5541075)
F-68

FIZIKAVIY KIMYO

fanidan

laboratoriya va amaliy mashg'ulotlar

554(075)
F-68

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA
MAXSUSTA’LIM VAZIRLIGI

X.S.Talipova A.S.Sidikov
O.S.Boboqulova J.S.Qayumov

FIZIKAVIY KIMYO

fanidan

laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar

554(075)
F-68

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA
MAXSUSTA’LIM VAZIRLIGI

X.S.Talipova A.S.Sidikov
O.S.Boboqulova J.S.Qayumov

FIZIKAVIY KIMYO

fanidan
laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar

«Sano-standart» nashriyoti
Toshkent – 2015

...ITUTI
...STR № 74564
...6 y

UO'K: 544(075)
KBK:24.5ya722
F58

Fizikaviy kimyo / o'quv qo'llanma. Nashrga tayyorlovchilar X.S.Talipova A.S.Sidikov O.S.Boboqulova J.S.Qayumov. – Toshkent. Sano-standart nashriyoti, 2015. –254 b.

«Fizikaviy kimyo» fani bo'yicha laboratoriya ishlarini olib borish uchun mo'ljallangan ushbu o'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasining **«Ta'lim to'g'risidagi»** va **«Kadrlar tayyorlash milliy dasturi to'g'risida»**gi qonunlaridan kelib chiqib, Toshkent kimyo-texnologiya institutining *analitik, fizikaviy va kolloid kimyo* kafedrasining ko'p yillik boy tajribasi va o'qituvchi an'analari, shuningdek institutning qo'llanmalar yaratish yo'riqnomasi asosida tuzilgan.

O'quv qo'llanmada fizikaviy kimyo fanini chuqur o'rganish va fandan laboratoriya ishlarini tushungan holda olib borish uchun qisqacha nazariy izohlar berib o'tilgan hamda ularning natijalarini hisoblash yo'llari ham bayon etilgan. Shuni ta'kidlash lozimki, hozirgi kunda har bir pedagogdan ta'lim jaravonida talabani faollashtiradigan interaktiv metodlardan foydalanish, ularni mustaqil bilim olishga, fikr yuritishga da'vat etish g'oyasi ilgari surilmoqda. Shu munosabat bilan ushbu o'quv qo'llanmada yangi pedagogik texnologiyalarning bir zlarini bajarilish shartlari o'z aksini topgan.

Har bir mavzudan so'ng o'zini – o'zi nazorat etish va muhokama qilish uchun 10 ta nazariy savollar, test savollari, kimyoviy iboralar berilgan bo'lib, ular talabalarni mustaqil ishlashida yuqori samara beradi. Kitob oxirida berilgan *glossariy* hamda *fizik kimyoviy kattaliklar* jadvallari talabalarga tezkorlik bilan fanga oid atamalarni, ayrim ta'rif va qoidalarni bilib olishlariga va masala yechishlarida imkon yaratadi.

"Fizikaviy kimyo fanidan laboratoriya va amaliy mashg'ulotlar to'plami" keng qamrovli o'quv qo'llanma bo'lib, unda O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining bakalavriatining 5320400 – Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha), 5321300 – Neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi, 5630100 – Ekologiya va atrof-muhit muhofazasi (kimyoviy va oziq-ovqat ishlab chiqarish tarmoqlari bo'yicha), 5640100-Hayotiy faoliyat xavfsizligi, 5320500 – Biotexnologiya (tarmoqlar bo'yicha), 5321000 – Oziq-ovqat texnologiyasi (mahsulotlar turlari bo'yicha), 5111000 – Kasb ta'limi (kimyoviy va oziq-ovqat texnologiya yo'nalishlari bo'yicha), 5320500 – Texnologik jarayonlar va ishlab chiqarishni avtomatlashtirish (tarmoqlar bo'yicha), 5320300 – Texnologik mashinalar va jihozlar (*tarmoqlar bo'yicha*) ta'lim yo'nalishlarini dasturlaridagi mavzularni muvaffaqiyatli o'zlashtirish uchun mashqlar va masalalar yechish bo'yicha misollar keltirilgan.

Mazkur o'quv qo'llanma, asosan, Toshkent kimyo - texnologiya instituti talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, undan Respublikamizda kimyo, texnika va boshqa turdosh yo'nalishlar bo'yicha mutaxassis kadrlar yetishtirib beruvchi oliy ta'lim muassasalarining barcha talabalari ham foydalanishlari mumkin.

Toshkent kimyo – texnologiya institutining Ilmiy Kengashi qaroriga muvofiq nashrga tayyorlandi (2015-yil. 29-yanvar 5-sonli majlisi bayonnomasi).

Taqrizchilar:

O'zbekiston Milliy Universiteti "Fizik va kolloid kimyo" kafedrasining professori, kimyo fanlari doktori **X.I. Akbarov.**

Toshkent kimyo-texnologiya instituti "Silikat materiallari va kamyob, nodir metallar texnologiyasi" kafedrasi professori, kimyo fanlari doktori **X.T.Sharipov**

UO'K: 551.243(075)
KBK: 24.5ya722

ISBN 978-9943-348-81-3

© «Sano-standart» nashriyoti, 2015
©X.S.Talipova va boshqalar, 2015

"...ta'lim - tarbiya tizimini o'zgartirmasdan turib ongni o'zgartirib bo'lmaydi. Ongni, tafakkurni o'zgartirmasdan turib esa biz ko'zlagan oliy maqsad – ozod va obod jamiyatni barpo etib bo'lmaydi"

I.A. Karimov

KIRISH

Fizikaviy kimyo – kimyoviy jarayonlar va fizikaviy hodisalar orasidagi bog'lanishni o'rganadi, moddalarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi bilan ularning xossalari o'rtasidagi qonuniyatlarni o'rnatadi. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi, mexanizmi, ketish – ketmasligi, muvozanat sodir bo'lish shartlarini hamda jarayonlarning termodinamik va termokimyoviy qonuniyatlarini o'rganadi, natijalarni ko'pincha matematik usulda ifodalaydi.

Fizikaviy kimyo *zamonaviy kimyogar texnologlarni* dunyo qarashini shakllantirishda, shuningdek, mutaxassislik fanlarini mukammal egallash, texnologik jarayonlarga tadbiq qilishda muhim ahamiyat kasb etadi. Bunda nazariy bilimlarni chuqur o'zlashtirishda, keyingi mustaqil kasbiy faoliyatida kerakli ko'nikmalar orttirishda va yangidan – yangi masalalarni hal qilishda imkoniyat beradigan *laboratoriya mashg'ulotlarining o'rni* g'oyat beqiyosdir. Fizikaviy kimyo faniga oid amaliy ishlarni va tajribalarni ongli ravishda nazariy mazmunini tushunib qilinsa, bo'lajak bakalavrni bilim darajasini oshiradi, ***ularni mustaqil ijodiy fikrlashga, olingan natijalarni chuqur tahlil qilishga, jarayonlarga dialektik nuqtai nazardan yondashishga undaydi.*** Zero, o'quv jarayonining o'zlashtirish samarasi ko'p jihatdan laboratoriya ishining mazmuni va qo'yilishiga bevosita bog'liqdir.

Qator sabablarga ko'ra fizikaviy kimyo fanining laboratoriya ishlarini bajarish davri ma'ruza materiallarini ketma – ketligi bilan hamohang bo'lavermaydi. Shuning uchun ushbu o'quv qo'llanmada qisqacha fanning nazariy ma'lumotlarini bayoni berilgan. Bu holat laboratoriya ishining mazmunini va mohiyatini

tushunishga yordam berib, ma'ruza materiallarini yanada chuqurroq va atroflicha o`rganishga va fanga qiziqish uyg'otishga xizmat qiladi.

Laboratoriyada ishlash tartibi:

Fizikaviy kimyo laboratoriyasida texnika xavfsizligi tartibi bilan tanishgandan so'ng ishlashga ruxsat beriladi:

- tavsiya qilingan o'quv qo'llanmadan ushbu ishga tegishli fanning bo'limlari bilan atroflicha tanishish;
- ishlatiladigan asbob-uskunalarning tuzilishi va sxemasi bilan tanishish;
- tajribani texnika xavfsizligi qoidalariga rioya qilgan holda bajarish;
- ishni bajarish borasida olingan natijalarga ko'ra hisobot tuzish kerak.

Ishni bajarishdan avval talaba o'qituvchi suhbatidan o'tadi. Shuning uchun har bir laboratoriya darsiga talaba tayyorgarlik ko'rib kelishi shart. Buning uchun albatta ushbu ishga oid nazariy materiallarni o'zlashtirib olish tavsiya etiladi.

Laboratoriya ishi quyidagicha hisobot tarzida rasmiylashtiriladi:

- ishning nomi, maqsadi va bajarilgan kuni ko'rsatilishi lozim;
- tajribani bajarishda qo'llaniladigan asosiy tenglamalar, formulalar aniq va ravshan yozilishi talab etiladi;
- olingan ma'lumotlarni jadvalga yozib, hisoblarni bajarish kerak;
- ishga oid grafik asosida hisoblarni bajarish va grafiklarni to'g'ri tuzish, masshtablarni to'g'ri tanlanishi va javoblarda aniqlik bo'lishini ta'minlash;
- o'lchashdagi xatolarni baholash lozimdir.

Mualliflar

I. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMOKIMYO

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

KIMYOVIY TERMODINAMIKANING ASOSIY TUSHUNCHALARI

Termodinamika XIX asrning birinchi yarmida **issiqlik texnikasi** fanining nazariy asosi sifatida yuzaga keldi. Dastlab termodinamikaning vazifasi issiqlik (Q) ning mexanik ish (A) ga aylanish qonuniyatlarini o'rganish bo'ldi.

Termodinamika – issiqlik energiyasi bilan boshqa tur energiyalar orasidagi munosabatlarni o'rganadi.

Kundalik turmushda bir turdagi energiya ikkinchi bir boshqa tur energiyaga aylanadi. *Masalan, metall parmalanganda parma qiziydi – mexanik energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylandi; elektr toki motorni harakatga keltiradi – elektr energiyasi mexanik energiyaga aylandi; ko'mir yonganda issiqlik ajralib chiqadi – kimyoviy energiya issiqlik energiyasiga aylandi va h.z.* Ammo bunda bir turdagi energiyaning qancha miqdori ikkinchi turdagi energiyaga aylanganligini bila olmaymiz. Buni bilishda termodinamika yordam beradi.

Demak, termodinamika turli jarayonlarda energiyaning bir turdan ikkinchi turga va sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga o'tishini (*masalan, issiqlikni issiq jismdan sovuq jismga o'tishi),* shuningdek, berilgan sharoitda jarayonlarning o'z-o'zicha borish yo'nalishi va chegarasini o'rganadigan fandir.

Termodinamikaning muhim vazifasi – ***tartibsiz harakatni iloji boricha tartibli harakatga aylantirish, issiqlik yordamida qanday qilib ko'p ish bajarish mumkin – shuni hal qilish.***

Termodinamikaning bir qancha qonunlari mavjud. Ularni yaxshi tushunish uchun ba'zi bir terminlar, tushunchalar va qiymatlar bilan tanishib olish lozim. Termodinamikada o'rganiladigan obyekt **sistema** deyiladi.

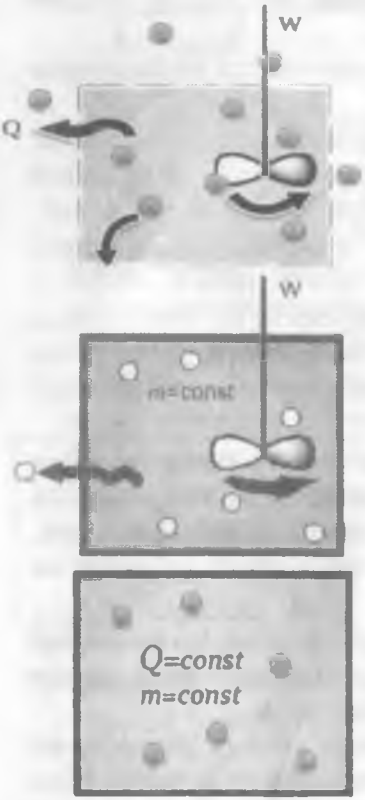
Sistema – termodinamik jihatdan o'rganish uchun tashqi

muhitdan ajratib olingan, doimo bir-biri bilan o'zaro munosabatda bo'lgan jism yoki jismlar guruhi.

Tashqi muhit – sistema bilan to'g'ridan-to'g'ri yoki juz'iy aloqada bo'lgan hamma narsa. U shunday katta o'lchamga egaki, u tomondan issiqlik berilishi yoki olinishi uning haroratiga ta'sir etmaydi.

Termodinamik sistemaning bir holatdan boshqa holatga o'tishi – **jarayon** deyiladi.

Tashqi muhit bilan ta'sirlashishiga qarab sistemalar **ochiq, yopiq, izolirlangan sistemalarga** bo'linadi.



1. **Ochiq sistema** – tashqi muhit bilan ham modda, ham energiya almashadi;

masalan: ochiq kolbadagi eritma; sanoat miqyosida qo'llaniladigan nasos, issiqlik almashtirgich, yig'gich (bunker), aralashtirgich, filtrlar ham ochiq sistemaga misol bo'ladi.

2. **Yopiq sistema** – tashqi muhit bilan modda almashmaydi, energiya almashadi:

misol: usti yopiq kolbadagi eritma; bosim ostida ishlovchi vakuum – qurilma, uskuna va boshqa massa almashishi sodir bo'lmaydigan qurilmalar.

3. **Izolirlangan sistema** – tashqi muhit bilan modda ham, energiya ham almashmaydi. Amalda bunday sistema bo'lmaydi.

Lekin qisqa vaqt ichida termosni izolirlangan sistema deb qarash mumkin.

Sistemalar gomogen va geterogen bo'ladi.

Gomogen sistema bitta fazadan, geterogen sistema bir necha

fazadan iborat bo‘ladi.

Faza – geterogen sistemaning chegara sirt bilan ajralgan va hamma nuqtalarida bir xil fizikaviy xossaga ega qismi.

Sistemaning holati deganda uning barcha fizik va kimyoviy xossalari va termodinamik parametrlari yig‘indisi tushuniladi.

Sistemaning holatini xarakterlash uchun ko‘pincha **P, T, V** va **modda konsentratsiyasidan** foydalaniladi. Termodinamik parametrlar – *intensiv* va *ekstensiv* parametrlarga bo‘linadi.

Intensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog‘liq bo‘lmasdan, sistemalar kontaktda bo‘lganda tenglashadigan parametrlar (**T, P, ρ, C, μ**) – ular sistemaning asosiy holat parametrlari hisoblanib, sistemaning sifat xarakteristikalarini birlashtiradi.

Ekstensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog‘liq bo‘lgan parametrlar (**m, V, $C_{idg.}$, U, H, S, ΔG, ΔF**) – sistemaning holat funksiyalari hisoblanadi.

Termodinamik parametrlar *tashqi* va *ichki* parametrlarga ham bo‘linadi. Odatda, P (bosim) va T (harorat) sistemaga nisbatan tashqi parametrlar hisoblanadi.

Ichki energiya (U) – sistemaning umumiy energiya zaxirasini xarakterlaydi. Unga energiyaning barcha turlari – *zarrachalarning ilgarilanma va aylanma harakat energiyalari, o‘zaro tortilish va itarilish energiyalari, atomlarning tebranish energiyasi, ichki molyar, elektronlarning qo‘zg‘alish energiyalari, yadro ichidagi energiyalar, nurlanish energiyalari kiradi.* Ichki energiyaning qiymati modda tabiatiga, uning massasiga, holat parametrlariga bog‘liq.

Odatda 1 mol modda uchun hisoblanadi va molyar ichki energiya deyiladi, **J/mol** larda o‘lchanadi.

U holat funksiyasi bo‘lib, uning mutlaq qiymatini o‘lchab bo‘lmaydi, faqat sistema bir holatdan ikkinchi holatga o‘tgandagi o‘zgarishi

$$U_2 - U_1 = \Delta U \text{ o‘lchanadi.}$$

Ichki energiya harorat funksiyasidir. Harorat qancha yuqori bo‘lsa, ichki energiya ham shuncha ortadi (**ΔU>0**). Ichki energiya hatto absolyut «0»da ham nolga teng bo‘lmaydi, ya’ni molekulalar

harakati to'xtamaydi. Shuning uchun ham ichki energiyaning mutlaq qiymatini aniqlab bo'lmaydi. *Sistemaning to'liq energiyasini aniqlash uchun uni barcha energiyalardan xolis qilish lozim. Bu mumkin emas.*

Entalpiya (H) – doimiy bosimdagi sistemaning energiyasi bo'lib, ichki energiya va potensial energiyalar yig'indisiga teng:

$$H=U+PV$$

Entalpiya ham holat funksiyasi bo'lib, sistemaning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishdagi o'zgarishi o'lchanadi. Shuning uchun

$$\Delta H=\Delta U+P\Delta V \qquad (I.1)$$

o'lchov birligi **J/mol.**

Demak, $Q_p= H_2- H_1=\Delta H$ (I.2)

doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlarda ajralgan issiqlik sistema **issiqlik saqlamini (entalpiya) kamayish** o'lchovidir.

