yaxshiroq tushuntiradi.

Kimyoviy adsorbsiyaning katalitik jarayondagi vazifasini tioletenni gidrogenlanish (vodorod biriktirish) misolida koʻrib oʻtamiz:



Demak, katalizator yuzasida L'yuiz nazariyasiga mos keluvchi, ya'ni, kovalent birikma hosil boʻlgan, ikki qoʻshbogʻ oʻrniga bitta qoʻshbogʻ qolgan va bu qoʻshbogʻ 3-4 -holatga koʻchgan. 2 va 5-holatdagi gidrogenlash Al_2O_3 tarkibidagi OH dagi vodorod hisobiga borgan. Reaksiyaning soʻnggi bosqichlarida dastlab 1-5, soʻngra 1-2 bogʻlar uzilib n-buten-2 hosil boʻlgan.

Adsorbsion aktiv markazlarning tabiati, ularning kimyoviy tarkibi va fizikaviy holati toʻgʻrisida turli nazariyalar mavjud. Biz bu nazariyalarning baʼzilari bilan tanishamiz.

Teylorning energetik nazariyasi. Bu nazariyaga koʻra adsorbent yuzasidagi atomlar adsorbent ichidagi atomlardan oʻz energiyasi jihatidan farq qiladi. Shuning uchun bu nazariya energetik nazariya deb ataladi. Adsorbent ichidagi atomlarni boshqa atomlar bir tekis qurshab oladi. Shunga koʻra ularning valentliklari toʻyingan. Adsorbent yuzasiga joylashgan atomlar, faqat oʻzidan pastroq joylashgan atomlar bilan oʻralgan va ular bilan taʼsirlashadi. Shu sababdan adsorbent yuzasidagi atomlarning valentliklari esa

to'yingmagan. Shuning uchun ularda ortiqcha energiya bo'ladi. Yuzadagi atom yuzaning qayerida turishiga qarab, uning energiyasi turlicha bo'ladi. Kristallning qirralarida joylashgan atomlarning valentliklari tekis yuzada joylashgan atomlarning valentliklariga ko'ra kamroq to'yingan. Haqiqatdan ham kristall qirralarining adsorbilash xossasi tekis yuzalarnikiga qaraganda kuchliroq bo'ladi. (Adsorbent yuzasining bir xil bo'lmasligini, adsorbilash butun yuza bo'ylab emas, faqat aktiv markazlarda borishini Lengmyur o'z nazariyasida ko'rsatib o'tgan edi).

Katalizatorni zaharlash uchun juda kam miqdor zahar kifoya qilishi va qulay zaharlanish hodisasi katalizatorning butun yuzasida emas, balki uning juda kichik qismida kataliz jarayonida ishtirok etishini va shu qismdagina aktiv markazlar bo'lishligini, ular tabiatining turlicha ekanini ko'rsatadi. Masalan, dipropil keton, nitrobenzol va piperonalning platina katalizator ishtirokida bir vaqtda gidrogenlanganda CS_2 turli markazlarni zaharlaydi. Birinchi navbatda, katalizatorning zaharlanishi natijasida dipropil ketonning spirtgacha qaytarilishi to'xtaydi, CS_2 ko'proq qo'shilsa, piperonalning qaytarilishi ham to'xtaydi.

Ko'pincha, adsorbilanişdan chiqqan issiqlik adsorbilangan gazning miqdoriga bog'liq. Dastlab ko'p issiqlik chiqib, yuzaning ko'p qismi gaz bilan qoplangani sari kam issiqlik chiqa boshlaydi, ya'ni differensial issiqlik turlicha bo'ladi. Masalan, temir katalizatorga ammiak (NH_3) adsorbilanganda quyidagi natijalar olingan (birinchi qatorda NH_3 ning adsorbilangan miqdori, ikkinchi qatorda esa bu miqdorlar adsorbilanganda chiqqan issiqlik ko'rsatilgan):

NH_3	2	4	6	8	10	12	14
$Q_{kal.}$	8	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9

Bu olingan natijalar temirda bir necha xil aktiv markaz borligini va adsorbilaniş dastlab kuchli aktiv markazlarda, so'ngra kuchsizroq aktiv markazlarda sodir bo'lishini ko'rsatadi.

Differensial issiqlikning miqdoriga adsorbilangan gazning tabiati ham ta'sir qiladi. Bu ta'sir e'tiborga olinganda ham differensial issiqlik har xil bo'ladi.

Aktivlangan adsorbilanişda aktivlanish energiyasining va adsorbilaniş issiqligining adsorbilangan gaz miqdoriga bog'liqligi ham aktiv markazlarning turlicha bo'lishini ko'rsatadi. Kislorod

aktivlangan ko'mirga adsorbilanganda uning uch xil kislorod, CO va CO₂ holida qaytib chiqishini ko'rib o'tgan edik. Bu esa ko'mir yuzasida kamida uch xil aktiv markaz bo'lishini ko'rsatadi.

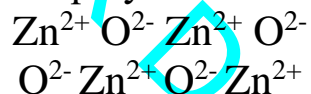
Shunday qilib, ko'pgina kuzatishlar va o'tkazilgan tajribalar adsorbent sirtida bir jinsli bo'lmagan aktiv markazlarning mavjudligi, faqat shu aktiv markazlarga adsorbsiya jarayonida ishtirok etishini tasdiqlaydi.

Katalizning elektron nazariyasi

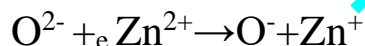
Tayanch iboralar: *Issiqlik harakati, kvant energiya, elektron almashinish, stexiometrik tarkib, gomeopolyar bog'lanish.*

Bu nazariya S.Z.Roginskiy va F.F.Vol'kenshteyn tomonidan ishlab chiqilgan. Ko'pgina yarim o'tkazgichlar (B, C, Si, Se, Te, CSi, CoO, ZnO, V₂O₅, Zn va hokazo) katalizatoridir. Bu nazariya, asosan, shu xil katalizatorlarga mansub. Bu nazariya to'g'risida juda qisqa va soddalashtirilgan tasavvur berish bilan chegaralanamiz.

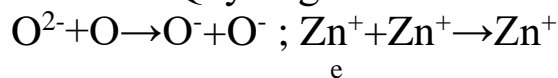
Aytaylik, idish devori ZnO bilan qoplangan bo'lsin. Shuningdek ZnO kristall Zn²⁺ va O²⁻ ionlardan tashkilotgan. Zn va O lar bir yuza bo'ylab joylashgan deb faraz qilaylik:



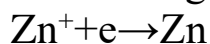
Issiqlik harakati ta'sirida yoki kvant energiya yutish natijasida O²⁻ dan bitta elektron Zn²⁺ ga endotermik ravishda (energiya yutish bilan) o'tishi mumkin:



natijada ikkita ion – radikal O⁻ va Zn⁺ hosil bo'ladi, ya'ni yuzada erkin valentlik hosil bo'ladi. Quyidagicha elektron almashinish:



natijasida erkin valentlik kristall yuzasi bo'ylab siljishi mumkin. Ion kristallda erkin valentlik stexiometrik tarkib buzilganda yoki juda oz miqdor aralashma mavjudligida ham namoyon bo'ladi. Masalan, ZnO kristalida bir oz rux atomi aralashgan bo'lsa, issiqlik harakati natijasida rux atomi dissotsilanishi mumkin. Zn → Zn⁺ + e. Hosil bo'lgan elektron bir iondan ikkinchi ionga o'tib yuradi:

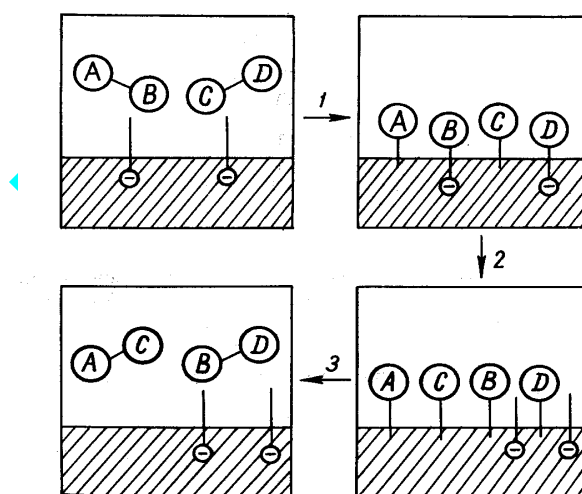


Shunday qilib, Zn⁺ panjaraning bo'g'imlari bo'ylab harakat qiladi. Bu jarayonlar natijasida ham yuzada erkin valentlik paydo bo'ladi.