Entalpiya – bu ham energiyaning bir turi, aniqrog'i sistema energiyasidir; u tashqi muhit bilan ham modda almashinuvida, ham energiya almashinuvida bo'ladi. Sistema energiyasini birinchi bo'lib 1872-yilda Gibbs issiqlik funksiyasi, keyinchalik ***Kamerling-Onnes*** (1909) entalpiya deb atadi. Grekcha **enthalpo-isitaman** degan ma'noni anglatadi.

Entalpiya – termodinamik sistema energiyasini to'liq xarakterlaydi, uni ochiq hamda yopiq sistemalar uchun ham qo'llash mumkin. U ichki energiyaning barcha xossalarini o'zida namoyon qiladi va sistemaning ichki energiyasi va hajmga bog'liq bo'lgan tashqi energiyaning (*potentsial energiya*) yig'indisiga tengdir.

Kimyoda ko'pincha reaksiyalar ochiq idishda olib boriladi. Shuning uchun bosim doimiyligidagi **(P=const)** jarayon, hajm doimiyligidagi **(V=const)** jarayonlarga nisbatan ko'proq uchraydi.

Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar, fizikaviy jarayonlar issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan boradi.

Issiqlik va ish (Q, A) – energiyaning sistemadan tashqi muhitga berilishi va aksincha, energiyaning tashqi muhitdan sistemaga uzatilishi issiqlik va ish ko'rinishida sodir bo'ladi.



$T_1 > T_2 \quad v_1 > v_2$

Agar ikkita har xil haroratli yopiq sistema bir-biriga tekkizilsa, ma'lum vaqtdan so'ng ikkala qismdagi gaz molekulalarining energiyasi tenglashadi, $T_1=T_2$ bo'lib qoladi.

Molekulalarning tartibsiz harakati natijasida energiyaning sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga berilishi **issiqlik** deb ataladi.

Barcha termodinamik funksiyalar holat funksiyasi bo'la olmaydi. Issiqlik jarayonga bog'liq va u ***holat funksiyasi emas***. Issiqlik jarayonni olib borish yo'liga bog'liq bo'lib, ***jarayon funksiyasidir.***

Termodinamikada tashqi muhitdan sistemaga berilgan issiqlik ***musbat(+),*** sistema tashqi muhitga bergan issiqlik ***manfiy (–)*** qiymatli bo'ladi. Issiqlikning o'lchov birligi – **Joul (J).**

TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI

Termodinamikaning birinchi qonuni massalar saqlanish qonunidan kelib chiqadi. Bu qonunni umumiy tarzda 1748-yilda **M.V.Lomonosov** tomonidan ta'riflangan.

Massalar saqlanish qonuniga binoan *«Tabiatning barcha hodisalarida energiya yo'qolib ketmaydi va yo'q narsadan bor bo'lmaydi, u faqat bir shakldan boshqa shaklga qat'iy ekvivalent tarzda o'tishi mumkin».*

Termodinamika I qonunining bir qancha ta'riflari mavjud. Ammo ularning hammasi bir maqsadni – energiyani yo'qolmasligini va o'zaro bir-biriga o'tishining qat'iy ekvivalent ekanligini ifodalaydi.

XIX asrda R.Mayer, G.Gelmgolts, D.Djoul ishlarida bu qonun yanada rivojlantirildi.

1. G.Gelmgolts (1847 yil) ta'rifi:

a) alohida olingan (izolirlangan) sistemaning energiyasi o'zgarmas qiymatga ega.

b) birinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas ***(ya'ni tashqaridan energiya olmasdan ishlaydigan mashina qurib bo'lmaydi).***

v) energiya yo'qdan bor bo'lmaydi va bordan yo'qolmaydi, faqat bir turdan boshqa turga ekvivalent miqdorda o'tadi.

Bu ta'rifga binoan yozish mumkin:

$$Q=\Delta U+A \qquad (I.3)$$

Q – sistemaga berilgan issiqlik miqdori.

ΔU – sistema ichki energiyasining o'zgarishi.

A – sistema tomonidan bajarilgan ish.

Bu formula termodinamikaning I qonunning matematik ifodasi. Agar sistemaga berilgan issiqlik **(Q) cheksiz kichik bo'lsa,** o'zgarishlar ham cheksiz kichik bo'lib, bu ifoda quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\delta Q=dU+\delta A \qquad (I.4)$$

Agar $A=P\Delta V$ bo'lsa, $\delta Q = dU + PdV$ (I.5)

Termodinamik jarayonlar uchun I qonunni tadbiq etsak:

1. T=const- izotermik jarayonda gaz ideal bo'lsa,

ΔU=0 bo'ladi va $Q_t=A= P\Delta V$ kelib chiqadi, ya'ni sistema berilgan issiqlik hisobiga ish bajaradi.

2. V=const - izoxorik jarayonda ΔV=0

$A=P\Delta V=0$ va $Q_v=\Delta U$ bo'ladi, ya'ni sistemaga berilgan issiqlik uning ***ichki energiyasi o'zgarishiga*** sarf bo'ladi.

3. P=const - izobarik jarayonda

$$Q_P=\Delta U+ P\Delta V=U_2 - U_1+ P(V_2 - V_1)=(U_2+ PV_2) - (U_1+ PV_1)$$

Bundan $(U_2+ PV_2) = H_2$

$(U_1+ PV_1) = H_1$

$Q_P= H_2- H_1=\Delta H$

ya'ni sistemaga berilgan issiqlik uning entalpiyasi o'zgarishiga sarflanadi.

4. Q=const va S=const– adiabatik jarayonda $A= -\Delta U$

Sistema ichki energiyasining kamayishi hisobiga ish bajaradi.

Termodinamikaning birinchi qonunidan shunday xulosa chiqarish mumkin: **energiya sarflamay turib ish bajarib bo'lmaydi. Abadiy ishlaydigan dvigatelning bo'lishi mumkin emas.**

TERMOKIMYO

Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar va shuningdek fizikaviy jarayonlar issiqlik ajralishi (*ekzotermik*) yoki yutilishi (*endotermik)* bilan boradi.

O'zgarmas hajm yoki o'zgarmas bosimda borayotgan qaytmas jarayonlarda doimiy haroratda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlikning maksimal miqdori shu **jarayonning issiqlik effekti** deyiladi.

Kimyoviy reaksiyadagi issiqlik effektini o'rganuvchi termodinamikaning bir bo'limi – **termokimyodir.**

Termokimyo – kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlarini; moddalarning bir agregat holatdan ikkinchisiga o'tishidagi issiqlik effektlarini, bir kristall holatdan boshqasiga o'tishdagi energiya effektini; modda hamda sistemalar issiqlik sig'imlarini o'rganadi.

Termokimyoning ahamiyati katta. **Uning yordamida turli texnologik jarayonlarning issiqlik balansi hisoblanadi. Ishlab chiqarish qurilmalarining sovutish, isitish bo'yicha apparatlari xarakteristikasi belgilanadi.**

Doimiy hajmdagi jarayonlarning issiqlik effekti ichki energiya «U» ning kamayish o'lchovidir. Doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlardagi ajralgan issiqlik entalpiya «H» ning kamayish o'lchovidir. Demak, issiqlik effekti o'zgarmas bosim ($Q_P=\Delta H$) va o'zgarmas hajmda o'rganiladi ($Q_V=\Delta U$).

Kimyoviy reaksiyalarda ΔH, ΔU moddaning dastlabki holatiga va reaksiya mahsulotiga bog'liq. Termokimyoviy reaksiyalarda issiqlik effekti ΔH orqali, yoki sistema entalpiyasi (issiqlik saqlami)ning o'zgarishi orqali ifodalanadi.

Issiqlik effektini ko'rsatish bilan yoziladigan reaksiya tenglamalari *termokimyoviy tenglamalar deyiladi,* masalan:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \quad \Delta H = -285{,}8 \text{ kJ}$$

Jarayonda issiqlik yutilsa **endotermik,** issiqlik ajralib chiqsa **ekzotermik jarayon** deyiladi.

Ekzotermik jarayonlarda dastlabki moddalarning ichki energiyasi mahsulotlar energiya zaxirasidan katta bo'ladi, ya'ni $\Delta U = U_1 - U_2$

$U_1 > U_2$; $H_1 > H_2$ va $\Delta U < 0$; $\Delta H < 0$ bo'ladi.

(*misol:* oksidlanish, gidratlanish, galogenlash, polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari)

Endotermik jarayonlarda aksincha, issiqlik yutilishi hisobiga hosil bo'lgan moddalarning ichki energiyasi ortadi,

$U_1 < U_2$; $H_1 < H_2$ va $\Delta U > 0$; $\Delta H > 0$ bo'ladi.

(*misol:* qaytarilish, degidratlanish, piroliz, gidroliz reaksiyalari)

O'z-o'zidan ma'lumki, reaksiya vaqtida issiqlik ajralsa (+Q bo'lsa), sistemaning issiqlik saqlami kamayadi(-ΔH bo'ladi).

$$Q = |-\Delta H|$$

Agar reaksiya vaqtida issiqlik yutilsa (-Q), sistemaning issiqlik saqlami esa ortadi (+ΔH), bundan

$$|-Q| = \Delta H$$ kelib chiqadi.

Turli reaksiyalar issiqlik effektini bir – biri bilan solishtirish qulay bo'lishi uchun issiqlik effektlari **standart sharoitda (harorat 298K va bosim 101,325 kPa)** 1mol modda uchun o'lchanadi va standart issiqlik effekti deyiladi – ΔH^0 bilan belgilanadi. Jarayonning xarakteriga qarab issiqlik effektlari turlicha bo'ladi, masalan - $\Delta H^0_{h.b.}$; ΔH^0_{yonish}; $\Delta H^0_{parch.}$; $\Delta H^0_{erish.}$ va h.z.

Misollar:

- **Hosil bo'lish issiqlik effekti – $\Delta H^0_{h.b.}$;**

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$; $\Delta H = -285{,}8$ kJ

$MgCl_2 + 2Na \rightarrow 2NaCl + Mg$; $\Delta H = 172{,}4$ kJ

- **Yonish issiqlik effekti - ΔH^0_{yonish};**

$C_{grafit} + O_2 = CO_2$; $\Delta H = 393{,}77$kJ

$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$; $\Delta H = -2266{,}02$ kJ

- **Parchalanish issiqlik effekti - $\Delta H^0_{parch.}$;**

$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 + \Delta H$

- **Neytrallanish issiqlik effekti - $\Delta H^0_{neyt.}$**

$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O + 13{,}7$ kkal

$HCl + KOH = KCl + H_2O + 13{,}7$ kkal yoki 57,4 kJ

Neytrallanish issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan kislota va asosning tabiatiga bog'liq bo'lib, modda xiliga bog'liq emas. Agar kislota va asos kuchli bo'lsa $\Delta H^0_{neyt.} = 57{,}4$ kJ ga teng bo'ladi *(1mol suv uchun olingan neytrallanish issiqligi)*

Agar kislota yoki asos kuchsiz bo'lsa, unda neytrallanish issiqligi 57,4 kJ dan kichik bo'ladi.

Masalan:

$HClO + NaOH \rightarrow NaClO + H_2O + 40{,}184$ kJ

- **Tuzlarning erish issiqlik effekti – $\Delta H^0_{erish.}$**

Turli erish jarayonida, ya'ni, suyuq moddalar bir-biriga aralashganda. qattiq modda yoki gazlar suyuqlikda eriganda, ma'lum konsentratsiyadagi eritma suyultirilganda hamda kontsentrlanganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori ***erish issiqlik effekti deyiladi.***

Ma'lum konsentratsiyadagi eritmani quyidagicha tayyorlash mumkin:

1. Sof eruvchi va erituvchini ma'lum nisbatda aralashtirib;
2. Suyultirilgan eritmani kontsentrlab, ya'ni eritmaga eruvchi qo'shib;
3. Kontsentrlangan eritmani suyultirib, ya'ni, eritmaga erituvchi qo'shib.

Bu jarayonlarning barchasida issiqlik ajraladi yoki yutiladi.

1 mol tuz juda ko'p miqdordagi (300-400ml) toza erituvchida eriganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori **tuzlarning erish issiqligi** deyiladi.

Tuzlarning erish jarayoni ikki bosqichda boradi:

1. Modda kristall panjarasining buzilishi va uni ionlarga dissotsialanishi (endotermik jarayon)

2. Ionlarning salvatlanishi yoki gidratlanishi (ekzotermik jarayon)

Demak, $\Delta H^0_{erish.} = \Delta H_1 + (-\Delta H_2)$

ya'ni, kristall (qattiq) moddaning suyuq erituvchidagi erish issiqlik effektini – erish jarayonida sodir bo'ladigan ikki jarayonning issiqlik effektlari yig'indisi deb qarash mumkin.

Integral erish issiqlik effekti H_i – 1mol eruvchi modda – **n** mol toza erituvchida erib, **m** – konsentratsiyali eritma hosil qilganda ajralgan yoki yutilgan issiqlik miqdoridir.

Bir mol eruvchi modda ma'lum konsentratsiyali juda katta hajmdagi eritmada eriganda ajralgan yoki yutilgan issiqlik – kontsentrlash partsial yoki **differensial erish issiqlik effekti** (ΔH_d) deyiladi.

Ma'lum konsentratsiyali eritmaga 1mol erituvchi qo'shilganda ajralgan yoki yutilgan issiqlik suyultirishni partsial yoki **differensial issiqligi** (ΔH_s) deyiladi.

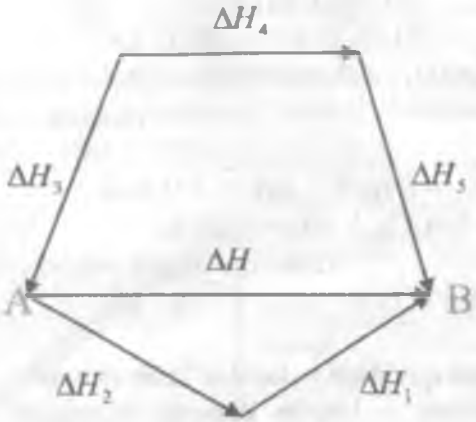
Reaksiyaning issiqlik effekti tajriba yo'li bilan yoki termokimyoviy hisoblash yordamida aniqlanadi. Issiqlik effekti 1mol modda uchun kJ/mol birlikda hisoblanadi. *(Termokimyoda energiyaning o'lchov birligi sifatida ko'pincha Joul qo'llaniladi – 1kal=4,184J).*

Hozirgi vaqtda ko'p moddalar uchun hosil bo'lish, yonish issiqlari aniqlangan, ularning qiymatlari jadvallarda beriladi.

Gess qonuni – 1836-yilda rus olimi G.I. Gess juda ko'p tajribalar asosida termokimyoning asosiy qonunini - **reaksiya issiqlik yig'indisining doimiylik qonunini ta'rifladi:**

> Reaksiyaning issiqlik effekti uni olib borish yo'liga bog'liq bo'lmay, reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq.

Faraz qilaylik **A** moddadan **B** moddaga o'tish jarayonini o'rganayotgan bo'laylik. O'tish jarayoni turlicha bo'lsin:



Gess qonuniga muvofiq: $\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5$,

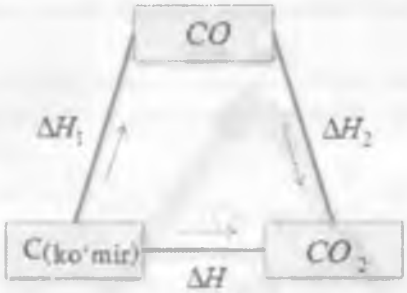
ya'ni, bu qonun bo'yicha reaksiyaning umumiy issiqlik effekti reaksiyalar qaysi usulda olinishidan qat'iy nazar doim bir xil bo'ladi.