Yuzada erkin valentning mavjudligi dastlabki moddalarning kristall yuzasiga adsorbilanishiga olib keladi.

Agar bunday yuzaga biror atom yaqinlashsa, u yuza bilan uch xil bog'lanib kimyoviy adsorbilanishi mumkin: a) bir elektron orqali kuchsiz gomeopolyar bog'lanish; b) ikki elektron orqali bog'lanish, ya'ni kovalent – mustahkam gomeopolyar bog'lanish va v) ion bog'lanish.

Katalizda kuchsiz bog'lanish – kuchsiz gomeopolyar bog'lanish muhim ahamiyatga ega. Faraz qilaylik, quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin: $AB+CD\leftrightarrow AC+BD$



81-rasm. Katalizda kuchsiz gomeopolyar bog'lanish sxemasi.

1. Reaksiyaga kirishayotgan moddalar kristall yuzasidagi erkin valentlar bilan “kuchsiz” – A,C hamda “mustahkam” B va D yuzada adsorbilangan yuza radikallarini hosil qiladi.

2. “Mustahkam” bog'lanishlar “kuchsiz” bog'lanishlarga aylanadi.

3. “Kuchsiz” bog'langan radikallar mahsulot molekulalarini hosil qilib yuzadan desorbilanadi.

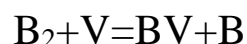
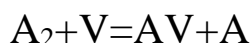
Katalizning radikal nazariyasi

Tayanch iboralar: zanjir reaksiyalar mexanizmi, erkin valentliklar, aktiv markaz, aktiv kompleks, geteropolyar bog'lanishli, aktivlanish energiyasi.

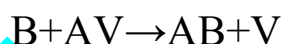
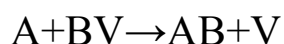
Bu nazariya N.N.Semyonov va V.V.Voevodskiylar tomonidan yaratilgan. Bu nazariya katalizning elektron nazariyasi bilan zanjir

reaksiyalar mexanizmiga asoslangan. Elektron nazariyada yuzada erkin valentliklar hosil bo'lishini ko'rib o'tgan edik.

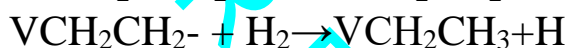
$A_2+B_2\rightarrow 2AB$ reaksiyasini radikal nazariya asosida quyidagicha tasvirlash mumkin: A_2 va B_2 molekulari yuzada erkin valentlik orqali katalizator yuzasi bilan bog'lanadi:



V – erkin valentlik, AB erkin atom yoki radikallar zanjir reaksiyada ko'rilgan aktiv markaz vazifasini bajaradi va hajmda yoki geterogen ravishda yuzada zanjir reaksiyani boshlab boradi. Agar (A) va (B) yuza bilan bir elektron orqali bog'langan atomlar bo'lsa, quyidagicha reaksiyalar mahsuloti hosil bo'ladi:



Masalan, C_2H_4 ning C_2H_6 gacha gidrogenlanishi quyidagi zanjir reaksiya bilan boradi deb faraz qilinadi:



va hokazo.

Yuqorida bayon etilgan nazariyalar kamchilikdan xoli emas. Ularning har qaysisi katalizning ma'lum tomonini oydinlashtiradi. Ularning hammasi ham hozir mukammallashtirilyapti.

va ko'pgina katalitik jarayonlar nazariyaning bu xossasini tasdiqladi.

Katalizator atomlarning va zahar molekularining siljish katakchalari bo'yicha taqsimlanishi bu nazariyaga muvofiq bir xil tabiatga ega. Bu nazariyaga ko'ra, zaharlanish vaqtida katalizatorning aktivligi eksponensial qonun asosida o'zgaradi, ya'ni zaharning dastlabki qismi kuchliroq ta'sir qilish kerak. Zaharlanish darajasi zaharning tabiatiga, kataliz jarayonining tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat katalizator yuzidagi siljish katakchalarning soni qancha ko'p bo'lsa, zaharlanish shuncha qiyin boradi. Bu xulosalar ham tajribada yaxshi tasdiqlangan.

Bu nazariyaga ko'ra, katalizatorning aktivligi siljish katakchalarining kattaligi va 1 g katalizatoridagi (yoki yuza birligidagi) siljish katakchalarining soniga bog'liq. Shuning uchun

aktiv katalizatorni tayyorlash uchun siljish katakchalarining sonini ko'paytirish kerak. Bunga esa yoyuvchidagi mozaikalarning sonini oshirish, masalan, mikrog'ovaklar va mikroyoriqchalarni buzish yo'li bilan erishish mumkin. Metall yoyuvchilarda siljish katakchalarining yuzasi, metall oksidi (g'ovak) yoyuvchilardagi siljish katakchalarga nisbatan ancha kichik bo'ladi. Binobarin metall yoyuvchida siljish katakchalarining soni g'ovak yoyuvchilardagiga qaraganda ko'p bo'ladi. Shunga ko'ra, bu nazariyaga muvofiq, metall katalizator aktiv va zaharlanishga chidamli bo'ladi.

8.8. Geterogen katalitik reaksiyalarning turlari

Tayanch iboralar: *Brensted markazlari, Lyuis markazlari, akseptor, donor, metall katalizator, kislotali katalizator, metall kompleks, faollanish energiyasi.*

Geterogen katalizni shartli ravishda quyidagi turlarga bo'lish mumkin:

1. Metallar, ularning oksidlari va qoplangan katalizatorlar sirtidagi kataliz.

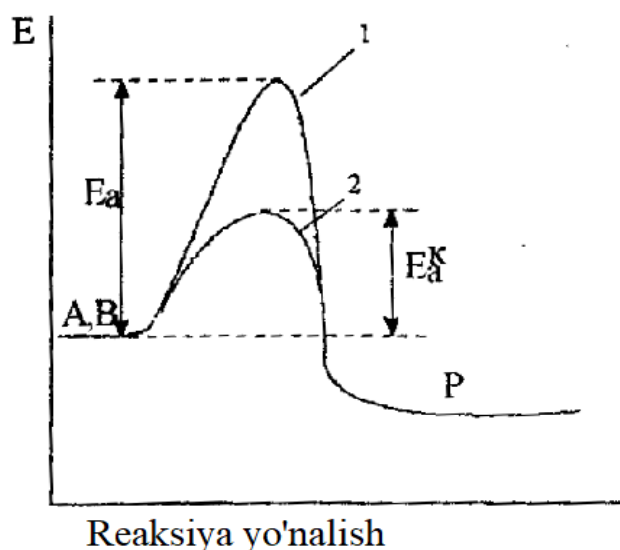
2. Qattiq kislotalar va oksidlar (kislotali katalizatorlarning faol markazlarini tavsiflovchi protonlar – Brensted markazlari yoki taqsimlanmagan elektron markazlari yoki taqsimlanmagan elektron juftini biriktiruvchi atomlar-Lyuis markazlari: masalan, alyuminiy oksidi sirtidagi alyuminiy atomlari). Bunda faol markazlar protonlarga akseptor yoki elektron juftlarga donor bo'ladi.