1-misol: ko'mir va kisloroddan CO_2 hosil bo'lishida kuzatiladigan issiqlik effekti misolida Gess qonunini tushuntirish mumkin:

I usul:

$C+½O_2=CO+120,78\ kJ$

$CO+½O_2=CO_2+283,22\ kJ$



II usul:

$C+O_2=CO_2+404,0\ kJ$

2-misol: (reaksiya issiqlik yig'indisining doimiyligining isboti)

a) $NH_{3(g)}+aq.=NH_{3(aq)}$ $\Delta H_1=-34,9$ kJ (ammiakning suvdagi eritmasi)

$HCl_{(g)}$+aq.=$HCl_{(q.)}$ ΔH_2 =-71,96 kJ

$NH_{3(q.)}$+ $HCl_{(q.)}$ = $NH_4Cl_{(q.)}$ ΔH_3 = -51,16 kJ

$\Delta H=(\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3)$ = -34,9 - 71,96 - 51,16 = -158,2kJ

(issiqlik ajralib chiqadi)

---

b) $NH_{3(g)}$+ $HCl_{(g)}$ = $NH_4Cl_{(q)}$ ΔH_1 = -175,0 kJ

$NH_4Cl_{(q)}$ +aq.= $NH_4Cl_{(q.)}$ ΔH_2 = 16,22 kJ

(reaksiya issiqlik yutilishi bilan boradi)

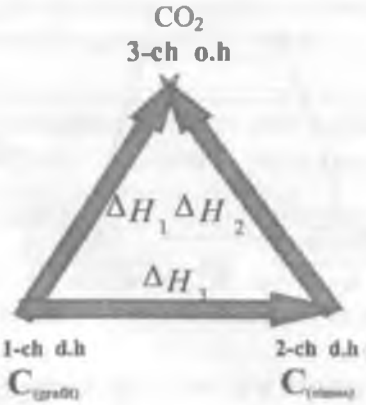
$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ = -175,0 + 16,22 = 158,7 kJ

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1-xulosa. Lavuaze – Laplas qonuni: Murakkab moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lish issiqlik effekti, uning oddiy moddalarga parchalanish issiqligiga qiymat jihatdan teng, lekin ishora jihatdan qarama-qarshi

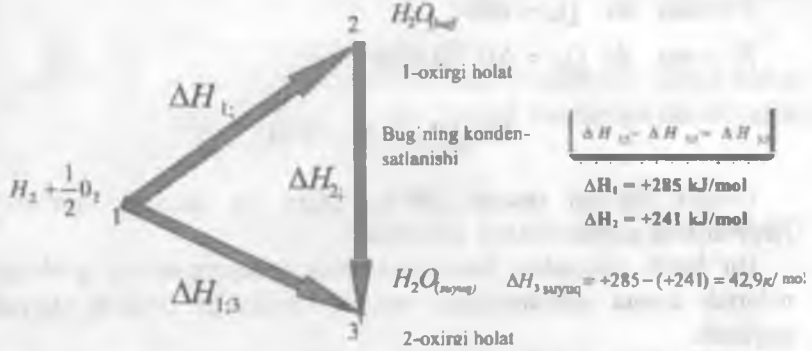
$$\Delta H^0_{h/b} = -\Delta H^0_{parch} \qquad \textbf{(I.6)}$$

2-xulosa. Agar kimyoviy reaksiya ikkita dastlabki holatdan bitta oxirgi holatga o'tish ko'rinishida bo'lsa, unda har xil boshlang'ich holatga ega bo'lgan ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi birinchi dastlabki holatdan ikkinchi dastlabki holatga o'tish issiqlik effektiga teng.



$$\Delta H_{1;3} - \Delta H_{2;3} = \Delta H_{1;2}$$

3-xulosa. Bitta boshlang'ich holatdan 2 ta oxirgi holatga o'tish issiqlik effektlarining ayirmasi 1-oxirgi holatdan 2-oxirgi holatga o'tish issiqlik effektiga teng.



4–xulosa. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulot hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayirmasiga teng *(oddiy maddalarni issiqlik effekti nolga teng)*.

$$\Delta H^0_{reak} = \sum n \Delta H^0_{h/h\ mahs} - \sum n \Delta H^0_{h/h\ dast\ modda} \qquad \textbf{(I.7)}$$

Bu yerda n – moddalarning stexiometrik koeffisientlar.

5–xulosa. Reaksiyaning issiqlik effekti dastlabki moddalarning yonish issiqligidan mahsulotning yonish issiqliklari yig'indisini ayirmasiga teng

$$\Delta H^0_{reak} = \sum n\, \Delta H^0_{yonish\ dast.\ modda} - \sum n\, \Delta H^0_{yonish\ mahs} \qquad \textbf{(I.8)}$$

Reaksiya yoki jarayon issiqlik effektining qiymati quyidagi omillarga bog'liq:

1) modda tabiatiga

$$1/2H_{2(g)} + 1/2Cl_{2(g)} = HCl_{(g)} + 92{,}1\ kJ$$

$$H_{2(g)} + 2C_{(q)} = C_2H_{2(g)} + 229{,}61\ kJ$$

...TITUTI
ARM
REGISTR 77657
...6 y

$HCl_{(g)}$+aq.=$HCl_{(q.)}$ ΔH_2 =-71,96 kJ

$NH_{3(q.)}$+ $HCl_{(q.)}$ = $NH_4Cl_{(q.)}$ ΔH_3 = -51,16 kJ

$\Delta H=(\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3)$ = -34,9 - 71,96 - 51,16 = -158,2kJ

(issiqlik ajralib chiqadi)

---

b) $NH_{3(g)}$+ $HCl_{(g)}$ = $NH_4Cl_{(q)}$ ΔH_1 = -175,0 kJ

$NH_4Cl_{(q)}$ +aq.= $NH_4Cl_{(q.)}$ ΔH_2 = 16,22 kJ

(reaksiya issiqlik yutilishi bilan boradi)

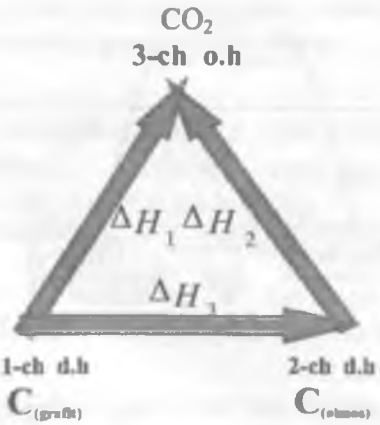
$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ = -175,0 + 16,22 = 158,7 kJ

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1-xulosa. Lavuaze – Laplas qonuni: Murakkab moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lish issiqlik effekti, uning oddiy moddalarga parchalanish issiqligiga qiymat jihatdan teng, lekin ishora jihatdan qarama-qarshi

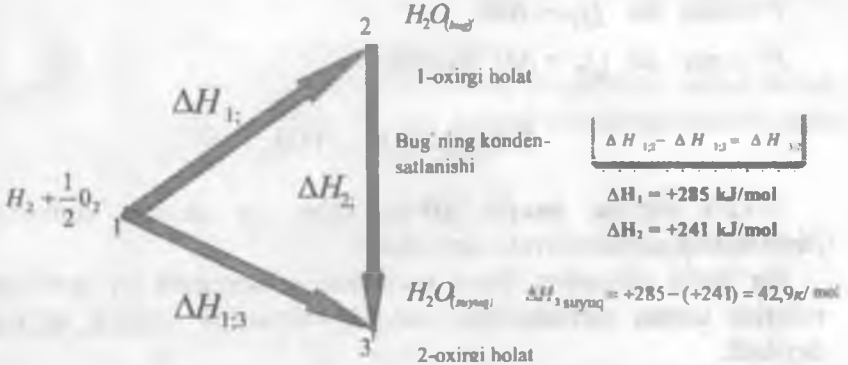
$$\Delta H^0_{h/b} = -\Delta H^0_{parch} \qquad \textbf{(I.6)}$$

2-xulosa. Agar kimyoviy reaksiya ikkita dastlabki holatdan bitta oxirgi holatga o'tish ko'rinishida bo'lsa, unda har xil boshlang'ich holatga ega bo'lgan ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi birinchi dastlabki holatdan ikkinchi dastlabki holatga o'tish issiqlik effektiga teng.



$$\Delta H_{1;3} - \Delta H_{2;3} = \Delta H_{1;2}$$

3-xulosa. Bitta boshlang'ich holatdan 2 ta oxirgi holatga o'tish issiqlik effektlarining ayirmasi 1-oxirgi holatdan 2-oxirgi holatga o'tish issiqlik effektiga teng.



4–xulosa. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulot hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayirmasiga teng *(oddiy maddalarni issiqlik effekti nolga teng)*.

$$\Delta H^0_{reak.} = \sum n \Delta H^0_{h/h\ mahs.} - \sum n \Delta H^0_{h/h\ dast.\ modda} \qquad \textbf{(I.7)}$$

Bu yerda n – moddalarning stexiometrik koeffisientlar.

5–xulosa. Reaksiyaning issiqlik effekti dastlabki moddalarning yonish issiqligidan mahsulotning yonish issiqliklari yig'indisini ayirmasiga teng

$$\Delta H^0_{reak} = \sum n\ \Delta H^0_{yonish\ dast.\ modda} - \sum n\ \Delta H^0_{yonish\ mahs.} \qquad \textbf{(I.8)}$$

<u>Reaksiya yoki jarayon issiqlik effektining qiymati quyidagi omillarga bog'liq:</u>

1) modda tabiatiga

$$1/2H_{2(g)} + 1/2Cl_{2(g)} = HCl_{(g)} + 92{,}1\ kJ$$

$$H_{2(g)} + 2C_{(q)} = C_2H_{2(g)} + 229{,}61\ kJ$$

A R M
REESTR № 77657
2014 6 y

2) moddalarning agregat holatiga

$$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(b)} - 241{,}5\ kJ$$

$$H_{2(g)} + 1/2O_{(g)} = H_2O_{(b)} - 285\ kJ$$

3) reaksiya olib borilayotgan sharoitga (o‘zgarmas hajmda)

V=const da $Q_V = \Delta U$

P=const da $Q_P = \Delta H$ *ga teng*

ISSIQLIK SIG‘IMI

Issiqlik sig‘imi issiqlik effekti bilan bir qatorda kimyoviy jarayonlarni xarakterlovchi kattalikdir.

Bir birlik massadan iborat sistemaning haroratini bir gradusga oshirish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga **issiqlik sig‘imi** deyiladi.

Issiqlik sig‘imi 1kg modda uchun hisoblansa, solishtirma issiqlik sig‘imi deyiladi (birligi – **kJ/kg**)

1mol moddani 1gradusga isitish uchun zarur bo‘lgan issiqlik miqdori molyar issiqlik sig‘imi deyiladi. O‘lchov birligi **kJ/mol·K**. Atom uchun hisoblansa, atom issiqlik sig‘imi; vaholanki, molyar issiqlik sig‘imi molekula tarkibidagi elementlar atom issiqlik sig‘imlarining yig‘indisiga teng.

O‘lchangan sharoitiga qarab **izoxor** (C_v) va **izobar** (C_P) issiqlik sig‘imiga bo‘linadi:

$$C_v = \left(\frac{\partial Q_v}{\partial T}\right)_v \qquad C_p = \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p$$

(I.9)

Qanday bo‘lmasin bir moddani, masalan, **10 dan 11°C gacha** yoki **100 dan 101°C gacha** isitish uchun turli miqdorda issiqlik kerak bo‘ladi. Shunga ko‘ra, **chin** va **o‘rtacha issiqlik sig‘imi** tushunchalari kiritilgan.

Modda T_1 dan T_2 gacha isitilganda sarflangan issiqlik miqdorining(Q) harorat o‘zgarishiga nisbati ***o‘rtacha issiqlik sig‘imi*** (C) deyiladi.

$$\bar{C} = \frac{Q}{m\Delta T} \quad \text{yoki} \quad \bar{C} = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \qquad \textbf{(I.10)}$$

bundan

$$\bar{C}_v = \frac{Q_v}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta U}{n(T_2 - T_1)} \qquad \bar{C}_p = \frac{Q_p}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2 - T_1)} \qquad \textbf{(I.11)}$$

m – moddaning massasi; **n** – mol soni.

Sistemaning haroratini cheksiz kichik o'zgartirish uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorining shu harorat miqdoriga nisbati **chin** (*haqiqiy*) **issiqlik sig'imi deyiladi,** ya'ni:

$$C = \frac{\delta Q}{mdT} \text{ bundan } C_v = \left[\frac{\delta Q_v}{dT}\right]_v \quad C_p = \left[\frac{\delta Q_p}{dT}\right]_p \qquad \textbf{(I.12)}$$

REAKSIYA ISSIQLIK EFFEKTINING HARORATGA BOG'LIQLIGI. KIRXGOFF QONUNI

Jarayon issiqlik effektining haroratga bog'liqligini Kirxgoff qonuni tushuntiradi. Reaksiya olib borilayotgan harorat o'zgarishi bilan issiqlik effektining qiymati ham o'zgaradi, ya'ni $\Delta H = f(T^0)$. Bu qonun shu o'zgarishni miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Masalan, o'zgarmas bosimda quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin:

$$aA+bB+\ldots=dD+gG+\ldots$$

a, b, d, g- stexiometrik koeffitsiyentlar.

Bu reaksiyada entalpiyaning o'zgarishi

$$\Delta H = \sum \Delta H_{mahs} - \sum \Delta H_{dast} = (dH_D + gH_G)\ldots - (aH_A + bH_B + \ldots) \qquad \textbf{(I.13)}$$

bo'ladi. $\Delta H = f(T)$ ifodasini topish uchun tenglamani harorat (T) bo'yicha differensiallanadi:

$$\left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right]_p = \left(\left[d \cdot \frac{\partial \Delta H_D}{\partial T}\right]_p + \left[g \cdot \frac{\partial \Delta H_G}{\partial T}\right]_p - \left[b \cdot \frac{\partial \Delta H_B}{\partial T}\right]_p + \left[a \cdot \frac{\partial \Delta H_A}{\partial T}\right]_p\right) \qquad \textbf{(I.14)}$$

Ma'lumki:

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

Demak:

$$\left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right]_p = (dC_{p,D} + gC_{p,G} + \ldots) - (aC_{p,A} + bC_{p,B} + \ldots) = \Delta C_p \text{ bo'ladi.}$$

Bu yerda:

ΔCp – mahsulotlar issiqlik sig'imining yig'indisi bilan dastlabki moddalarning issiqlik sig'imi yig'indisining farqi.

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p$$

va

$$\Delta H = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C p dT \qquad \textbf{(I.15)}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C p dT$$

bunda, $\Delta H_2, \Delta H_1$ lar $\mathbf{T_2}$ va $\mathbf{T_1}$ dagi entalpiya o'zgarishlari. Agar kimyoviy jarayon izoxorik sharoitda bo'lsa:

$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$ va umuman,

$$Q_2 = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \qquad \textbf{(I.16)}$$

Bu Kirxgoff qonunining matematik ifodasidir.

$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ va $H = U + PV$ tenglamalarni yechish uchun issiqlik si-g'imlarining haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lishi kerak. Katta aniqlik zarur bo'lmaganda bu integralni taqribiy yechish mumkin. Birinchi taxminda $\Delta C_p = 0$ deb qabul qilish mumkin, ya'ni dastlabki moddalar issiqlik sig'imining yig'indisi mahsulotlar issiqlik sig'imining yig'indisiga teng, deb taxmin qilinganda $\Delta H_2 = \Delta H_1$, bo'ladi.

Ikkinchi taxminga ko'ra, $\Delta Cp = const$ deb olinadi, ya'ni issiqlik

sig'imi harorata bog'liq holda o'zgarmaydi, deyiladi. Bu taxmin birinchi taxminga nisbatan kamroq noaniqlikka olib keladi. Bu yerda ΔCp ni turg'un son sifatida qabul qilish mumkin:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta Cp(T_2 - T_1) \qquad \textbf{(I.17)}$$

Termokimyoviy hisobotlarda T_1 dagi ΔH_1 o'rnida standart qiymatlar ΔH^0_{298} olinadi:

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \qquad \textbf{(I.18)}$$

ΔH_T – T haroratdagi entalpiyaning o'zgarishi va u **298 K** ga teng bo'ladi $\Delta H_{298} = \left(\sum \Delta H^0_{298}\right)_{\text{mahsulotlar}} - \left(\sum \Delta H^0_{298}\right)_{\text{dastlabki moddalar}}$.

Agar aniq hisoblash kerak bo'lsa $\Delta Cp = f(T)$ ni e'tiborga olish kerak.

Odatda, issiqlik sig'imini haroratga bog'liqligi ko'p hadli empirik formula ko'rinishida beriladi:

$c_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$ – oddiy moddalar va noorganik moddalar uchun $c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ – organik moddalar uchun.

Ko'p moddalar uchun ***a***, ***b***, ... larning qiymati ma'lumotnomalarda berilgan. Ma'lumotnomalardan tenglamadagi ***a***, ***b*** qiymatlarini olib, integral ostiga olinadi.

Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning ΔH^0_{298} qiymatini $\Delta Cp = f(T)$ bog'lanishning empirik tenglamasidan va ***a***, ***b***, ***d***... larning qiymatini ma'lumotnomalardan topib integrallanadi.

Agar, $\sum C_1 = \sum C_2$ bo'lsa, jarayonning issiqlik effekti o'zgarmaydi, ya'ni issiqlik effekti haroratga bog'liq bo'lmay qoladi.

Tajriba qismi:

1-LABORATORIYA ISHI.
1.1. TUZLARNING INTEGRAL ERISH ISSIQLIGINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Fizikaviy va kimyoviy jarayonlar issiqlik effekti o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Shu jumladan ma'lum og'irlikda olingan tuzlar erituvchida eriganida issiqlik ajralib chiqishi yoki yutilishi kuzatiladi. O'quv mashg'ulotining maqsadi biror birikmaning erish jarayonidagi (*eritma hosil bo'lishidagi*) ajralib chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdorini aniqlashdan iborat.

Tuzlarning erish issiqligi **kalorimetrlarda** aniqlanadi.

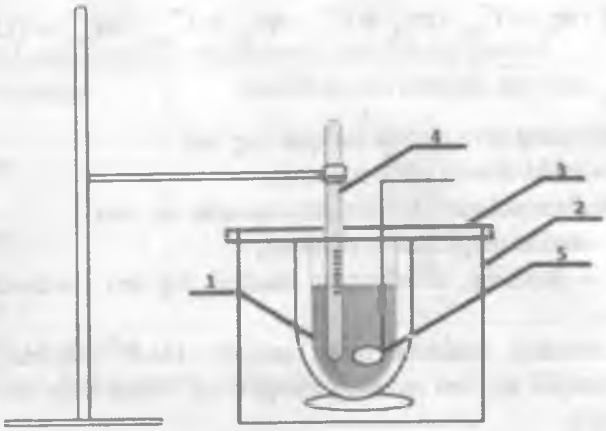
Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *kalorimetr, sekundomer, termometr, o'lchov silindri, distillangan suv va suvda yaxshi eriydigan tuzlar.*

Fizik - kimyoviy hisoblarni bajarish uchun moddalarning issiqlik sig'imlarini, erish, solvatlanish jarayonlarini, bug'lanish, suyuqlanish, sublimatlanish va kimyoviy reaksiyalarning *issiqlik effektlarini* bilish zarur. Ushbu kattaliklarni o'lchash uchun turli xil eksperimental usullar mavjuddir. Uy haroratiga yaqin haroratlarda (20-25°C) ***kalorimetrik usul*** keng qo'llaniladi. Quyida oddiy laboratoriya kalorimetrining rasmi keltirilgang (1.1-rasm).

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

Kalorimetrik tajribalarda issiqlik effektining qiymati va ishorasi kalorimetr haroratining o'zgarishidan **(Δt)** aniqlanadi.

Haroratning o'zgarishi **(Δt)**ni topishda *grafik usulidan* foydalaniladi. Grafik millimetrli qog'ozdagi koordinatalar chizig'ida abstsissa o'qiga **vaqt**, ordinata o'qiga **haroratning** qiymatlari qo'yib chiziladi.



1.1-rasm. **Laboratoriyada qo'llaniladigan oddiy kalorimetr qurilmasi**

Kalorimetr issiqlik sig'imini aniqlash

Kalorimetrik usulda moddalarning erish issiqligini aniqlash uchun shu kalorimetrik sistemaning *issiqlik sig'imini* – ***kalorimetrning hamma qismlarini bir gradusga isitish uchun ketgan issiqlik*** miqdorini (*kalorimetr doimiysini*) aniqlash kerak. Kalorimetrning issiqlik sig'imini aniqlash uchun shu kalorimetrdagi eritma va u bilan bevosita aloqada bo'lgan kalorimetr qismlarining issiqlik sig'imlarining yig'indisini olish mumkin.

$$C_k=\sum m_i C_i$$

bu yerda

m_i – eritma va asbob qismlarining massasi;

C_i – ularning solishtirma issiqlik sig'imlari.

Ya'ni, bu kattalik kalorimetrni termometr, aralashtirgich, suv va tuz bilan birgalikda **1°C** isitish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori (J/grad).

1-jadvalda ayrim moddalarning issiqlik sig'imlari qiymatlari keltirilgan bo'lib, kalorimetr issiqlik sig'imi (C_k)ning qiymatini topish uchun shisha idish, aralashtirgich va eritmaning issiqlik sig'imlarini ularning massalariga ko'paytirib, yig'indisi olinadi.

$$C_k = \sum C_i \cdot m_i = C_{sh} \cdot m_{sh} + C_{ar} \cdot m_{ar.} + C_{suv} \cdot m_{suv} + \Delta V \cdot 0{,}46$$

Bu yerda:

C_{sh} – shishaning solishtirma issiqlik sig'imi

m_{sh} – ichki shisha idish massasi;

C_{ar} – aralashtirgichning solishtirma issiqlik sig'imi;

m_{ar} – aralashtirgichning massasi;

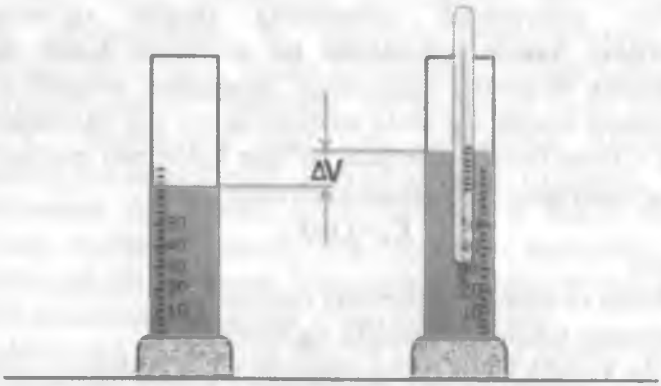
C_{suv} – suvning solishtirma issiqlik sig'imi (*erituvchi suv bo'lsa*);

m_{suv} – suvning massasi (*o'ta aniqlik talab qilinmaganida, eritmaning issiqlik sig'imi suvning issiqlik sig'imiga teng deb qabul qilish mumkin*);

ΔV – termometrning suyuqlikka botib turgan hajmi;

0,46 – shisha va simobning o'rtacha solishtirma issiqlik sig'imi.

Termometrning eritmaga botirilgan qismining issiqlik sig'imi **1,92 J/grad**. ga teng. Termometrning eritmaga botirilgan qismining hajmini **(ΔV)** bilish uchun uni oddiy suvga botirib turib, suyuqlikning ko'paygan qismining hajmi o'lchab olinadi:



I.2-rasm. **Termometrning botib turgan qismining hajmini aniqiash**

1 - jadval

Moddalarning solishtirma issiqlik sig'imlari

Modda	Solishtirma issiqlik sig'imi, J/grad.
Latun	0,389
Mis	0,381
Shisha	0,791
Suv	4,184
Probka	2,029
Simob va shisha	1,924

* - o'lchami **J/mol.grad**. hisobida.

Jarayonning issiqlik effektini aniqlash

"C_k" va Δt ni bilgan holda jarayonning issiqlik effekti hisob topi-ladi. Ko'pchilik kalorimetrik o'lchashlarda umumiylik bor. Ular shundan iborat:

-kalorimetr reaksiyasida haroratning o'zgarishi Δt ni va kalorimetr sistemasining issiqlik sig'imi C_k ni bilib olib, entalpiya o'zgarishini

$$\Delta H=C_k \cdot \Delta t$$

formuladan hisoblab, issiqlik effektlarini aniqlash yoki sistemaga ma'lum miqdorda issiqlik berib, haroratning o'zgarishini kuzatib, issiqlik sig'imlarini hisoblash

$$C_k=\Delta H/\Delta t$$

(bitta noma'lum issiqlik sig'imidan tashqari hammasi ma'lum bo'lishi kerak) mumkin.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: Ishni kalorimetr qismlarini (*kichik shisha idish, aralashtirgich)* ni tarozida tortishdan boshlash zarur. Keyin 200ml suv ichki idishga quyiladi va qurilma yig'ilib, idishdagi suv magnit aralashtirgich yoki mexanik aralashtirgich bilan intensiv ravishda aralashtirilib boriladi. Tajribaning aniq bajarilishi aralashtirish jarayonining bir maromda borishiga bog'liq. Butun tajriba uchun 30 daqiqa yetarli bo'lib, uni uch davrga bo'lish mumkin:

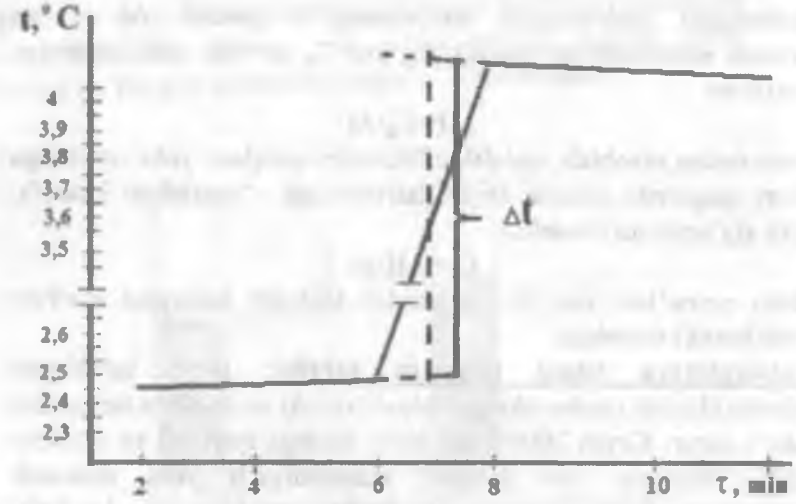
1. ***Boshlang'ich davr***. Bu davrda idishdagi suv intensiv ravishda aralash-tirilib, har 1 minutda(10 minut davomida) harorat o'zgarishi

kuzatib boriladi. Vaqt sekundomer yordamida o'lchanadi. Haroratning o'zgarishi jadvalning boshlang'ich davriga qayd etib boriladi.

2. ***Asosiy davr***. Bu bochqichda aralashtirilayotgan suvga 6g o'rganilayotgan tuzdan solinib, aralashtirilish davom etiriladi va har 15 sekunda harorat o'zgarishi yozib boriladi.

3. ***Yakunlovchi davr***. Bu davrda aralashtirilayotgan tuz eritmasining harorati kuzatib boriladi. Natijalar jadvalning ikkinchi qismiga yozib olinadi (5-7ta o'lchov).

Ish hisoboti: Haroratning o'zgarshi (Δt) grafik usulda topiladi. Uning uchun olingan natijalarni **t°=f(vaqt)** grafigiga ko'chiriladi. Hosil qilingan chizmada egrilar va urinmalar o'tkazilib, asosiy davrning teng yarim nuqtasidan urinmalar bilan kesishguncha perpendikulyar o'tkaziladi. Perpendikulyarning urinmalar bilan kesishgan nuqtalarining orasidagi masofa Δt beradi.



1.3 – rasm. **Tuzning ekzotermik erish haroratini vaqt mobaynida o'zgarishi**

Moddaning erish issiqlik effekti quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\Delta H_i = \frac{C_k \cdot \Delta t}{g} \cdot M \qquad \text{(I.19)}$$

ΔH_i – integral erish issiqligi;
g – tuzning og'irligi;
Δt – haroratning farqi;
C_k – kalorimetrning umumiy issiqlik sig'imi;
M – moddaning molekulyar massasi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

τ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_1											
t_2											

1.2. SIRKA KISLOTASINING NEYTRALLANISH ISSIQLIGINI ANIQLASH

Ish tartibi:

Bunda 1-vazifani bajarishda kerak bo'lgan kalorimetrdan foydalaniladi.

1. 50 ml hajmli o'lchov kolbasiga 0,6 qattiq sirka kislota quyiladi. Keyin kolba chizig'igacha suv quyib suyultiriladi. Kislota harorati xona haroratiga tenglashgach, kalorimetrga quyiladi.

2. 0,4 g natriy gidroksid tarozida tortib olinib, 50 ml li o'lchov kolbasiga solinadi. Unga oz-ozdan distillangan suv solib eritiladi. Ishqor crib bo'lgach, kolba chizig'igacha suv bilan to'ldirilib, xona haroratigacha sovutiladi.

3. Ishqor eritmasi ampulaga quyiladi. Ampula kalorimetr ichki idishiga joylashtiriladi va ohistalik bilan shisha tayoqcha yordamida sindiriladi. Shundan so'ng eritma aralashtirgich bilan aralashtirilib turgan holda harorat o'zgarishi kuzatiladi hamda Δt aniqlanadi.

4. Neytrallanish issiqligi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$\Delta H_{neytr.} = K \cdot \Delta t$$

Tajribada 0,01 mol sirka kislota va 0,01 mol natriy gidroksid olingan edi. Neytrallanish issiqligini 1 g.ekv ga nisbatan hisoblanadi.

Amaliy mashg'ulot.
Mavzuga oid misollar

1. **90g** suv qaynash haroratida bug'langanda ichki energiyasi o'zgarishini hisoblang. Suvning normal bosimdagi yashirin bug'lanish issiqligi **40714 J/mol**.

Yechish: Termodinamikaning I qonuniga binoan **Q=A+ΔU**

$$\Delta U = Q - A = Q - P\Delta V$$

$P\Delta V = P(V_{bug'} - V_{suvsuq}) = P\,V_{bug'} \rightarrow V_{bug'} >> V_{suv}$ bo'lgani uchun

Ideal gazlar qonuni tenglamasiga asosan:

$$PV = nRT = A$$

$$A = nRT = \frac{g}{M} \cdot RT = \frac{90}{18} \cdot 8{,}31 \cdot 373 = 15498J$$

$$\Delta U=Q-A=40714-15498=25216\ J$$

ΔU musbat, shuning uchun bug'lanishda yutilayotgan issiqlik ichki energiyaning ortishiga sarf bo'ladi.

$$\Delta U=U_2-U_1 \quad U_2>U_1$$

2. **30 *l*** ideal gaz **96460 Pa , 24°C** da izotermik siqildi. Gaz hajmi **5** marta kamayganda qancha issiqliq ajraladi?

Yechish: Izotermik jarayonda bajarilgan ish

$$A_t= Q_t=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=2{,}303\cdot nRT\ \lg\frac{V_2}{V_1};$$

Mollar sonini ideal gaz holat tenglamasidan aniqlaymiz

$$PV=nRT \rightarrow n=\frac{PV}{RT}=\frac{96460\cdot 30\cdot 10^{-3}}{8{,}31\cdot 297}=1{,}17 mol$$

Bundan $Q_t=2{,}303\cdot 1{,}17\cdot 8{,}31\cdot 297\ \lg\frac{6}{30}=6653{,}44\ \lg 0{,}2=-4650{,}75$ J=-4,65 kJ

3. Kalsiy karbonatning parchalanish reaksiyasi issiqlik effektini hisoblang.

$$\mathbf{CaCO_3=CaO+CO_2+Q}$$

Mahsulotlarning hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:

$Ca+1/2O_2=CaO$ +636,9 kJ/mol (a)

$C+O_2=CO_2$ +394 kJ/mol (b)

$Ca+C+3/2O_2=CaCO_3$ +1208,6 kJ/mol (v)

Gess qonunidan kelib chiqadigan 1-xulosadan foydalanamiz.

$$\Delta H^0_{r-ya}=\sum(n\cdot\Delta H^0_{h/b})_{mah-t}-\sum(n\cdot\Delta H^0_{h/b})_{dast.modda}$$

$$\Delta H^0_{r-ya}=\sum(n\cdot\Delta H^{CaO}_{h/b}+\Delta H^{CO_2}_{h/b})_{mah-t}-\sum(n\cdot\Delta H^{CaCO_3}_{h/b})_{dast.modda}=$$

$$-636{,}9-394+1208{,}6=177{,}7 kj/mol$$

4. Etilatsetat hosil bo'lish reaksiyasining standart issiqlik effektini hisoblang.

$$\mathbf{C_2H_5OH+CH_3COOH=CH_3COOC_2H_5+H_2O}$$

Etil spirti, sirka kislota va etilatsetatning yonish reaksiyalari standart issiqlik effektlari mos ravishda – 1370 kJ/mol, 876 kJ/mol, 2250 kJ/molga teng.