3. Ko'pfunksional katalizatorlar sirtidagi kataliz. Bunday katalizatorlar o'zida har xil funksiyalarni mujassamlashtirgan bo'lib, komponentlar aralashmasidan tashkil topadi. Masalan, metall katalizator (platina yoki nikel) kislotali katalizator (alyuminiy oksid) bilan kombinatsiyalashtiriladi, bu katalizator Lyuis kislotasi vazifasini o'taydi.

4. Geterogenlashtirilgan metall kompleks sirtidagi kataliz (katalizatorlar polistirol, shisha va boshqa qattiq tashuvchilar sirtiga o'tkazilgan metall komplekslari).

Geterogen katalizda ham boshqa tur katalizdagi singari katalizatorning ta'siri reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytirishga asoslangan, lekin shu bilan birga reagentlar va hosil bo'luvchi moddalarning energiyasini, ya'ni reaksiyaning issiqlik

effektini o'zgartirmaydi. Bu holat quyidagi rasm va jadvalda keltirilgan.



84-rasm. Nokatalitik (1) va katalitik reaksiyaning (2) energetik holati. Bu yerda E_a nokatalitik reaksiyaning, E_a^k – geterogen katalizator ishtirokidagi reaksiyasining faollanish energiyasi bo'lib, $E_a^k < E_a$.

Geterogen katalizda adsorbsiya

Bunday reaksiyalarning boshlang'ich bosqichi substratning katalizator sirtiga adsorbsiyalanishidir.

Umuman, biror moddani qattiq sirtga adsorbsiyalanishi har doim erkin energiyaning kamayishi bilan boradi:

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

Uning kamayishi birinchi navbatda entropiyani (S) kamayishi bilan bog'liq. Chunki sirt bilan bog'langan molekula ma'lum darajada erkinligini yo'qotadi, ya'ni kuchayadi. Tenglamaga binoan ΔS kamayganda ΔG kamayishi uchun ΔH ning qiymati ham kamayishi kerak. Shularning hammasi adsorbsiyani har doim ekzotermik jarayonligiga olib keladi, ya'ni issiqlik ajralib chiqadi.

Adsorbsiya ikki xil: fizikaviy va kimyoviy (faollashgan) bo'ladi.

Harorat ko'tarilishi bilan fizikaviy adsorbsiya kamayadi, kimyoviy adsorbsiya esa avval ortib keyin esa ma'lum bir maksimumdan so'ng kamayadi. Chunki oxirgi holatda adsorbsiyalangan molekulalarnig parchalanishi sodir bo'lishi mumkin. Shularga binoan fizikaviy adsorbsiya uchun faollanish energiyasi kerak bo'lmaydi. Kimyoviy adsorbsiyada esa sirt faol birikmalar hosil bo'lganligidan, bu jarayon ma'lum bir energetik to'siqdan o'tishi kerak, ya'ni unga faollanish energiyasi zarur. Ko'pchilik olimlarning

ko'rsatishisha, katalizatorning sirtiga adsorbsiyani faollanish energiyasi shu katalizator ishtirokidagi reaksiyaning faollanish energiyasi yaqin. Ular bundan xulosa qilib ta'kidlaydilar ki, geterogen kataliz uchun eng javobgar bosqich – kimyoviy adsorbsiyadir.

Kimyoviy adsorbsiya lokallashgan bo'lishi mumkin, ya'ni katalizator sirtining ayrim joylari energetik jihatdan yuqori va unga adsorbsiyalagan molekulaning qo'zg'aluvshanligi kamayadi, natijada sirt bo'yisha harakat qilolmaydi. Bunday holda kataliz faol markazlarda ketadi yoki aksincha, adsorbsiyalangan molekula katalizatorning sirti bo'ylab diffuziyalanadi va katalizda butun sirt qatnashadi.

Geterogen katalitik reaksiyalarning bosqichlari, ularning borish sohasi, xemosorbsiyaning roli, bunday reaksiyaning energetik yo'nalishi

Xohlagan geterogen – katalitik reaksiya quyidagi bosqichlardan iborat bo'ladi:

- diffuziya – reagent molekulalarining fazadan katalizator sirtiga kelishi;
- reagent molekulalarining katalizator g'ovaklariga diffuziyasi;
- reagent molekulalarining (yoki hech bo'lmaganda bittasini) geterogen katalizator sirtiga adsorbsiyalanishi (geterogen katalizda xemosorbsiya jarayoni borib, unda adsorbsiyalangan molekulalar katalizator sirtidagi faol markazlar bilan o'zining reaksiyon xususiyati bilan adsorbsiyalanmagan molekulalardan farq qiluvchi sirt birikmalar hosil qiladi).

- kataliz–kimyoviy reaksiya bo'lib, reaksiya mahsulotlarining adsorbsiyalan-gan molekulalar ta'sirlashuvidan hosil bo'lishidir;

- reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidan desorbsiyasi va bir vaqtning o'zida faol markazlarning regeneratsiyasi;

- reaksiya mahsuloti molekulalarining katalizator g'ovaklariga diffuziyasi;

- reaksiya mahsuloti molekulalarining katalizator sirtidan reaksiyon sistema hajmiga diffuziyasi;

Limitlovchi bosqich va qo'llanilgan katalizator tabiatiga ko'ra katalitik jarayon quyidagi sohalarda boradi:

1) agar limitlovchi bosqich quyidagi uchtadan (adsorbsiya, kataliz, desorbsiya) bittasi bo'lsa, geterogen – katalitik reaksiya kinetik

sohada ketadi. Reaksiya tezligi harorat va ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

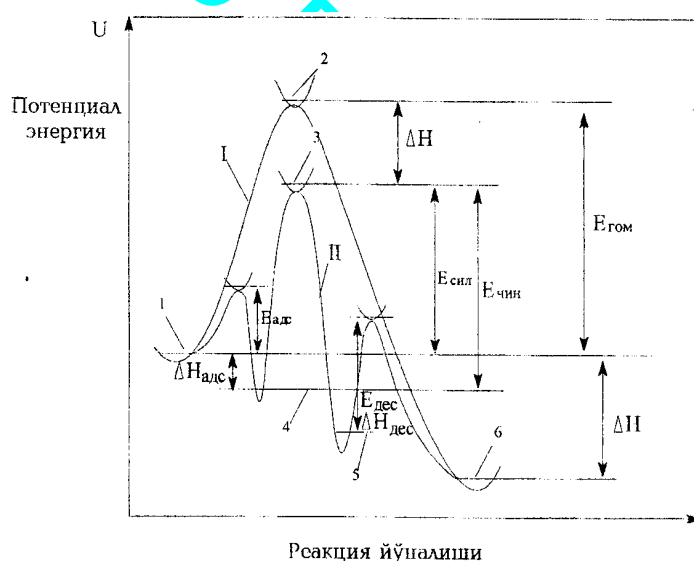
Reagentlardan biri (masalan A) katalizator sirtiga adsorbsiyalanganda kinetic sohada boradigan $A+B \rightarrow P$ reaksiya uchun quyidagi sxemani taklif qilish mumkin:

$A+K \rightarrow AK^*$ A reagent molekulasining katalizator faol markaziga (K) adsorbsiyalanib AK^* faol kompleks hosil qilishi;

$AK^*+B \rightarrow BAK^*$ Adsorbsiyalangan faol AK^* kompleksning gaz fazasidan o'tayotgan ikkinchi (B) reagent molekulalari bilan ta'sirlashib BAK^* faol kompleksni hosil qilishi;

$BAK^* \rightarrow PK$ BAK^* kompleksni P mahsulotga parchalanib katalizator sirtida adsorbsiyalangan PK hosil qilishi;

$PK \rightarrow P+K$ Bir vaqtning o'zida katalizatorning faol markazlarini regeneratsiyalanib, reaksiya mahsulotlarini katalizator sirtidan desorbsiyasi.