Yechish: Ushbu reaksiyaning issiqlik effektini bir necha usul bilan hisoblash mumkin:

1. Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning termokimyoviy reaksiyalari:

a) $C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O$ +1370 kJ/mol

b) $CH_3COOH+2O_2=2CO_2+2H_2O$ +876 kJ/mol

d) $CH_3COOC_2H_5+5O_2=4CO_2+4H_2O$ +2250 kJ/mol

Berilgan termokimyoviy reaksiyalarni kombinatsiyalaymiz va reaksiyada ishtirok etmaydigan kislorod va uglerod (IV)-oksidni qisqartirib yuboramiz. Buning uchun (a) va (b) tenglamalarni qo'shib (d) tenglamani ayiramiz.

$$C_2H_5OH+3O_2+CH_3COOH+2O_2-CH_3COOC_2H_5-$$
$$5O_2=2CO_2+3H_2O+2CO_2+2H_2O-4CO_2-4H_2O+ +1370+876-2250$$

Qisqartirishlardan so'ng quyidagilar hosil bo'ladi:

$C_2H_5OH+CH_3COOH=CH_3COOC_2H_5$ - 4 kJ/mol **Q= -4 kJ/mol**

2. Gess qonunining 2- xulosasini tadbiq etamiz:

$$\Delta H^0_{r-ya} = \sum (n \cdot \Delta H^0_{yonish})_{dast\ modda} - \sum (n \cdot \Delta H^0_{yonish})_{mah-t}$$

$$\Delta H^0_{r-ya} = \sum (n \cdot \Delta H^{C_2H_5OH}_{yonish} + \Delta H^{CH_3COOH}_{yonish})_{dast modda} - \sum (n \cdot \Delta H^{CH_3COOC_2H_5}_{yonish})_{mah-t} =$$

$$-1370-876+2250=-4kj/mol$$

5. 298K da P=const va V=const bo'lgan sharoitdagi reaksiya $4CO + 2SO_2 = S_{2(g)} + 4CO_2$ ning issiqlik effektini aniqlang (*moddalarning standart hosil bo'lish issiqlik effektini ma'lumotnomadan oling).*

Yechish: Ushbu reaksiyaning issiqlik effektini hisoblashda quyidagi formuladan foydalanamiz:

$$\Delta H^0_{r-ya} = \sum (n \cdot \Delta H^0_{h/b})_{mah-t} - \sum (n \cdot \Delta H^0_{h/b})_{dast modda}$$

$$\Delta H^0_{298} = (0+4\cdot(-393,51))-(4\cdot(-110,5)+2\cdot(-296,9)) = -1574,04 -$$
$$-(-1035,8) = -538,24kJ$$

$$\Delta U^0_{298} = \Delta H^0_{298} - \Delta nRT = -538,24\cdot 10^3 - (-1)\cdot 8,31\cdot 298 =$$
$$= -538240 + 2476,38 = -535763,62J \approx -535,8kJ.$$

6. **0°C** dan **1350°C** gacha qizdirilganda **50kg** suyuq misning entalpiyasini hisoblang. Bunda

a) misning yashirin suyuqlanish issiqligi l_s = **206 kJ/kg;**

b) suyuq misning solishtirma issiqlik sig'imi **0,494 kJ/kg·grad;**

v) T_{suyuql}=**1084°C**

g) qattiq misning **0-1084°C** orasidagi haqiqiy issiqlik sig'imi

$$C_q=0,382+1,13\cdot10^{-4}\cdot t$$

Yechish: 1350°C dagi suyuq misning entalpiyasini quyidagicha topamiz:

$\Delta H_{Cu}=\Delta H_1+l_{suyuq}+\Delta H_2$ (*misning massasi hisobga olinadi*)

ΔH_1-qattiq misning **0°C**dan suyuqlanish harorati **1084°C**gacha qizdirilgandagi entalpiyasi;

l_{suyuq}-yashirin suyuqlanish issiqligi;

ΔH_2-misni suyuqlanish haroratidan **1350°C** gacha qizdirilgandagi entalpiyasi.

$\Delta H=C_q dt$ tenglamani integrallaymiz

$$\Delta H_1=50\int_0^{1084}(0,382+1,13\cdot10^{-4}t)dt=50[\int_0^{1084}0,382dt+\int_0^{1084}1,13\cdot10^{-4}t\ ]=$$

$$=50[0,382\cdot1084+1,13\cdot10^{-4}\frac{(1084)^2}{2}=27343,45\ \text{kJ}$$

$$S_{suyuq}=50\cdot206=10300\ \text{kJ}.$$

ΔH_2 ni hisoblashda $\Delta H=S_{suyuq}\Delta t$ tenglamadan foydalanamiz.

$$\Delta H_2=50\cdot0,494\ (1350-1084)=6570,2\ \text{kJ}$$

$$\Delta H_{Cu}=\Delta H_1+S_{suyuq}+\Delta H_2=27343,45+10300+6570,2=44213,65\ \text{kJ}$$

7. $ZnS_{(q)}+3/2O_{2(g)}=ZnO_{(q)}+SO_{2(g)}$ reaksiyasining **800°C** da entalpiya o'zgarishini hisoblang. Reaksiyaning issiqlik sig'imi bilan harorat orasidagi bog'lanish quyidagicha:

$$C_p^{ZnS\,(q)}=54\cdot10^3+4,96\cdot T-8,12\cdot10^8\,T^{-2}\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{ZnO\,(q)}=47,6\cdot10^3+4,8\cdot T-8,25\cdot10^8\,T^{-2}\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{O_2\,(g)}=31,5\cdot K\ 10^3+3,39\cdot K\ T-3,77\cdot K\ 10^8\,T^{-2}\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{SO_2\,(g)}=71,5\cdot K\ 10^3+10,73\ T-12,72\cdot K\ 10^8\,T^{-2}\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}$$

Moddalarning oddiy elementlardan hosil bo'lish issiqliklari

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_{ZnS}=-203\cdot10^6\ \text{J/kmol}$$

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_{ZnO} = -348 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

$$(\Delta H^{\circ}_{298})_{SO_2} = -297 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

Yechish: 800°C yoki **1073K** da entalpiya o'zgarishini

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a_o(T-298) + \frac{\Delta a_1}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta a_2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

formula bo'yicha hisoblaymiz.

$$\Delta H^{\circ}_{1073} = \Delta H_{298} + \Delta a_o(1073-298) +$$

$$\frac{\Delta a_1}{2}(1073^2 - 298^2) - \Delta a_2\left(\frac{1}{1073} - \frac{1}{298}\right);$$

Δa_o, Δa_1 va Δa_2 ni $\Delta a_o = U(n\Delta a_o)_{oxirgi} - U(n\Delta a_o)_{bosh}$ formula bo'yicha topamiz:

$$\Delta a_o = 47,6 \cdot 10^3 + 71,5 \cdot 10^3 - 54 \cdot 10^3 - \frac{3}{2} \cdot 31,5 \cdot 10^3 = 17,3 \cdot 10^3$$

$$\Delta a_1 = 4,8 + 10,73 - 4,96 - \frac{3}{2} \cdot 3,39 = 5,5$$

$$\Delta a_2 = -8,25 \cdot 10^8 - 12,72 \cdot 10^8 + 8,12 \cdot 10^8 + \frac{3}{2} \cdot 3,77 \cdot 10^8 = -7.19 \cdot 10^8$$

Gess qonunining 1-xulosasidan foydalanib, reaksiyaning standart issiqlik effektini hisoblaymiz:

$$\Delta H_{298} = (\sum \Delta H_{h/b})_{maxc} - (\sum \Delta H_{h/b})_{bosh\ m} =$$

$$-442 \cdot 10^6 + 13,41 \cdot 10^6 + 2,92 \cdot 10^6 - 1,74 \cdot 10^6 =$$

$$= -427,41 * 10^6 \text{ J/kmol}$$

800°C dagi issiqlik effekti:

$$\Delta H_{1073} =$$

$$-442 \cdot 10^6 + 17,3 \cdot 10^3 \cdot 775 + \frac{5,5}{2} \cdot 1,06 \cdot 10^6 + 7,19 \cdot 10^8 (-2,42 \cdot 10^{-3}) =$$

$$= -4,42 \cdot 10^6 + 13,41 \cdot 10^6 + 2,92 \cdot 10^6 - 1,74 \cdot 10^6 = -427,41 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

8. 500K haroratdagi $4CO + 2SO_2 = S_{2(g)} + 4CO_2$ reaksiyaning issiqlik effektini aniqlang (T=298K dagi standart issiqlik effekti va issiqlik sig'imining qiymatlari ma'lumotnomadan olinadi).

Yechish: Turli haroratlar uchun issiqlik effekti Kirxgoff qonuni asosida topiladi, bunda quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2)dT$$

Ushbu formulani integraldan ozod etsak, u holda quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3)$$

Gess qonunining 1-xulosasidan foydalanib, reaksiyaning 298K dagi standart issiqlik effekti va issiqlik sig'imlarini ma'lumotnomadan olib hisoblaymiz:

$$\Delta H^\circ_{r-m} = \sum (n \cdot \Delta H^\circ_{h/h})_{mahsulot} - \sum (n \cdot \Delta H^\circ_{h/h})_{xomashyo}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = (0 + 4 \cdot (-393{,}51)) - (4 \cdot (-110{,}5) + 2 \cdot (-296{,}9)) = -1574{,}04 - -(-1035{,}8) = -538{,}24 kJ.$$

Δa=-7,2J/mol·grad; Δb=29,47·10^{-3} J/mol·grad; Δc=-20,98J/mol·grad;

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) =$$

$$= -538{,}8 \cdot 10^3 + (-7{,}2(500 - 298)) + \frac{29{,}47 \cdot 10^{-3}}{2}(500^2 - 298^2) + \left(\frac{-20{,}98 \cdot 10^{-6}}{3}(500^3 - 298^3)\right) =$$

$$= -538800 + (-1454{,}4) + 2375{,}223 + (-6891) = -544770{,}2J \approx -544{,}8kJ.$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Massasi 6,4g bo'lgan metanol bug'lari 28,8·10^{-3} m^3/mol hajmni egallaydi, bug' hosil qilish issiqlik qiymati esa 28641 J/mol ga teng. Jarayon normal atmosfera bosimida sodir bo'ladi. Metanolni bug'langandagi ichki energiyasini o'zgarishini aniqlang.

2. Normal qaynash haroratida 1kg suv bug'langandagi ichki energiyasini o'zgarishini aniqlang, uni bug'lansh issiqligi 2112,8·10^3 J/mol teng. Bug'ni ideal gaz deb hisoblasak, u holda suyuqlikni egallagan hajmini hisobga olmasa ham bo'ladi.

3. 20·10^{-3} kg etil spirti qaynagandagi ichki energiyani o'zgarishini hisoblang, agar uni bug'lanish issiqligi 920·10^3 J/kg, qaynash haroratida etil spirtini bug'larini egallagan hajmi 607·10^{-3} m^3/kg ga teng bo'lsa. Suyuq holatdagi etil spirtini egallagan hajmini hisobga olmasa ham bo'ladi.

4. Etilenning yonish reaksiyasining issiqlik effektini hisoblang:

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + \Delta H$$

Quyidagi ma'lumotlar asosida:

$2C + 2H_2 = C_2H_4 - 62{,}01$ kJ/mol

$C + O_2 = CO_2 + 399{,}99$ kJ/mol

$H_2 + 1/2O_2 = H_2O + 284{,}9$ kJ/mol

5. 2 mol ideal gazni doimiy bosimda qizdirilganda 5000 J ish bajarildi. Ushbu jarayondagi ichki energiya va entalpiya o'zgarishini hisoblang. C_v=**2,5R**

6. $CO+4H_2 \leftrightarrow CH_4+2H_2O_{(g)}$ reaksiyasi uchun issiqlik effektining haroratga bog'liqligi keltirib chiqarilgan va reaksiyaning 1000 K dagi issiqlik effekti hisoblansin. Standart sharoitda uglerod (II)-oksid CO, metan CH_4 va suvning hosil bo'lish issiqliklari -393,51; -74,85 va -241,84 kJ/mol. Haqiqiy issiqlik sig'iminiug haroratga bog'liqligi:

$$C_p^{CO_2} = 36{,}5+27{,}6\cdot10^{-3}\cdot T+9{,}2\cdot10^{-6}\cdot T^2 \text{ J/mol}$$

$$C_p^{H_2} = 28{,}8+0{,}276\cdot10^{-3}\cdot T+1{,}17\cdot10^{-6}\cdot T^2 \text{ J/mol}$$

$$C_p^{CH_4} = 14{,}15+75\cdot10^{-3}\cdot T-17{,}54\cdot10^{-6}\cdot T^2 \text{ J/mol}$$

$$C_p^{H_2O} = 28{,}8+13{,}75\cdot10^{-3}\cdot T-1{,}435\cdot10^{-6}\cdot T^2 \text{ J/mol}$$

7. Hajmiy ulushlari 20% uglerod (II)-oksid CO va 80% uglerod (IV)-oksid CO_2 dan iborat 100 kmol gazlar aralashmasini normal bosimda 100°C dan 700^0 C gacha qizdirish uchun qancha issiqlik sarf bo'ladi? ΔH_{CO}^{100} =2880 J/mol;

$\Delta H_{CO_2}^{100}$ =3920 J/mol; ΔH_{CO}^{700} =21590 J/mol; $\Delta H_{CO_2}^{700}$ =32600 J/mol.

8. $CaCO_3$ ning CaO va CO_2 ga parchalanish issiqligi 900°C da 178,3 kJ/mol. Bu moddalarning issiqlik sig'imlari bilan harorat orasidagi bog'lanish quyidagicha:

$$C_p^{CaCO_3} = 82{,}47+49{,}82\cdot10^{-3}\cdot T-12{,}89\cdot10^{5}\cdot T^{-2} \text{ J/grad mol}$$

$$C_p^{CaO} = 47{,}62+3{,}214\cdot10^{-3}\cdot T-6{,}896\cdot10^{5}\cdot T^{-2} \text{ J/grad mol}$$

$$C_p^{CO_2} = 11{,}20+10{,}96\cdot10^{-3}\cdot T-4{,}896\cdot10^{5}\cdot T^{-2} \text{ J/grad mol}$$

$CaCO_3$ ning parchalanish reaksiyasi issiqlik effektining haroratga

bog'liqligini keltirib chiqaring va uning **1000°C** dagi qiymatini hisoblang.

9. 1,473g NH_4Cl 528,5g suvda eritilganda harorat 0,174°C ga pasaydi. NH_4Cl ning integral erish issiqligini aniqlang. Hosil bo'lgan eritmaning solishtirma issiqlik sig'imi 4,109 J/g·grad. Kalorimetrning issiqlik sig'imi 181,4 J/grad.

10. Suv hosil bo'lish reaksiyasi ($H_2+1/2O_2=H_2O_{(g)}$) ning 298 K va doimiy bosimdagi issiqlik effekti $\Delta H=-214,84$ kJ/mol. Quyida berilganlardan foydalanib, issiqlik effektining haroratga bog'liqligini keltirib chiqaring va 1000 K dagi reaksiya issiqlik effektini hisoblang.

$$C_p^{H_2} = 28,8+2,76\cdot10^{-4}\cdot T+1,17\cdot10^{-6}\cdot T \text{ J/grad·mol}$$

$$C_p^{O_2} = 28,3+25,4\cdot10^{-4}\cdot T+0,545\cdot10^{-6}\cdot T^2 \text{ J/grad·mol}$$

$$C_p^{O_2} = 28,8+137,5\cdot10^{-4}\cdot T-1,435\cdot10^{-6}\cdot T^2 \text{ J/grad·mol}$$

KO'P VARIANTLI MASALALAR

1. 298 K da P=const va V=const bo'lgan sharoitdagi reaksiya (A) ning issiqlik effektini aniqlang (*moddalarning standart hosil bo'lish issiqlik effektlari ma'lumotnomadan olinadi).*

№	*A reaksiya*	№	*A reaksiya*
1	$2H_2 + CO = CH_3OH_{(s)}$	14	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$
2	$4HCl + O_2 = 2H_2O_{(s)} + 2Cl_2$	15	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O_{(s)}$
3	$NH_4Cl_{(s)} = NH_3 + HCl$	16	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{(s)}$
4	$2N_2 + 6H_2O_{(s)} = 4NH_3 + 3O_2$	17	$CO + Cl_2 = COCl_{2(g)}$
5	$4NO + 6H_2O_{(s)} = 4NH_3 + 5O_2$	18	$CO_2 + H_2 = CO + 2H_2O_{(s)}$
6	$2NO_2 = 2NO + O_2$	19	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{(s)}$
7	$N_2O_4 = 2NO_2$	20	$2CO_2 = 2CO + O_2$
8	$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O_{(g)}$	21	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$
9	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	22	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$
10	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O_{(s)}$	23	$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O_{(s)}$
11	$S_{(rombik)} + 2N_2O_{(s)} = SO_2 + 2N_2$	24	$CH_3CHO_{(s)} + H_2 = C_2H_5OH_{(s)}$
12	$S_{(rombik)} + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$	25	$C_5H_{10(s)} + 3H_2 = C_5H_{12}$
13	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	26	$4CO + 2SO_2 = S_{2(g)} + 4CO_2$

2. Quyidagi reaksiyalarning berilgan haroratdagi issiqlik effektini aniqlang (T=298 K dagi standart issiqlik effekti va issiqlik sig'imining qiymatlari ma'lumotnomadan olinadi).