85-rasm. Potensial energiyaning gomogen gaz fazadagi reaksiya (1) va geterogen – katalitik reaksiya (2) lar uchun o'zgarish sxemasi.

Keltirilgan sxemalardan ko'rinib turibdiki katalitik ta'sirlashishda reagentlardan loaqal bittasi katalizator sirtida (faol markazida) adsorbsiyalanishi kerak. Geterogen katalizda adsorbsiyaning roli shundan iboratki, reaksiyada qatnashayotgan reagentlardan hech bo'lmaganda bittasi katalizator sirtida faol birikma

hosil qilib, faol markazlarga xemosorbsiyalanishi kerak, keyinchalik esa reaksiya adsorbsion qatlamda boradi.

Quyida geterogen katalitik reaksiyaning energetik sohasi (sistema potensial energiyasining reaksiya borishi bilan o'zgarishi) ko'rib chiqilgan.

Gaz fazasida qattiq katalizator sirtiga adsorbsiyalanish natijasida boradigan va desorbsiyalanish natijasida reaksiya mahsuloti hosil bo'ladigan $A+B \rightarrow P$ reaksiyaning borishini ko'rib chiqamiz. Yuqorida ko'rsatilgan rasmdan ko'rinadiki, geterogen katalitik reaksiya borishida potensial energiyaning o'zgarishi murakkablashadi (II egri). Avval reaksiyaga kirishayotgan modda (masalan, A modda) xemosorbsiyalanadi, bu E_{ads} -faollanish energiyasi bilan ifodalanadi. Bunda sistema (AK^* kompleks hosil bo'lish hisobiga) kamroq energetik holatga o'tadi. So'ngra E_{chin} -faollanish energiyasiga ega bo'lgan katalizator sirtidagi faol markazlarga desorbsiyalangan ABK^* faol kompleks hosil bo'ladi. Kimyoviy reaksiyadan so'ng mahsulot modda molekulari katalizator sirtiga adsorbsiyalangan holatda bo'ladi, so'ngra E_{des} -energiyasiga ega bo'lgan holda desorbsiyalanadi.

Geterogen katalitik reaksiyalar gomogen katalitik reaksiyalardan farq qilib siljuvchan-faollanish energiyasiga ega va bu energiya Arrenius tenglamasi orqali tajriba asosida aniqlanadi. Siljuvchan faollanish energiyasi (E_{sil}) 5-rasm II egri orqali aniqlanadi:

$$E_{sil} = E_{chin} - \Delta H_{ads}$$

bunda: $-\Delta H_{ads}$ – reagentning adsorbsiyalanish issiqligi.

Geterogen-katalitik jarayonlarning chin faollanish energiyasini hisoblashda reagentning adsorbsiyalanish issiqligini bilish kerak. Lekin, amaliyotda bu energiyani aniqlash qiyin bo'lib, siljuvchan faollanish energiyasidan foydalaniladi.

Agar geterogen-katalitik reaksiyaning limitlovchi bosqichi reagent yoki reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidanreaksion hajmga diffuziyasi hisoblansa, unda geterogen-katalitik reaksiya tashqi diffuzion sohada boradi va FIK tenglamasiga bo'y sunadi.

$$V = \frac{dG}{dt} = D \cdot S \frac{\lambda C_i}{dZ}$$

Bunda G-t vaqt ichida katalizator donasi sirtiga perpendikulyar Z yo'nalish bo'yicha C konsentratsiyali modda massasi. S – katalizator donasining (granula, sim) sirti; D – diffuziya koeffitsiyenti.

Tashqi diffusion sohada kimyoviy reaksiya yuqori faollikka ega bo'lgan katalizator sirtida ketadi. Bu sohada reaksiyaning tezligini

oshirishda reagentlar chiziqli oqimining yuqori tezligidan foydalaniladi, ya'ni turbulent oqim hosil qilinadi.

Agar geterogen katalitik reaksiyaning limitlovchi bosqichi katalizator donachalari g'ovaklariga reagent molekulalarining yoki reaksiya mahsulotlarining diffuziyasi hisoblansa, bunda reaksiya ichki diffuzion sohada boradi.

Agar katalitik reaksiya katalizator qatlamlarida fil'tirlanadigan (statsionar) holda ichki diffuzion sohada borsa, unda tezlikni oshirish katalizator donachalarining o'lchamlarini kamaytirish yoki g'ovakligini oshirish hisobiga amalga oshiriladi. Yuqorida keltirilgan fikrlardan shunday xulosaga kelish mumkin: geterogen katalitik jarayonlarning qanday sohada borishi kimyoviy reaksiyaning tabiati hamda qo'llaniladigan katalizatorning holati va faolligiga bog'liq. Masalan, ammiakni azot (II) – oksid hosil qilib oksidlanish reaksiyasi $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ juda faol platinali (platinani 4% palladiy va 3% ruteniy bilan qotishmasi) katalizator ishtirokida tashqi diffusion sohada olib borilsa, platinani kam sarflash maqsadida jarayon donador oksidli katalizatorlar (temir, xrom oksidlari) va kobal't tuzlari ishtirokida kinetik sohada ham amalgam oshirilishi mumkin.

Takrorlash uchun savollar.

1. Gomogen va geterogen katalizning mohiyatini tushuntiring.
2. Gomogen katalizning qaysi nazariyalarini bilasiz?
3. Katalizda promotorlar va tregerlarning rolini izohlang.
4. Spetsifik kislota-asosli kataliz qanday bo'ladi?
5. Katalizator zaharlarining asosiy ta'sirini tushuntiring.
6. Necha xil zaharlanish farqlanadi?
7. Promotorlar qanday vazifani bajaradi?
8. Geterogen katalizni shartli ravishda qaysi turlarga bo'lish mumkin?
9. Geterogen katalizda katalizatorning ta'siri nimaga asoslangan?
10. Geterogen – katalitik reaksiya qaysi bosqichlardan iborat bo'ladi?

GLOSSARIY (TAYANCH SO'ZLAR)

Absolyut entropiya – absoiyut nulga nisbatan hisoblangan entropiya.

Aktivlanish energiyasi – to'qnashuvlarning samarali yakunlanishini ta'minlanlashga etarli bo'lgan va molekulalarning o'rtacha energiyasidan yuqori energiya.

Amfiprot erituvchi – ham kislota, ham asos hossasiga ega bo'lgan erituvchi.

Azeotrop aralashma – diagrammasida ekstremal nuqtasi bo'lgan va ajralmay qaynaydigan aralashma.

Bizinchi turdagi abadiy dvigatel – energiya olmasdan ish bajaradigan dvigatel.

Dielektrik o'tkazuvchanlik – ionlar o'zaro tortilishi yoki itarilishining vakuumga nisbatan ayni erituvchida necha marta kamayishi.

Diffuziya – molekulalarning haotik xarakati tufayla sistemada konsentratsiyaning tenglashuvi.

Dissotsilanish darajasi – ionlarga ajralgan molekulalar sonining jami molekulalar soniga bo'lgan nisbati.

Ekstragent – ekstraksiya uchun qo'llaniladigan suyuqlik.

Ekstraksiya – bir erituvchida erigan moddani shu erituvchi bilan aralashmaydigan va moddani yahshiroq erita oladigan boshqa bir erituvchi bilan ajratib olish jarayoni.

Ekstrakt – ekstraksiya natijasida ajratib olinadigan modda.

Elektrod – elektrolit eritmasi yoki suyuqlanmasi bilan kontaktda bo'ladigan elektron o'tkazuvchi faza (metall yoki yarim o'tkazgich).

Elektrokimyo – elektrolit eritmaları yoki suyuqlanmalarining fizik – kimyoviy hossalari o'rganadigan bo'lim.

Elektrolit – erituvchi bilan ta'sirlashib ionlarga ajraladigan va eritmaning elektr o'tkazuvchanligini ta'minlaydigan modda.

Elektrolitik dissotsiatsiya – eritmada moddalarning ionlarga ajralish jarayoni.

Elektroliz – elektr toki ta'sirida sodir bo'ladigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyasi.

Energiya (grekcha energieia – xarakat, faoliyat) – materiya barcha ko'rinishlari xarakati va o'zaro ta'sirining umumiy sifat o'lchovi.

Entalpiya – sistemaning o'zgarmas bosimdagi energiyasi/

Entropiya – sistemaning foydali ishga aylanmaydigan energiyasi.

Eritma – ikki yoki undan ortiq komponentdan va ularning o'zaro ta'sir mahsulotlaridan tashkil topgan gomogen termodinamik barqaror sistema.

Erkin energiya - sistemaning foydali ishga aylanadigan energiyasi.

Erkinlik darajasi soni – sistema holatini belgilaydigan va fazalar sonini o'zgartirmay turib o'zgartirilishi mumkin bo'lgan termodinamik parametrlar soni.

Evtetik harorat – ikki komponent baravariga kristalga tushadigan eng pastki harorat.

Faza – o'zining barcha nuqtalarida bir xil fizikaviy hossalari bilan xarakterlanadigan va chegara sirti bilan ajratilgan geterogen sistemaning bir qismi.

Flegma – rektifikatsion kolonnaning yuqori qismidagi kondensatning bir qismi.

Formal kinetika – kimyoviy reaksiyalar tezligini matematik ifodasini beradi.

Fotokimyoviy reaksiyalar – spektrning ko'rinadigan va ultrabinafsha sohalari elektromagnit tebranishlari ta'sirida boradigan reaksiyalar.

Fraksion haydash – bir necha bosqichda amalga oshiriladigan haydash.

Galvanik element – kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantiradigan ikki elektroddan iborat qurilma.

Geterogen jarayon – fazalar chegarasi yuzasida sodir bo'ladigan reaksiyalar.

Geterogen kataliz – q-g, q-s fazalar chegarasida sodir bo'ladigan jarayon.

Geterogen sistema – ikki yoki undan ortiq fazadan iborat sistema.

Gidratlanish issiqligi – 1 mol suvsiz qattiq tuzga barqaror kristallogidrat hosil bo'lishi uchun tegishli kristallizatsion suvning bog'lanishidan ajraladigan issiqlik.

Gomogen kataliz – katalizator va reaksiyaga kirishuvchi barcha moddalar bir umumiy fazani tashkil etadigan kataliz.

Gomogen sistema – faqat bir fazadan iborat sistema.

Holat parametrlari – gaz holatini belgilashga imkon beradigan o'zgaruvchilar (P , V , T) ga holat parametrlari deyiladi.

Ichki energiya – sistemaning umumiy energiya zahirasi.

Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel – barcha issiqlikni ishga aylantira oladigan dvigatel.

Ionlarning solvat(gidrat)lanishi – ionlarning erituvchi molekulalari bilan o'zaro ta'sirlashuvi.

Ish - molekulalarning tartibli xarakati natijasida energiyaning berilish formasi.

Issiqlik – molekulalarning haotik xarakati natijasida energiyaning berilish formasi.

Izobarik jarayon – o'zgarmas bjsimda bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni.

Izotermik jarayon – o'zgarmas haroratda bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni.

Izotonik koeffitsient – elektrolit dissotsilanishi natijasida ionlarning necha marta oshishini ko'rsatuvchi kattalik.

Izoxorik jarayon – o'zgarmas hajmda bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni.

Kalorimetr – kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektini o'lchash asbobi.

Karrali ekstraksiya – ko'p martali ekstraksiya.

Kataliz – katalizator ishtirokida reaksiya tezligining o'zgarishi.

Katalizator – reaksiya tezligini o'zgartirib, reaksiya ohirida o'zgarmay qoladigan modda.

Ketma – ket reaksiyalar – izma keyin boradigan bir necha bosqichli reaksiyalar.

Kimyoviy kinetika – kimyoviy jarayonlar tezligini belgilovchi qonuniyatlar va reaksiya tezkigiga ta'sir etuvchi omillarni o'rganuvchi bo'lim.

Kimyoviy potensial – ko'p komponentli sistemadagi individual moddaning energetik holati.

Kimyoviy reaksiyalar molekulyarligi – reaksiyaning elementar aktida ishtirok etuvchi molekularlar (zarrachalar) soni.

Kimyoviy termodinamika – kimyoviy jarayonlarda energiyaning o'zgarishini va turli moddalarning energetik tafsilotini o'rganadi.

Kinetik energiya – xarakat energiyasi.

Komponent – sistemaning tarkibiy qismi bo'lgan va undan tashqarida mustaqil mavjud bo'la oladigan individual modda.

Konduktometrik titrlash – eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan titrlash usuli.

Konduktometrik yacheyka – eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchash asbobi.

Konduktometriya – eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan fizik – kimyoviy kattaliklarni aniqlash usuli.

Kongruent suyuqlanish – suyuqlanma tarkibi qattiq kimyoviy birikma tarkibiga muvofiq keluvchi suyuqlanish.

Molekulyar kinetika – kimyoviy reaksiyalar mehanizmi to'g'risidagi ta'limot.

Molyar issiqlik sig'imi – 1 mol moddaning haroratini bir birlik (1K) ga oshirish sarflanadigan issiqlik miqdori.

Murakkab reaksiyalar – ikki yoki undan ortiq oddiy reaksiyalardan tashkil topgan reaksiyalar.

Neytrallanish issiqligi – vodorod va gidroksil ionlaridan bir mol suvning hosil bo'lish reaksiyasi issiqlik effekti.

Oddiy haydash – suyuqlikni uzluksiz qaynatish va hosil bo'lgan bug'ni chiqarib turish jarayoni.

Osmos – erituvchining yarim o'tkazgich membrana orqali konsentratsiyasi past bo'lgan eritmada konsentratsiyasi yuqori bo'lgan eritma tomon bir tomonlama diffuziyasi jarayoni.

Osmotik bosim – osmos jarayoniga ta'sir etib, eritma sathini toza erituvchi sathigacha tushiradigan bosim.

Parchalaanish kuchlanishi – elektrolizni amalga oshirishga imkon beradigan eng past kuchlanish.

Potensial energiya - holat va o'zaro ta'sir energiyasi.

Protofil erituvchi – protonga ko'proq moyil erituvchi.

Protogen erituvchi – proton biriktira olishdan ko'ra uni ajratishga ko'proq moyil erituvchi.

Qaytar reaksiyalar – bir vaqtning o'zida ikki qarama – qarshi yo'nalishda boradigan reaksiyalar.