№	Reaksiya	T, K
1	$2H_2 + CO = CH_3OH_{(g)}$	500
2	$4HCl + O_2 = 2H_2O_{(g)} + 2Cl_2$	600
3	$NH_4Cl_{(q)} = NH_3 + HCl$	500
4	$2N_2 + 6H_2O_{(g)} = 4NH_3 + 3O_2$	1200
5	$4NO + 6H_2O_{(g)} = 4NH_3 + 5O_2$	800
6	$2NO_2 = 2NO + O_2$	500
7	$N_2O_4 = 2NO_2$	400
8	$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O_{(g)}$	400
9	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	700
10	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O_{(g)}$	350
11	$S_{(rombik)} + 2N_2O_{(g)} = SO_2 + 2H_2$	900
12	$S_{(rombik)} + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$	800
13	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	600
14	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$	400
15	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O_{(g)}$	900
16	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{(g)}$	700
17	$CO + Cl_2 = COCl_{2(g)}$	400
18	$CO_2 + H_2 = CO + 2H_2O_{(g)}$	600
19	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{(g)}$	800
20	$2CO_2 = 2CO + O_2$	500
21	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	550
22	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	700
23	$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O_{(g)}$	800
24	$CH_3CHO_{(g)} + H_2 = C_2H_5OH_{(s)}$	400
25	$C_6H_{6(g)} + 3H_2 = C_6H_{12}$	1200
26	$4CO + 2SO_2 = S_{2(g)} + 4CO_2$	1000

Mavzu bo'yicha tarqatma materiallar.

"Bumerang" savollari:

1 – guruh

1. Termodinamika nimani o'rganadi?
2. Sistema, tashqi muhit, gomogen, geterogen, ochiq, yopiq va izolyatsiyalangan sistema tushunchalari.
3. Ekstensiv va intensiv parametrlar.

2 – guruh

1. Termodinamik jarayonlar
2. Ichki energiya va entalpiya. Ularning bir-biriga bog'liqligi.
3. Termodinamikaning I qonuni qanday ta'riflanadi? Uning matematik ifodasi.

3 – guruh

1. Termokimyoviy tenglama oddiy kimyoviy tenglamadan nima bilan farq qiladi?
2. Issiqlik effekti va uning turlari.
3. Gess qonuni ta'riflang va uni tushuntiring.

4 – guruh

1. Termokimyo: chin va o'rtacha issiqlik sig'imi.
2. Amalda Gess qonunining ahamiyati.
3. Kirxgoff qonuni.

1 –variant (tushunchalar tahlili)
«Termodinamika. Termokimyo.
Tuzlarning erish issiqligini aniqlash»

SAVOLLAR	JAVOBLAR
1. Termodinamika so'zining ma'nosi.	
2. Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar qanday nomlanadi? Misol yozing.	
3. Normal sharoit deganda nimani tushunasiz?	
4. Gess qonuniga ta'rif bering.	
5. Termokimyoviy reaksiya tenglamasi qanday tuziladi?	
6. $PH_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5 + H_2O$ reaksiya turini aniqlang, tenglashtiring va termokimyoviy reaksiya ko'rinishida yozing.	
7. Izotermik, izobarik, izoxorik va adiabatik jarayonlar.	
8. Qanday reaksiyalar endotermik reaksiyalar deyiladi, misol yozing.	

2 – variant (tushunchalar tahlili)
«Termodinamika. Termokimyo. Tuzlarning erish issiqligini aniqlash»

SAVOLLAR	JAVOBLAR
1. Termokimyo nimani o'rganadi?	
2. Sistema nima? Qanday sistema turlarini bilasiz?	
3. Fizika kursidan sizga ma'lumki, termodinamikaning 3 ta qonuni mavjud. Ta'riflarini bering.	
4. Issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalar qanday nomlanadi? Misol yozing.	
5. $HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$ reaksiya turini aniqlang, tenglashtiring va termokimyoviy reaksiya ko'rinishida yozing.	
6. Gess qonunini misol bilan tushuntirib bering.	
7. Barqaror moddalar hosil bo'lishida issiqlik yutiladimi yoki chiqadimi?	
8. Yurtimizda kimyoning rivojlanishiga hissa qo'shgan kimyogar olimlardan kimlarni bilasiz?	

O‘z-o‘zini nazorat qilish uchun savollar

1. Termodinamika fani, uning maqsadi va vazifasi.
2. Termodinamikaning asosiy tushunchalari.
3. Ichki energiya. Entalpiya. Ularning bir - biriga bog‘liqligi.
4. Termodinamikaning I qonuni va uning matematik ifodasi.
5. Termokimyo; chin va o‘rtacha issiqlik sig‘imi.
6. Issiqlik effekti va uning turlari.
7. Gess qonuni va undan chiqadigan xulosalar.
8. Kirxgoff qonuni.
9. Integral, differensial erish issiqliklari.
10. Endotermik va ekzotermik jarayonlar.

II. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI. ENTROPIYA

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

TERMODINAMIK JARAYONLAR

Termodinamikaning birinchi qonunga muvofiq turli *jarayonlarda energiyaning bir turi boshqa turga aylanishi energiyaning saqlanish qonuni chegarasida* ekvivalentlik qonuniga bo'ysungan holda sodir bo'ladi. Lekin birinchi qonundan foydalanib, ma'lum jarayonning ayni sharoitda sodir bo'lish-bo'lmasligini va bu jarayonning davom etish chegarasini oldindan aytib bo'lmaydi, balki unga asosan faqat jarayon sodir bo'lgan taqdirda, energiyaning qaysi turi va qanchasi boshqa tur energiyaga aylanishini ayta olamiz, xolos. Kimyo qoidalariga rioya qilib yozilgan barcha kimyoviy reaksiyalar amalda sodir bo'lavermaydi. *Misol uchun,* ma'lum sharoitda reaksiya **A+B=C+D** o'ngdan chapga yoki chapdan o'ngga boradimi? Bu savolga birinchi qonun javob bera olmaydi Masalan, $3H_2+N_2=2NH_3$ ekvimolekulyar nisbatda olingan bo'lsin. Reaksiya ikki tomonga borishi mumkin, bu termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. Agar reaksiya past bosimda va yuqori haroratda o'tkazilsa juda kam miqdorda NH_3 hosil bo'ladi, ya'ni reaksiyaning unumi juda kam bo'ladi.

Tabiatda shunday jarayonlar borki, ular bir tomonlama kechadi, termodinamikaning I qonuniga zid bo'lmasada, teskari tomonga bormaydi. *Masalan,* akkumulyatorga ulangan simni termostatdagi suyuqlikka tushirib, uni isitish mumkin, lekin bu jarayonning teskarisini amalga oshirish mumkin emas, ya'ni suyuqlikdan uni isitish uchun ketgan issiqlikni olib, akkumulyatorni zaryadlash mumkin emas. Biror balandlikdagi ma'lum potensialga ega bo'lgan toshni suvga (*yoki erga*) tushirib, uni isitish mumkin, lekin bunda suyuqlik olgan issiqligini olib toshni avvalgi balandligiga ko'tarish mumkin emas va hokazo. Nima uchun bir jarayonni borishi

mumkinu, boshqasi mumkin emas? Jarayonlarni atroflicha, to'liq o'rganishda termodinamikaning I qonuni yetarli emas. Bu esa, yangi qonunga murojaat qilish kerakligini taqozo qiladi. Mana shunday yangi qonun – **termodinamikaning ikkinchi qonunidir.**

Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi jarayonning yo'nalishi va borish chegarasini oldindan nazariy, ya'ni tajriba o'tkazmasdan aytib berishdan iboratdir.

Agar biror jarayonning tashqi belgilariga qarab, u qaysi jarayonga mansubligi aniqlansa, termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini oldindan aytish mumkin. Buni aniqlashda ***termodinamik funksiyalar*** deb atalgan kattaliklar – entropiya, Gel'mgol's funksiyasi, Gibbs funksiyasi, kimyoviy potensial qiymatlarining o'zgarishidan foydalaniladi. Bu funksiyalarning o'zgarishi kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini ko'rsatadi, ya'ni muvozanatning termodinamik shartlarini aniqlab beradi. Shunga ko'ra, termodinamikaning II qonuni asosan, yuqorida nomlari keltirilgan funksiyalarning turli jarayonlardagi o'zgarishini o'rganadi.

Tabiatda sodir bo'layotgan hamma jarayonlarni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan *(tabiiy)* va o'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlarga bo'lish mumkin. Kimyoviy termodinamikada *muvozanat holat, muvozanatsiz holat, qaytar va qaytmas jarayonlar* tushunchalari mavjud.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflamasdan sodir bo'ladigan jarayonlardir (m: issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tishi, gazlarning aralashib ketishi, suvning yuqoridan pastga oqishi va b.).

Masalan, turli bosimdagi gazlar o'z bosimini tenglashtirishga intiladi, ishqalanish jarayonlarida ish issiqlikka aylanadi, elektr yuqori potensialdan past potensial tomon o'tadi, idishlarga solingan suyuqlikning sirti tenglashadi, turli bosimdagi gazlar yuqori bosimdan past bosim tomon, ya'ni bosimlar tenglashish tomoniga boradi va hokazo. Bu xildagi jarayonlar ma'lum tezlik bilan

muvozanat tomon harakat qiladi. *Ular «o'z-o'zicha» boradigan yoki musbat jarayonlar deyiladi. Bu xil jarayonlarda sistema ish bajaradi, ya'ni energiya ajraladi.*

O'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflanganda sodir bo'ladigan jarayonlardir (m: gazlar aralashmasini ajratish, nasos orqali suvni pastdan tepaga tortib olish).

Tabiatda mavjud jarayonlar ma'lum tomonga yo'nalgan bo'lib, ularni «orqasiga» qaytarish uchun energiya sarflash kerak bo'ladi. Yuqoridagi jarayonlar teskari yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunday jarayonlar ko'p. Masalan, issiqlikni sovuq jismdan issiq jismga o'tkazib (*masalan, muzlatgichlarda*) issiqlikni ishga aylantirish mumkin. Bu xildagi jarayonlar energetika sanoatida keng qo'llaniladi. Lekin bu xildagi jarayonlar «o'z-o'zicha» bormaydi, ularning borishi uchun sistemaga tashqaridan qo'shimcha energiya berish, ya'ni energiya sarflash kerak bo'ladi. *Ular o'z-o'zicha bormaydigan yoki manfiy jarayonlar deyiladi.*

O'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning sodir bo'lishi uchun ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birgalikda olib borilishi kerak. *Masalan,* o'z-o'zicha bormaydigan issiqlikning ishga aylanish jarayoni o'z-o'zicha sodir bo'ladigan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi. Shunday qilib, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun *kompensatsiya zarur,* ya'ni ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birlashtirilishi, tashqaridan energiya sarf qilinishi kerak.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarda muvozanat yuzaga keladi. Sistemaning muvozanat holati deganda, vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holati tushuniladi.

Termodinamik qaytar jarayonlar:

Fizikaviy kimyo faniga ideal gaz, ideal eritma tushunchalari kiritilgan. Termodinamikada ham ***ideal jarayon*** tushunchasi ishlatiladi. Bu termodinamik qaytar jarayon **(TQJ)** deb ataladi.

Ideal holat tushunchasini qo'llash va ularning qonuniyatlarini o'rganish amaliy va nazariy ahamiyatga egadir. Nazariy ahamiyati

shundan iboratki, ideal holat real holat qonunlarini aniqlashga yordam beradi. *Masalan*, ideal gazlarning holat tenglamasi – ***Klapeyron-Mendeleev*** tenglamasi – **PV=nRT** asosida real gazlarning holat tenglamasi, ya'ni – **Van-der-Vaals** tenglamasi keltirib chiqarilgan. Amaliy ahamiyati – ba'zan, ma'lum sharoitda real holat ideal holatga yaqinlashadi (*masalan, siyraklashgan gazlar*), aniq hisoblash talab qilinmaganda esa real holatga ideal holatning oddiy qonunlarini qo'llash mumkin. Shunday qilib, **«ideal»** tushunchasining kiritilishi bir qancha afzalliklarga ega. **TQJ** ideal bo'lib, haqiqatda u tabiatda uchramaydigan jarayon, lekin unga ma'lum aniqlik bilan yondoshish mumkin.

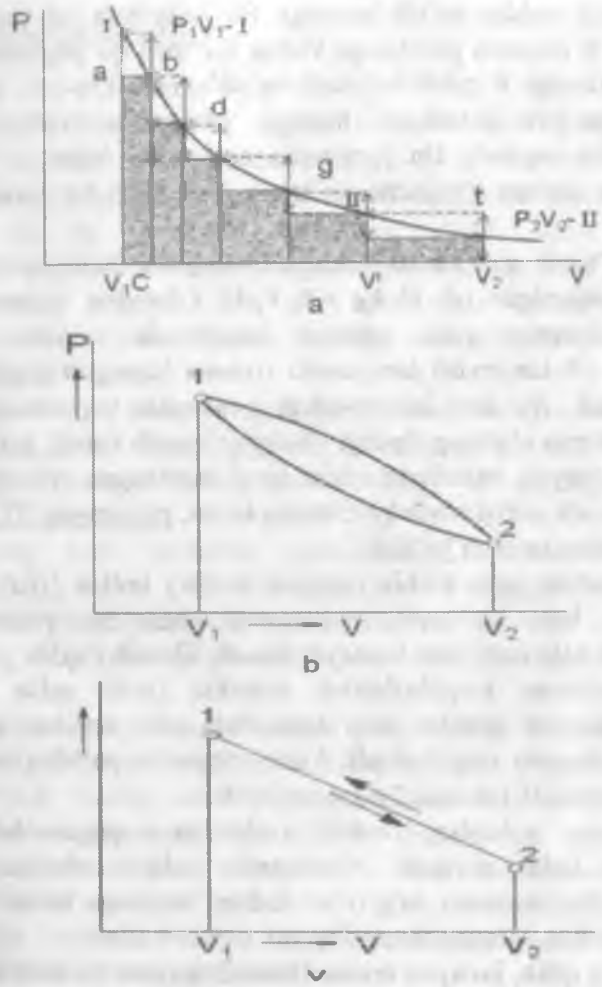
Agar jarayonni faqat to'g'ri tomonga emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bu vaqtda faqat sistemagina emas, balki atrofdagi muhit ham o'zining oldingi holatiga qaytsa, bunday jarayonga ***termodinamik qaytar jarayon*** deb ataladi.