Reaksiya tartibi - kimyoviy reaksiya tezligi kinetik tenglamasiga kiruvchi konsentratsiyalar dsrajalari yig'indisi.

Rektifikatsion kolonna - rektifikatsiya jarayonini amalga oshirish qurilmasi.

Rektifikatsiya – uzluksiz fraksion haydash.

Sistema – atrof – muhitdan amalda yoki hayolan ajratilgan jism yoki jismlar guruhi.

Solishtirma issiqlik sig'imi – 1 gramm moddaning haroratini bir birlik (1K) ka oshirish sarflanadigan issiqlik miqdori.

78. Standart molyar hajm – normal harorat ($T=273,15\text{ K}$) va normal bosim ($101,325\text{ kPa}$) da 1 mol gaz egallaydigan hajm.

79. Suyuqlanish diagrammasi – fazalardan biri qattiq bo'lgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

80. Termodinamika – O'rganilayotgan sistemada issiqlik energiyasining boshqa energiya turlariga o'tish qonuniyatlarini o'rganadi.

81. Tutash reaksiyalar – biri ikkinchisiga bog'liq bo'lgan reaksiyalar.

82. Yonma - yon reaksiyalar – dastlabki moddalar bir vaqtda bir necha yo'nalishda reaksiyaga kirishadigan reaksiyalar.

83. Zanjir reaksiyalar – radikallar, atomlar yoki ionlar ishtirokidagi qator muntazam takrorlanuvchi oddiy reaksiyalar.

Absolyut harorat – bu, selsiy shkalasi bo'yicha nuldan 273.16^0 past bo'lgan va absolyut nul deb ataluvchi gradusdan boshlab hisoblanadigan haroratdir.

Adsorbsiya - modda zarrachalarining (molekula, atom, ionlarning) ikkinchi modda yuzasiga yutilish jarayoni.

Agregat holat – moddalar odatda gaz, suyuq va qattiq holatda bo'ladi, bularni moddalarning agregat holati deyiladi.

Agregastiya - yuqori dispers zarrachalarni o'zaro birikib, yirik zarrachalar hosil qilishiga aytiladi.

Additiv xossalar – biror sistema, modda yoki eritmaning ba'zi hossalari ularning tarkibiy hossalari yig'indisidan iborat bo'lishi.

Aktivatsiya – atom yoki molekulalarni energiya berish orqali faol holatga o'tkazish.

Aktivlik koeffitsienti – ion, modda aktivligi kasr sondan iborat aktivlik koeffitsienti va konstantasiya ko'paytmasidan iborat bo'ladi.

Aktivlik qatori - metallar aktivliklariga qarab, bir qatorga teriladi: K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au qatordagi har bir metall o'zidan keyin turgan metallni tuzidan siqib chiqaradi.

Allotropiya – bir kimyoviy elementning bir necha oddiy modda hosil qilishi. Masalan, grafit, olmos, ko'mir.

Amalgamlar - metallarni simob bilan qotishmalari. Ular qattiq va suyuq bo'lishi mumkin.

Angstrom - A^0 , uzunlik o'lchov birligi $1 \text{ A}^0 \text{ q } 10^{-8} \text{ sm}$.

Anod – galvanik elementlarning musbat qutibi.

Avogadro soni – $6.024 \cdot 10^{23}$, bir grammolekuladagi molekular soni yoki bir gramm atomdagi atomlar soni.

Brown xarakati - gaz va suyuqlik molekulari va erigan yoki muallaq holda bo'lgan qattiq modda zarrachalarini bir-biriga urilib, doimo xarakatda bo'lib turishi.

Bufer eritmalar – biror tuz bilan shu tuzni hosil qiluvchi kuchsiz kislota (yoki asos) tutuvchi eritmalar. Ularda vodorod ionlarining konstantasiyasi deyarli doimo bo'ladi.

Vodorod bog'lanish - valent bog'lanishlarga nisbatan ancha kuchsiz bo'lgan vodorod va kislorod atomlari orasida sodir bo'ladigan bog'lanish.

Vodorod ko'rsatkich - eritmada vodorod ionlarining konstantasiyasi bo'lib, neytral eritmada 10^{-7} g/l , ishqoriy muhitda **undan ko'p va kislotali** 10^{-7} dan kam va kislotali muhitda bundan ko'p bo'ladi. Uning qiymati vodorod ionlari konstantasiyasini logarifimini teskari qiymati rN bilan belgilanadi va neytral muhitda rN q 7 va ishqoriy muhitda rN q 7-14 kislotalida rN q 0 -7 bo'ladi.

Gel– Kolloid eritmada kolloid zarrachalarini o'zlari bilan birga erituvchi molekularini ilashtirgan holda hosil bo'lgan iviqqa gel deyiladi.

Gomogen sistema – bir fazadan iborat sistemalarga aytiladi.

Geterogen sistema - turli fizik va kimyoviy hossalarga ega turli fazalardan iborat sistema.

Gidratlar – ko'pgina moddalar eriganda ularning molekulari erituvchi molekulari bilan birikadi, bu hosil bo'lgan birikmalar solvatlar deyiladi, agarda erituvchi suv bo'lsa gidratlar deyiladi. Ba'zi

gidratlar yetrali darajada barqaror bo'lib ular eritmadan tashqarida hosil bo'ladilar, ularni kristallogidroitlar deb ataladi., masalan, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}$, $\text{Ba Cl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$

Gidrodlanish issiqligi – suv molekulalarini erigan modda molekulalari bilan o'zaro bog'lanishi jarayonida ajralib chiqadigan issiqlikka aytiladi

Daniel elementi – Mis (II) sulfat va ruh sulfat eritmalariga botirilgan mis va ruh plastinkalaridan iborat element.

Dina – kuch birligi 1 dina 0.00102 gramm kuchga teng.

Dipol - qutblangan molekulalar.

Dipol momenti qutblangan molekulalarning qutiblanish darajalari. U, ya'ni m , dipol uzunligi l , qutib zaryadi e bilan belgilansa $m = q \cdot l \cdot e$ bo'ladi.

Disperslik – dispers fazaning maydaligi, masalan, chin eritmada eritmaning dispersligi molekula yoki ion o'lchamigacha bo'lishi mumkin.

Dissotsilanish darajasi – eritmada ionlarga ajralgan molekulalar sonini umumiy erigan molekulalar soniga nisbati.

Distetika – binar aralashmalar suyuqlanish egrisining maksimal nuqtasi. Bu asosan aralashmalarda hosil bo'lgan kimyoviy birikmalarning suyuqlanish haroratiga to'g'ri keladi.

Diffuzion potentsiol – ikki eritmani ajratib turadigan yuza orqali ionlar diffuziyasi natijasida hosil bo'ladigan potentsial.

Dielektrik – elektr tokini o'tkazmaydigan jisim.

Yonish issiqligi – bir gramm (yoki 1 gramm molekula) to'la yonganda ajralib chiqadigan issiqlik.

Yarim emirilishi davri – radiaktiv elementing boshda olingan miqdorining yarimisi emirilguncha ketgan vaqti, masalan ν ning yarim emirilishi davri $4.6 \cdot 10^9$ yil.

Izomorfizm – Kimyoviy tabiatlari jihatidan bir-birilariga yaqin bo'lgan moddalarni bir xil shakildagi kristallar hosil qilishiga aytiladi.

Izoterma – jarayonni o'zgarmas haroratda qanday qonuniyat bilan borishini ko'rsatuvchi matematik va geomerik ifodasi.

Izotonik koefstient – Ideal eritmalar tenglamalarni elektrolit eritmaları (real eritmalar) uchun qo'llanganda, masalan, $R\nu = q RT$ tenglamasini $P\nu = q i RT$ ko'rinishidagi i kattaligiga aytiladi. Uning qiymati, masalan, nazariy molekulalar og'irligini amaliy topilgan molekulalar og'irligiga bo'lgan nisbati orqali topiladi.

Ichki energiya – U, xarakteristik funkstiyalar qatoriga kiradi, kritik jihatdan U moddani tashkil qilgan atom va molekular xarakatining energiya zahirasi.

Ionlar xarakatchanligi – ionlarni eritmadagi xarakat tezligini ko'rsatadi.

Issiqlik sig'im – a) solishtirma issiqlik sig'im, bu 1 g modda haroratini 1°S ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik; b) molyar issiqlik sig'im, bu 1 mol moda haroratini 1°S ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik

Chin eritmalar – molekulyar dispers eritmalar, ya'ni erigan modda molekulari, ba'zan ion holigacha maydalangani eritmalar.

Kataliz – kimyoviy reakstiya tezligini ba'zi moddalar ya'ni katalizatorlar ishtirokida o'zgartirish jarayoni.

Krioskopik doimiy – 1000 g erituvchida 1 mol modda erigan eritmaning toza erituvchining muzlash (qotish) haroratiga nisbatan pasayishini ko'rsatuvchi kattalik. Bu kattalik turli erituvchilar uchun turlicha bo'ladi.

Kimyoviy muvozanat – to'g'ri va teskori reakstiyalar tezligi tenglashandagi sodir bo'ladigan jarayon.

Kristalik moddalar – muayyan shaklga va muayyan suyuqlanish haroratiga ega bo'lgan qattiq moddalar.

Kristallogidrat – tarkibida suv bo'lgan kristalik moddalar, masalan, $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, suv molekulari bu moddalarining kristalik tuzilishida ishtirok etadi.

Normal eritma – bir litr eritma tarkibidagi erigan moddaning garmm ekvivalent hisobidagi miqdori.

Normal vodorod elektrod – turli metall elektrodning potentsiallarini bir-biriga solishtirish uchun standart elektrod sifatida ishlatiladigan elektrod.

O'zgarish issiqligi (yoki o'tish issiqligi) – bir allotropik yoki polimorf holatdan boshqasiga o'tish issiqligi.

Molyar eritma – bir litr eritmada ergan moddaning mollar soni bilan ifodalanadi.

Metastabil holat – tashqi ta'sirlar natijasida o'z barqarorligini tez yo'qotadigan holat, masalan, suvning 0°S dan past haroratidagi suyuq holati ozgina silkitish natijasida muz holatga o'tadi.

Mikron – r, 1 r q 0,001 mm q 10^{-4}m .

Metallar korroziyasi - metallarning havo, suv, kislota va boshqa moddalar ta'sirida emirilishi; masalan temirni zanglashi.

Osmotik bosim – erituvchidan yarim o'tkazgich parda orqali ajratilgan eritmaning o'z konstantastiyasini kamaytirishga intilishi.

Parsial bosim - gazlar aralashmasidagi ayrim bir gaz hissasiga to'g'ri keladigan bosim.

Refraktometriya – modalarni tekshirishda qo'llaniladigan optik usullardan biri.

Reakstiya tezligi - ta'sir etuvchi moddalar konstantastiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi.

Kritik harorat – suyuqlik bilan uning bug'i o'rtasidagi chegara va farq yo'qolgan harorat.

Reakstiyaning issiqlik effekti – kimyoviy reakstiyalar vaqtda chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik energiyasi.

Solishtirma og'irlik (zichlik) – modda massasini uning hajmiga bo'lgan nisbati.

Solishtirma hajm – 1 g modda egallagan hajm (solishtirma og'irlikka teskari proporsional kattalik.)

Stereokimyo – atomlarni molekulada fazoviy joylashish haqidagi ta'limot.

Tashish soni – elektrolit eritmasidagi ionlarning vaqt birligi ichida elektr maydoni ta'sirida kation va anionlar tomonidan tashib o'tilgan elektr miqdoriga aytiladi.

Termik analiz – fizik- kimyoda bir va undan ko'p komponentli sistemalarni holat diagrammalarini tuzishda qo'llaniladigan usul.

Termodinamika – issiqlik energiyasi bilan mexanik energiyani bir-biriga aylanishini o'rganadigan fan.

Termodinamik xossa – harorat, bosim hajm va tarkibdan bog'liq bo'lgan xossalalar.

Termostat – sistema haroratini doimiy saqlab turadigan asbob yoki qurilma.

Termokimyo – fizik – kimyoviy (reakstiya, erish, bug'lanish v.h.k) jarayonlarda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdorini va u bilan bog'liq hodisalarni o'rganadigan soha.

Titir- 1 ml eritmada erigan modda miqdori.

Titrlash – hajmiy analizda titri ma'lum bo'lgan eritma yordamida titrini aniqlash.

Hosil bo'lish issiqligi - odiy moddalardan kimyoviy birikmalarning bir gramm molekulasini hosil bo'layotgandagi ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik.

Uchlamchi nuqta – turli sistemalarda bosim harorat; tarkib-harorat diagrammalaridagi uchta fazaning o'zaro muvozanat nuqtasi.

Faza – Sstemaning boshqa qismlaridan chegara siriti bilan ajralgan, ulardan o'z termodinamik hossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qismi faza deb ataladi.

Fotokimyoviy reaksiya – yorug'lik ta'sirida boradigan kimyoviy jarayonlar.

Ebulioskopik doimiy – 1 mol modda 1000 g erituvchida erigan (1 molyallik) eritmaning muzlash haroratini toza erituvchidan pasayishini ko'rsatuvchi kattqlik.

Evtetik nuqta – moddalar qotishmalarining eng past qotish harorati.

Elektr o'tkazuvchanlik – moddalarning elektr o'tkazish qobiliyati.

Elementar yacheyka – kristalning butun tuzilish hususiyatini ko'rsatuvchi eng kichik qismi.

Energiya kvanti – energiya kvanti E bilan belgilanib. $E = h \nu$ tengligi orqali ifodalanadi; bunda h – Plank doimiysi, ν - tebranish chastotasi.

Eruvchanlik ko'paytmasi – qiyin eriydigan elektrolitlarning to'yingan eritmalaridagi ionlar konsentrationlarining ko'paytmasi o'zgarmas haroratda o'zgarmas kattalidir, masalan $[Ag^+][I^-]$ q nP.

Erish issiqligi – 1 mol (yoki 1 g) modda eriganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У.. Физикавий кимё, Тошкент, Университет. 2014, 436 бет.
2. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. A.P.Ch.E. University of Moryland, 2015.
3. Anatol Malijevsky. Phyzical Chemistry in brief, Instite of Chemistry, Prague. 2005.
4. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo. Kursi bo'yicha universitetlarning 2-kurs bakalavrlari uchun Seminar mashg'ulotlaridan uslubiy qo'llanma. M. Ulug'bek nomidagi O'zMU bosmaxonasi. Toshkent. 2018. 79 b.
5. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: Лаборатория знаний. 2017. 407 с.
6. Рустамов Ҳ.Р. Физик кимё. Тошкент. Ўзбекистон. 2000.
7. Еремин В.В., Каргов С.И. и др. Основы физической химии. М.: Лаборатория знаний. 2019. 407 с.
8. Усмонов Х.У., Рустамов Х.Р., Рахимов Х.Р. Физик химия. Тошкент. Ўқитувчи. 1974.
9. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир. 1978.
10. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. -М.-1988.
11. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинамики. -М.: Высшая школа. -1979.
12. Физическая химия. Под. ред. П.В. Никольского. -М.: Химия. -1988.
13. Статистик термодинамика: ўқув-қўлланма. -Тузувчи Б.У. Сагдуллаев. -Тошкент. -1990.
14. Смирнова Е.А. Курс статической термодинамики и физической химии: учеб. пособие 2-изд.-М.: Выс. школа. -1982. -456 с.
15. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики: учеб. пособие.-М.: Высшая школа. -1978.-393 с.
16. Никольский Б.П. Физическая химия.-Л.-1987.
17. Кудряшев И.Б., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. -1991.