Misol tariqasida, ideal gazning izotermik ravishda kengayib, so'ng siqilib oldingi holatiga qaytishini kuzataylik. Gaz porshenli idishda (*faraz qilaylik*) bo'lib, porshen ideal, ya'ni og'irligi yo'q va ishqalanishga uchramaydigan bo'lsin. Uning kengayishi va siqilishi II.1- rasmda grafik shaklida tasvirlangan. Egri chiziq gazning muvozanat holatiga mansub, yoki uzluksiz muvozanat holatlari birlashtirilgan, ya'ni muvozanatda ma'lum hajmga ma'lum bosim to'g'ri keladi (***Boyl-Mariott*** qonuni bo'yicha):

1. Sistemaning dastlabki holatida gazning hajmi V_1, bosim P_1 ga teng (**II.1,a-rasm**),

2. II holatida V_2, P_2 ga teng.

Gazni siqilish va kengayishini bir necha bosqichda olib boraylik. Porshen ustiga gaz bosimi bilan muvozanatda turgan kichik toshlar qo'yilgan bo'lsin. Agar bitta kichik tosh olinsa, gazni bosib turgan bosim birdaniga kamayadi; bu chog'da bosim (*faraz qilaylik*), ***a*** nuqtagacha kamaysin. so'ngra, gaz shu bosimda sekin kengayib, ***b*** nuqtaga xos hajmni egallaydi va yana muvozanat holatiga keladi. Bu vaqtda gazning tashqi bosimga qarshi bajargan ishi kataklangan - ***a, b, cV_1*** kvadrat yuzasiga teng bo'ladi



II.1-rasm. **Termodinamik qaytar va muvozanat jarayoni:**
a) qaytmas; b) qaytar; v) muvozanat jarayonlar

Porshen ustidagi toshchalarni shu yo'sinda birin-ketin olib, *II holatiga* kelaylik. Demak, gaz I holatdan II holatga o'tganda, uning bajargan ishi muvozanat chizig'i ostidagi kataklangan yuza – II ***a, b,*** V_2 V_1 ga teng bo'ladi.

Endi xuddi shu yo'sinda gazni siqaylik. Buning uchun porshen

ustiga kichik toshlar qo'yib boramiz. Bu jarayonda gaz ustidan ish bajariladi. II nuqtada porshenga kichik bir tosh qo'yilganda, uning bosimi birdaniga ***h*** gacha ortgach va so'ngra sekin-asta bu yangi bosimga to'g'ri keladigan hajmga yetguncha, ya'ni gaz ***g*** nuqtasigacha siqiladi. Bu jarayonda muhitning bajargan ishi ***hg*** chizig'idan absissa o'qigacha bo'lgan, ya'ni hgV_1V_2 yuzaga teng bo'ladi.

Shu yo'sinda gaz I-nchi holatgacha siqiladi. Sistema I holatga kelganda bajarilgan ish ***II hg a,b*** V_1V_2 1 kvadrat yuzasiga teng bo'ladi. *Shunday qilib, siqilish jarayonida sistema ustidan bajarilgan ish kengayish jarayonida sistema bajargan ishdan ko'ra ko'p bo'ladi.* Bu farq oq rangdagi kvadratlar yig'indisiga teng. Demak, sistema o'zining ilgarigi I holatiga qaytib keladi, lekin atrof-muhit qaytmaydi, bajarilgan ishlar farqi, sarflangan energiya farqi atrofida qoladi (*atrof soviydi).* Shunga ko'ra, bu jarayon ***TOJ*** emas, balki, qaytmas jarayon bo'ladi.

Agar toshlar juda kichik (*cheksiz kichik*) bo'lsa (*II.1,v-rasm*), pog'onalar ham kichrayib, *muvozanat chizig'iga* yaqinlashadi, bajarilgan ishlar farqi ham kamayib boradi. Shunday qilib, jarayonni qaytar jarayonga yaqinlashtirish mumkin (*juda sekin tezlikda boradi*). Jarayon qancha ko'p bosqichda olib borilsa, u qaytar jarayonga shuncha yaqinlashadi. Agar jarayon bir yo'ldan borib, shu yo'ldan qaytsa (*II.1,b-rasm*) u *qaytar bo'ladi.*

Muvozanat holatdan, cheksiz kichik farq qilgan holatga - ***kvazistatik holat*** *deyiladi.* Kvazistatik holatda cheksiz kichik o'zgarish shu jarayonni to'g'ri va teskari tomonga borishiga olib kelishi mumkin. Jarayon termodinamik qaytar bo'ladi.

Shunday qilib, jarayon termodinamik qaytar bo'lishi uchun:

a) jarayon bir yo'ldan borib, shu yo'ldan qaytishi;

b) jarayonning hamma bosqichi qaytar bo'lishi;

v) jarayonning hamma bosqichi muvozanat holatidan cheksiz kichik farq qilishi;

d) qarama-qarshi kuchlarning farqi cheksiz kichik bo'lishi kerak.

O'lchab bo'ladigan tezlikda boradigan jarayon – ***termodinamik qaytmas*** bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlarni termodinamik qaytar ravishda olib borish

usullari bilan tanishaylik.

$$H_2 + J_2 \Leftrightarrow 2HJ$$

Reaksiya muvozanatda turgan bo'lsin. Reaksiyani chapdan o'ngga olib borish uchun sistemaga H_2, J_2 (*yoki bittasini*)ni qo'shish yoki sistemadan HJ ni chetlatish kerak. O'ngdan chapga siljitish uchun esa bu jarayonni teskarisini qilish kerak. Jarayon termodinamik qaytar bo'lishi uchun qo'shiladigan yoki olinadigan moddalarning miqdori har gal muvozanat konsentratsiyadan (*muvozanat holat qaror topgan paytdagi konsentratsiyadan*) cheksiz kam farq qilishi kerak.

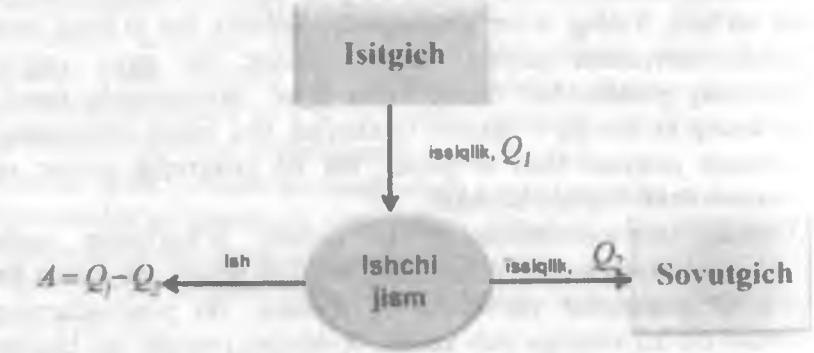
Muvozanat va nomuvozanat jarayonlar. Nomuvozanat jarayon sistemaning ichida boradi. Agarda, sistemaning holatini belgilovchi parametrlar harorat, bosim, konsentratsiya va umuman intensiv xossalar (*sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan xossalar)* sistemaning turli joylarida (*qismlarida)* turlicha bo'lsa, bu parametrlar, massa va energiyaning tenglashishiga intilib, muvozanat tomon harakat qiladi. Bu xil jarayon izolirlangan sistemada boradi. Bunga o'z-o'ziga boruvchi jarayonlar misol bo'la oladi.

Muvozanat jarayon sistema bilan tashqi ta'sir o'rtasida boradi va sistemaning holatini belgilovchi tashqi ta'sirlar o'zgargan vaqtda sodir bo'ladi. Tashqi ta'sir o'zgarganda, sistema shu ta'sirga mos ravishda muvozanat holatiga keladi, demak, har qaysi vaqtda sistemaning parametrlari tashqi ta'sir bilan muvozanatda turadi. Agar tashqi ta'sirning o'zgarishi to'xtatilsa, shu zahoti sistemadagi muvozanat jarayoni ham to'xtaydi. Bu xil jarayonlar *qaytar va qaytmas holatda* borishi mumkin.

Demak, termodinamikaning II qonuni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishini belgilab beradi. Bu qonun bir necha xil postulatlar yordamida ta'riflanadi. Bu postulatlarning hammasi bir xil natijaga olib keladi. Xohlagan postulatdan boshqa postulatlarni mantiqiy keltirib chiqarish mumkin. Amaliyotda ko'p amalga oshiriladigan energetik o'zgarishlarning bo'lishi, ya'ni *issiqlikning ishga aylanish jarayoni* **Klauzius postulati** asosida amalga oshadi. Klauzius postulatiga muvofiq - ***issiqlik issiq jismdan***

sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi. «o'z-o'zicha» so'zi teskari jarayonning qandaydir sharoitda, o'z-o'zicha bo'lmasa ham sodir bo'lishi mumkinligi ma'nosini beradi. Agar shu so'z bo'lmaganda edi, faqat shu jarayon sodir bo'ladi, teskari jarayon hech qachon sodir bo'lmaydi, degan ma'no chiqardi.

Issiqlik manbaining o'zida issiqlik ishga aylanmaydi. Buning uchun issiqlikni issiqlik manbaidan olib, ishga aylantiradigan *ishchi jism* bo'lishi kerak. *Masalan*, issiqlik gazga (*ishchi jism*) berilsa, u kengayib ish bajaradi. Davomli ish qilish uchun gazni uzluksiz kengaytirish kerak, lekin bu mumkin emas. Demak, gaz yana kengayib ish bajarishi uchun, u *siqilishi kerak*, ya'ni ishchi jism davriy ravishda kengayib-siqilib o'zgarishi kerak. Agar gaz biror haroratda kengaytirilsa va natijada ish bajarsa, u yana shu haroratda siqilishi, kengaytirilganda bajarilgan ishga teng ish sarflanishi kerak. *Demak, hech qanday foydali ish bajarilmaydi. Foydali ish bajarilishi uchun siqilishda bajarilgan ish gazning kengayib bajargan ishidan kam bo'lishi kerak.* Buning uchun siqilish jarayonini kengayishdagiga nisbatan pastroq haroratda olib borish kerak. Demak, ***ishchi jism sovutilishi kerak***, ya'ni issiqlik manbaining issiqligini ishga aylantirish uchun sovutgich ham bo'lishi shart. Bu jarayon **II.2-rasmda** sxema ravishda tasvirlangan



II.2-rasm. **Issiqlikning ishga aylanishi**

Bunday holda **Klauzius** postulatiga muvofiq, issiqlik manbadan o'z-o'zicha sovutgichga o'taveradi. Shunday qilib, issiqlik manbaidan olingan Q issiqlikning hammasi ishga aylanmaydi, uning

bir qismi issiq holida Q_2 – miqdorda sovutgichga beriladi va $A=Q_1-Q_2$ qismi esa ishga aylanadi. Issiqlikning ishga aylangan qismini Q ga nisbati $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ ***foydali ish koeffitsientidir***.

Bu jarayonda manbaning harorati pasayib sovutgichning harorati ko'tariladi va manbaning harorati sovutgichning haroratiga tenglashganda issiqlikning o'tishi va demak, ish bajarilish jarayoni to'xtaydi. Hamma issiqlikni olish uchun sovutgichni absolyut nolgacha sovutish kerak, lekin bu mumkin emas. Shunday qilib, *issiqlik manbaining hamma issiqlik zaxirasini olish mumkin emas hamda manbadan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin emas.* **Faqat isitgichdan issiqlik olib, siklik ravishda ishlaydigan, shuningdek, uni ekvivalent miqdorda to'la ishga aylantira oladigan mashina yaratish mumkin emas (*Kelvin-Tomson postulati).*** Issiqlik manbaidan issiqlik olish jarayonni istalgancha qaytarib, issiqlik manbaidan olingan hamma issiqlikni to'liq ishga aylantira oladigan dvigatel – *ikki jinsli abadiy dvigatel (Perpetuum mobil)* deyiladi (sovutgich bo'lmagandagina bunga erishish mumkin). Shunga ko'ra, ikki jinsli abadiy dvigatel sovutgichsiz ishlaydigan mashina bo'lishi mumkin. Ikkinchi qonunning yana boshqa postulatiga muvofiq, ikki jinsli abadiy dvigatel yaratish mumkin emas. ***Ish to'liq issiqlikka aylanadi, lekin issiqlik ishga to'liq aylanmaydi.*** Lekin bundan issiqlikni ishga aylantirish mumkin emas, degan xulosa chiqmaydi. Bu xildagi jarayon tabiatda va sanoatda keng tarqalgan.

Ish issiqlikka aylanganda, jarayon faqat birgina jismning, issiqlik qabul qiluvchi jism termodinamik holatining o'zgarishi bilangina chegaralanadi (*masalan, ishqalanish bilan isitilganda*). Aksincha, issiqlik ishga aylanganda, issiqlik manbaining sovushi bilan bir qatorda, albatta, yana bitta yoki bir qancha jismning termodinamik holati o'zgaradi. *Termodinamikada ishchi jismning yoki bu jarayonga jalb etilgan boshqa jismlarning termodinamik holatining o'zgarishi* ***kompensatsiya*** *deyiladi.* Shunga ko'ra, ikkinchi qonunning yana bir postulatiga muvofiq, *kompensatsiyasiz issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.*

Yuqoridagi misolda, gaz kengayib siqilishi jarayonida ish

bajarilganda gaz (*ishchi jismning*) holati jarayondan oldingi holatiga qaytadi, lekin qanday bo'lmasin boshqa. bir jismning holati o'zgaradi. Bu misolda o'zgaruvchan shunday boshqa jism – *sovutgichdir.* Xuddi shu yo'sinda II qonunning yana bir postulati - *agar murakkab jarayon bo'lsa, uning yagona natijasi issiqlikni ishga aylanishidan iborat bo'lgan jarayon bo'lishi mumkin emas.*

Atrof muhit havo, dengiz suvlari, yer bitmas-tuganmas issiqlik zaxirasiga ega. Agar shu issiqlik manbalaridan issiqlikni ishga aylantirilsa, birinchi jinsli abadiy dvigatel yasab bo'lmasa ham, o'shanday ahamiyatga ega bo'lar edi, chunki issiqlik manbalari tekinga tushmoqda. Bu jarayon termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. *Lekin mumkin emas, yuqorida bayon etilgan, toshni atrofdan issiqlik olib balandlikka ko'tarishi mumkin emasdek, bu manbalardan issiqlikni shunday olish mumkin emas, buning uchun sovutgich kerak bo'ladi, bunday sovutgich esa yo'q.*

Klauzius postulati quyidagicha ham ta'riflanadi: *Siklik ravishda ishlovchi uskunani issiqlikni sovutgichdan olish va uni isitgichga uzatish bilan ishlaydigan mashina qurish mumkin emas.* Ammo issiqlikni sovuq jismdan ham olish mumkin (*masalan, muzlatkich*). Lekin bu jarayon o'z-o'zicha bormaydi. Yuqori haroratli isitgich bilan T_2 haroratli sovutgich o'rtasida ikki xil mashina parallel ishlayotgan bo'lsin. Faraz qilaylik, ulardan birinchisi sovutgichdan Q_2 issiqlik olib, uni isitgichga uzatayotgan bo'lsin. Lekin bu ikkinchi qonunning asosiy postulatiga zid, bu jarayonning borishi uchun *kompensatsiya-energiya* kerak, birinchi mashina bu energiyani ikkinchi mashinaning bajargan ishidan oladi va ikkinchi mashinani bajargan ishi birinchi mashinaning bajargan ishidan kam bo'lmasligi shart. Ikkinchi issiqlik mashinasi esa isitgichdan **Q** issiqlik olib, uning bir qismini Q_2 sovutgichga berib, $Q_1-Q_2=\Delta Q$ hisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Yuzaki qaraganda, issiqlik sovutgichdan olinganga o'xshab ko'rinsa ham, lekin bu jarayonlar yig'indisida Q_1 issiqlik isitgichdan olinmoqda va Q_2 issiqlik sovutgichga berilayapti, shuning hisobiga esa ish bajarilmoqda.

Yuqorida bayon etilganlardan ko'rinib turibdiki, agar ish issiqlikka aylansa

$A \rightarrow Q$ bo'ladi, lekin issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirish

mumkin emas. Bu ikki yo'nalish bir xil qiymatga ega emas. Ya'ni A→Q jarayonini, Q→A jarayoniga nisbatan ustun *(zidliroq)* deyish mumkin. Demak, A→Q jarayon bilan bog'langan har qanday jarayon termodinamik qaytmas jarayondir, chunki qaytadan hamma issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.

ENTROPIYA. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNINING MATEMATIK IFODASI

Termodinamikaning II qonunini birinchi bo'lib 1824 yilda **S.Karno** ta'riflagan va Karno sikli nomi bilan mashhur. Shunga ko'ra, bu sikl amaliy hamda tarixiy ahamiyatga egadir. Karno siklida, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni o'z-o'zicha boruvchi jarayon bilan qo'shib birgalikda olib borish kerakligi yaqqol ko'rsatilgan. Shu bilan birga texnikada amaliy ahamiyatga ega bo'lgan foydali ish koeffitsienti **(η)** ning nimalarga bog'liqligi va uni oshirish usullari ko'rsatilgan.