18. Кемпбел Ж. Современная общая химия. -Т.2.-М.: Мир.-1970.
17. Судариков С.А., Капуцкий Ф.Н. Физическая химия. - Минск.-Высшая школа.-1981.
19. Н.А. Балезин. Практикум по физической и коллоидной химии.-М.: Просвещение.-1972.
20. Климов И.И., Филько А.И. Сборник задач и вопросов по физической и коллоидной химии. -М.: Просвещение.-1983.
21. Холдорова Т.Х. Физик ва коллоид химиядан масала ва машқлар.-Тошкент. -Ўқитувчи. -1993.-240 б.
22. Pooria Pasbakhsh, A. K. Naghi, Gennady E. Zaikov, Applied Research on Polymer Composites 2015 CRK PRES, 340 p.
23. Rosario Pignatelli. Biomaterials – Physics and chemistry, Edited by free online editions of InTech. Books and Journals can be found at www.intechopen.com,2011.
24. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman // Ion Exchange Technology I. Theory and Materials, - Springer Dordrecht Heidelberg New York London 2012,-560p.
25. Семчиков Й.Д.. Високомолекулярные соединения. –М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.18.
26. Киреев В.В. Високомолекулярные соединения.-М: Издательство Юрайт, 2013.-602 с.

M U N D A R I J A

Kirish. Fizikaviy kimyo va uning muammolari. Fizikaviy kimyoning rivojlanish tarixi	3
I bob. Kimyoviy termodinamika asoslari	9
1.1. Termodinamik sistemalar va o'zgaruvchilar. Qaytar va qaytmas jarayonlar.....	9
1.2. Issiqlik, ish va ichki energiya. Ideal gazning kengayish ishi. Termodinamika birinchi qonuni. Entalpiya.....	16
1.3. Termokimyo. Gess qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar	24
1.3. Issiqlik sig'imi. Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi	34
1.4. Termodinamika ikkinchi qonuni. Entropiya. Karno sikli.....	42
1.5. Xarakteristik funksiyalar.....	51
II bob. Kimyoviy muvozanat	58
2.1. Massalar ta'siri qonuni. Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi....	58
2.2. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari.....	65
2.3. Termodinamikaning uchinchi qonuni. Mutloq entropiya.....	70
III bob. Fazaviy muvozanat	74
3.1. Geterogen sistemalar. Gibbsning fazalar qoidasi. Klapeyron-Klauzius tenglamasi	74
3.2. Bir komponentli sistemalar.....	81
3.3. Ikki komponentli sistemalar va ularning holat diagrammalari.....	86
3.4. Uch komponentli sistemalar	94
IV bob. Eritmalar	99
4.1. Eritmalar haqida umumiy tushunchalar.....	99
4.2. Ideal va real eritmalar. Ideal eritmalar qonunlari	102
4.3. Suyultirilgan eritmalarining kolligativ xossalari. Qattiq moddalarning eruvchanligi.....	110
4.4. Suyuqlik - bug' muvozanati. Gibbs- Konovalov qonunlari	115
4.5. Muayyan chegarada eriydigan suyuqliklar. O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida uchinchi komponent.	127
V bob. Elektrolit eritmalarining xossalari	133
5.1. Elektrolit eritmaları to`g`risida tushuncha	133
5.2. Kuchsiz elektrolitlar	133
5.3. S. Arreniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi kamchiliklari	137
5.4. Brensted - Lourining kislota va asoslar proton nazariyasi.....	138
5.5. Kuchsiz elektrolitlar dissotsiatsiyasining hozirgi zamon nazariyalari (G. Lyuis va N.A.Izmaylov).....	140
5.6. Dissotsiatsiyaning termodinamik konstantasi. Aktivlik va aktivlik koeffitsienti. Eritmaning ion kuchi.	141
5.7. Kuchli elektrolitlar. Kuchli elektrolitlar xossalari o`ziga xosligi....	144

5.8. Debay va Xyukkelning kuchli elektrolitlar elektrostatik nazariyasining asosiy tushunchalari. Aktivlik koeffitsientlarini hisoblash.....	145
5.9. Ionlar assotsiatsiyasi nazariyasi.....	148
5.10. Ionlarning solvatlanishi (gidratlanishi).....	149
VI bob. Elektrokimyó	151
6.1. Eritmalarning elektr o`tkazuvchanligi. Solishtirma elektr o`tkazuvchanlik	152
6.2. Ekvivalent elektr o`tkazuvchanlik	157
6.3. Eritmalar elektr o`tkazuvchanligining Debay – Onzager nazariyasi.....	160
6.4. Konduktometrik titrlash.....	163
6.5. Muvozonatdagi elektrod jarayonlari va elektr yurituvchi kuch.....	167
6.6. Diffuzion potensial.....	171
6.7. Galvanik element	172
6.8. Elektrodning standart potentsiali. Standart potentsiallarning vodorod shkalasi.....	175
6.9. Qaytar va qaytmas elektrodlar. Qaytar elektrodlar tasnifi.....	178
VII bob. Kimyoviy kinetika	182
7.1. Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari.....	182
7.2. Kimyoviy reaksiya tezligi	184
7.3. Reaksiya tartibi va tezlik konstantasi.....	186
7.4. Elementar (oddiy) reaksiyalar. Reaksiyalarning molekulyarligi	191
7.5. Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri	196
7.6. Aktivlanish energiyasi, aktiv to'qnashuvlar nazariyasi	201
7.7. O'tish holati nazariyasi	203
VIII bob. Kataliz.....	205
8.1. Katalizning umumiy qoidalari va qonuniyatlari.....	205
8.2. Gomogeh kataliz.	206
8.3. Maxsus kislota-asosli kataliz.....	208
8.4. Kompleks birikmalar katalizlaydigan gomogen katalitik reaksiyalar	209
8.5. Fermentativ kataliz.....	209
8.6. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri	211
8.7. Geterogen kataliz nazariyalari.....	216
8.8. Geterogen katalitik reaksiyalarning turlari	224
Glossariy (tayanch so'zlar).....	230
Foydalanilgan adabiyotlar	240

H.T. Avezov

FIZIKAVIY KIMYO

**60720900-Neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi yo'nalishi
talabalari uchun o'quv qo'llanma**

Muharrir: A. Qalandarov
Texnik muharrir: G. Samiyeva
Musahhih: Sh. Qahhorov
Sahifalovchi: M. Bafoyeva

Nashriyot litsenziyasi AI № 178. 08.12.2010. Original-maketdan bosishga ruxsat etildi: 10.11.2023. Bichimi 60x84. Kegli 16 shponli. «Times New Roman» garn. Ofset bosma usulida bosildi. Ofset bosma qog'ozi. Bosma tobog'i 15,2. Adadi 100. Buyurtma №587.

“Sadridin Salim Buxoriy” MCHJ
“Durdona” nashriyoti: Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko'chasi, 11-uy.
Bahosi kelishilgan narxda.

“Sadridin Salim Buxoriy” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko'chasi, 11-uy. Tel.: 0(365) 221-26-45

DURDONA