Karno sikli T_1- issiqlik manbai va T_2- haroratli sovutgich rezervuaridan iborat. Ular juda katta hajmda bo'lib, isitgichdan issiqlik olinganda va sovutgichga issiklik berilganda, ularning harorati deyarli o'zgarmaydi. Hamma jarayonlar *kvazistatik muvozanat* holatidan cheksiz kichik farq qiladigan holatda bosqichlab olib boriladi. Bular esa hamma jarayonni termodinamik qaytar ravishda olib borishni ta'minlaydi. Karno sikli aylanma jarayon bo'lib, jarayondan so'ng sistema va tashqi muhit o'zining oldingi holatiga qaytadi. Ikki rezervuar o'rtasida *ishchi jism*-ideal gaz o'rnatilgan, gaz *kengaygan-siqilganda* porshen ideal holatda harakat qiladi. Karno sikli II.3-rasmda tasvirlangan.

Karno siklida ish bajarish siklik, ya'ni *aylanma jarayon* natijasida amalga oshiriladi. Bu sikl birin-ketin boradigan to'rtta qaytar jarayondan iborat:

a) gazning izotermik kengayishi - AB izotermasi;
b) gazning adiabatik kengayib, sovushi - BC adiabatasi;
v) gazning izotermik siqilishi - CD izotermasi;
d) gazning adiabatik siqilib, isishi - DA adiabatasi.

a) 1mol ideal gaz issiqlik manbaidan Q issiqlik olib, T_1 haroratda

bajarilganda gaz (*ishchi jismning*) holati jarayondan oldingi holatiga qaytadi, lekin qanday bo'lmasin boshqa. bir jismning holati o'zgaradi. Bu misolda o'zgaruvchan shunday boshqa jism – *sovutgichdir.* Xuddi shu yo'sinda II qonunning yana bir postulati - *agar murakkab jarayon bo'lsa, uning yagona natijasi issiqlikni ishga aylanishidan iborat bo'lgan jarayon bo'lishi mumkin emas.*

Atrof muhit havo, dengiz suvlari, yer bitmas-tuganmas issiqlik zaxirasiga ega. Agar shu issiqlik manbalaridan issiqlikni ishga aylantirilsa, birinchi jinsli abadiy dvigatel yasab bo'lmasa ham, o'shanday ahamiyatga ega bo'lar edi, chunki issiqlik manbalari tekinga tushmoqda. Bu jarayon termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. *Lekin mumkin emas, yuqorida bayon etilgan, toshni atrofdan issiqlik olib balandlikka ko'tarishi mumkin emasdek, bu manbalardan issiqlikni shunday olish mumkin emas, buning uchun sovutgich kerak bo'ladi, bunday sovutgich esa yo'q.*

Klauzius postulati quyidagicha ham ta'riflanadi: *Siklik ravishda ishlovchi uskunani issiqlikni sovutgichdan olish va uni isitgichga uzatish bilan ishlaydigan mashina qurish mumkin emas.* Ammo issiqlikni sovuq jismdan ham olish mumkin (*masalan, muzlatkich*). Lekin bu jarayon o'z-o'zicha bormaydi. Yuqori haroratli isitgich bilan T_2 haroratli sovutgich o'rtasida ikki xil mashina parallel ishlayotgan bo'lsin. Faraz qilaylik, ulardan birinchisi sovutgichdan Q_2 issiqlik olib, uni isitgichga uzatayotgan bo'lsin. Lekin bu ikkinchi qonunning asosiy postulatiga zid, bu jarayonning borishi uchun *kompensatsiya-energiya* kerak, birinchi mashina bu energiyani ikkinchi mashinaning bajargan ishidan oladi va ikkinchi mashinani bajargan ishi birinchi mashinaning bajargan ishidan kam bo'lmasligi shart. Ikkinchi issiqlik mashinasi esa isitgichdan **Q** issiqlik olib, uning bir qismini Q_2 sovutgichga berib, $Q_1-Q_2=\Delta Q$ hisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Yuzaki qaraganda, issiqlik sovutgichdan olinganga o'xshab ko'rinsa ham, lekin bu jarayonlar yig'indisida Q_1 issiqlik isitgichdan olinmoqda va Q_2 issiqlik sovutgichga berilayapti, shuning hisobiga esa ish bajarilmoqda.

Yuqorida bayon etilganlardan ko'rinib turibdiki, agar ish issiqlikka aylansa

$A \rightarrow Q$ bo'ladi, lekin issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirish

mumkin emas. Bu ikki yo'nalish bir xil qiymatga ega emas. Ya'ni A→Q jarayonini, Q→A jarayoniga nisbatan ustun (*zidliroq)* deyish mumkin. Demak, A→Q jarayon bilan bog'langan har qanday jarayon termodinamik qaytmas jarayondir, chunki qaytadan hamma issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.

ENTROPIYA. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNINING MATEMATIK IFODASI

Termodinamikaning II qonunini birinchi bo'lib 1824 yilda **S.Karno** ta'riflagan va Karno sikli nomi bilan mashhur. Shunga ko'ra, bu sikl amaliy hamda tarixiy ahamiyatga egadir. Karno siklida, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni o'z-o'zicha boruvchi jarayon bilan qo'shib birgalikda olib borish kerakligi yaqqol ko'rsatilgan. Shu bilan birga texnikada amaliy ahamiyatga ega bo'lgan foydali ish koeffitsienti **(η)** ning nimalarga bog'liqligi va uni oshirish usullari ko'rsatilgan.

Karno sikli T_1- issiqlik manbai va T_2- haroratli sovutgich rezervuaridan iborat. Ular juda katta hajmda bo'lib, isitgichdan issiqlik olinganda va sovutgichga issiklik berilganda, ularning harorati deyarli o'zgarmaydi. Hamma jarayonlar *kvazistatik muvozanat* holatidan cheksiz kichik farq qiladigan holatda bosqichlab olib boriladi. Bular esa hamma jarayonni termodinamik qaytar ravishda olib borishni ta'minlaydi. Karno sikli aylanma jarayon bo'lib, jarayondan so'ng sistema va tashqi muhit o'zining oldingi holatiga qaytadi. Ikki rezervuar o'rtasida *ishchi jism*-ideal gaz o'rnatilgan, gaz *kengaygan-siqilganda* porshen ideal holatda harakat qiladi. Karno sikli II.3-rasmda tasvirlangan.

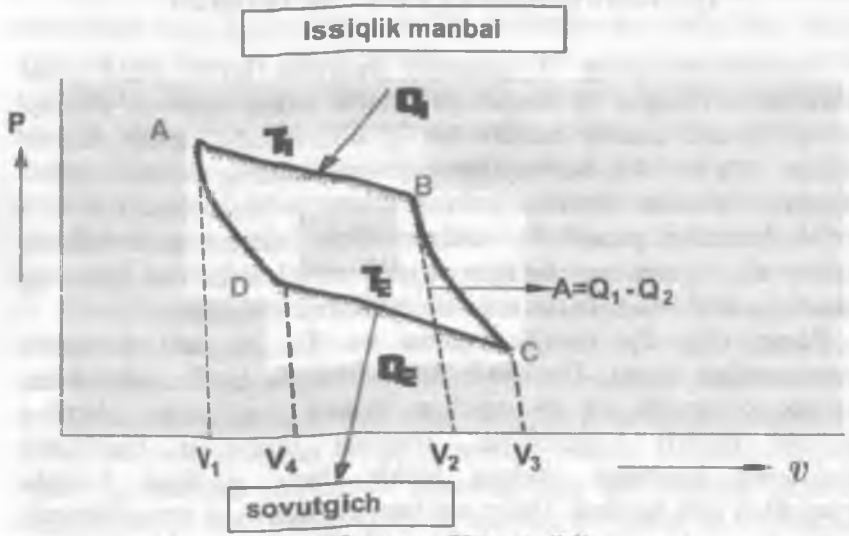
Karno siklida ish bajarish siklik, ya'ni *aylanma jarayon* natijasida amalga oshiriladi. Bu sikl birin-ketin boradigan to'rtta qaytar jarayondan iborat:

a) gazning izotermik kengayishi - AB izotermasi;
b) gazning adiabatik kengayib, sovushi - BC adiabatasi;
v) gazning izotermik siqilishi - CD izotermasi;
d) gazning adiabatik siqilib, isishi - DA adiabatasi.

a) 1mol ideal gaz issiqlik manbaidan Q issiqlik olib, T_1 haroratda

V_1 dan V_2 gacha AB izoterma bo'ylab qaytar tarzda kengaysin; bunda sistema bajargan ish A_1 bo'lsin, sistemaning bajargan ishi musbat (+), sistema ustidan bajarilgan ish manfiy (-) ishora bilan belgilanadi:

$$A_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(II.1)}$$



II.3 - rasm. **Karno sikli**

Bu ish miqdori **AB V_2V_1** kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

b) birinchi jarayon natijasida B nuqtaga kelgan gazni issiqlik manbaidan ajratib, adiabatik ravishda (ya'ni Q=Const) V_3 gacha kengaytiramiz. Bu kengayishda sistema issiqlik manbaidan ajratilganligi sababli, o'zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi:

$$A_2 = -dU = C_v(T_1 - T_2) \qquad \text{(II.2)}$$

bu ish miqdori **BC V_3, V_2** kvadrat yuzaga teng bo'ladi.

v) sistema T_2 da CD izotermasi bo'ylab V_3 dan V_4 gacha siqilganida, sistema ustidan bajarilgan ish quyidagiga teng bo'ladi:

$$-A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad \text{(II.3)}$$

ish miqdori **CD** V_4, V_3 kvadrat yuzaga teng.

g) siklning oxirida ideal gaz V_4 dan dastlabki hajmi V_1 gacha DA bo'ylab adiabatik siqilganida bajarilgan ish:

$$\Delta U = C_V(T_1 - T_2); \qquad -A_4 = \Delta U, \qquad \text{yani}$$

$$A_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2) \tag{II.4}$$

bu ish **AD** V_4, V_1 kvadrat yuzaga teng bo'ladi.

Agar Q_1 - issiqlikdan olingan va Q_2 - sovutgichga berilgan issiqlik bo'lsa, umumiy bajarilgan ish:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

Bunda A_2 bilan A_4 ning qiymati teng, lekin ishorasi qarama-qarshi bo'lganligidan

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3 = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} \tag{II.5}$$

BC va DC adiabatik jarayonlarga **Puasson formulasi** tadbiq etilsa:

BC jarayon uchun: $T_1V_2^{k-1} = T_2V_3^{k-1}$

DA jarayon uchun: $T_1V_1^{k-1} = T_2V_4^{k-1}$ bo'ladi, hamda ularni bir-biriga bo'lib,

k - 1 darajali ildizni olsak, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

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

bu ish **ABCD** kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

Bu tenglamaning o'ng tomonini Q_1 ga, chap tomonini unga teng bo'lgan $RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$ - ga bo'lsak:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ bo'ladi} \tag{II.6}$$

$Q_1 - Q_2$ ayirma isitgichdan olingan issiqlikning ishga aylangan qismini ifodalaydi, uning Q_1 ga nisbati *foydali ish koeffitsienti* **(FIK)** ga teng:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$ bo'ladi (II.7)

T_1 - isitgich harorati

T_2 - sovutgich harorati

Shunday qilib FIK isitgich va sovutgichning haroratlarining *farqiga bog'liq bo'lib, ishchi jism qanday materialdan (moddadan) tashkil topganligiga, ya'ni uning tabiatiga boqliq emas* **(Karno-Klauzius teoremasi).**

(II.7) formula 1850 yilda R.Klauzius taklif etgan ta'rifga mos keladi: **"Issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zicha o'tmaydi".**

V.Ostvald bu qonunni quyidagicha tarifladi: "Ikkinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas", yani isitgichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantiradigan (*ya'ni sovutgichga bermasdan*) mashina qurib bo'lmaydi.

Demak, termodinamikaning ikkinchi qonuni energiyaning istalgan shakli issiqlikka aylanishi (*o'tishi*) mumkinligini, lekin issiqlik energiyasi boshqa turdagi energiyaga to'liq o'tmasligini ta'kidlaydi.

Issiqlikning ishga aylanish imkoniyati (II.7) tenglama bilan chegaralangan bo'lib, η doimo birdan kichik bo'ladi va qaytar ravishda ishlovchi har qanday mashinaning foydali ish koeffitsienti (II.7) tenglamadan ko'p bo'lishi mumkin emas (**Karno qonuni**).

Demak, **FIK** ning qiymati har doim ($\eta < 1$) birdan kichik.

T_1= 400K	T_2= 100K bo'lsa	η= 0,75
T_1= 400K	T_2= 200K bo'lsa	η= 0,50
T_1= 400K	T_2= 300K bo'lsa	η= 0,25

Haroratlar farqi qancha kam bo'lsa, issiqlikning shuncha kam qismi ishga aylanadi. Ishga aylanmayotgan qismi esa ortib boradi. Ana shu *ishga aylanmayotgan energiyani* hisobga olish uchun 1865 yilda nemis olimi ***R.Klauzius*** **«entropiya»** tushunchasini kiritdi.

Bir xil harorat chegarasida (T_1 - T_2) qaytar va noqaytar ishlovchi mashinalar bo'lsa, noqaytar ishlovchi mashinaning FIK hamisha kam bo'ladi. Mashinaning ishlash jarayonida, qanday bo'lmasin

noqaytar jarayon borsa, (*masalan, ishqalanish natijasida ish issiqlikga aylansa*) u FIKning kamayishiga olib keladi. Jarayon qaytar jarayonga yaqinlashgan sari ko'p ish bajariladi. Shunday qilib, qaytar ravishda ishlovchi mashinaning FIK eng ko'p bo'ladi va *maksimum ish* bajariladi, bu ishga $A_{мак}$-*maksimum ish deyiladi*.

Yuqorida keltirilgan **(II.6)** tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1};\qquad \frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1}$$

yoki

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2};\qquad \frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}=0 \qquad \text{(II.8)}$$

Olingan yoki berilgan issiqlikning shu issiqlik manbai haroratiga nisbati **Q/T** ga *keltirilgan issiqlik*, deyiladi. Q_1 bilan Q_2 teng bo'lmasa ham, Q_1/T_1 va Q_2/T_2 ning o'zaro tengligi (II.8) tenglamadan ko'rinib turibdi. Shunday qilib, Q/T *yo'lga bogliq emas, ya'ni to'liq funksiyalardir.*

Agar **Karno sikli** bir qancha kichik sikllardan tashkil topgan deb faraz qilinsa, bunda birinchi siklning sovutgichi ikkinchi siklning issiqlik manbai bo'lib, bu manba olgan issiqlikning hammasini ikkinchi siklga bersa, ikkinchi siklning sovutgichi uchinchi siklning issiqlik manbai bo'ladi va hokazo, u holda (II.8) tenglamani quyidagi shaklda yozish mumkin bo'ladi:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1}-\frac{\delta Q_2}{T_2}+\frac{\delta Q_2}{T_2}-\frac{\delta Q_3}{T_3}+\ldots=0$$

yoki

$$\sum\frac{\delta Q}{T}=0 \qquad \text{(III.9)}$$

yoki

$$\oint\frac{\delta Q}{T}=0$$

$\oint$ - ishorasi yopiq kontur bo'yicha olingan integralni ifodalaydi.

Matematika nazariyasiga muvofiq, agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa, shunday bir funksiya borki, uning to'la differentsiali integral ostidagi ifodaga teng bo'ladi. Bu funksiya

S bilan belgilanadi. Bu funksiyani **Klauzius** *entropiya* deb atagan. **Entropiya**– grekcha **"o'zgarish"** degan ma'noni bildiradi. Entropiya jismda qancha *foydasiz energiya* borligini ko'rsatadi.

S ning to'la differentsiali

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ bo'ladi} \qquad \text{(II. 10)}$$

Entropiya qiymati ***J/kmol.grad*** $\left(\frac{kal}{mol \cdot grad}\right)$ bilan ifodalanadi.

Entropiya ham, xuddi sistemaning ichki energiyasi singari *sistemaning holat funksiyasi* (*to'liq funksiya*) bo'lib, uning o'zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq, jarayonning yo'liga bog'liq emas. Shunga ko'ra, sistema 1-holatdan 2-holatga o'tsa, entropiyaning o'zgarishi

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \qquad \text{(II. 11)}$$

bilan ifodalanadi. 1909-yilda grek matematigi *Karateodor* entropiyaning haqiqatda ham mavjudligini isbotladi va termodinamikaning II qonunini hech qanday farazsiz matematik usullar bilan ta'rifladi.

Entropiya moddaning miqdoriga bog'liq, demak, *ekstensiv miqdordir*. Entropiya additiv (*yig'indi*) miqdordir, ya'ni sistema entropiyasi uni tashkil etgan tarkibiy qismlar entropiyasi yig'indisiga teng; uning o'zgarishi esa ayrim bo'laklar entropiyasi o'zgarishi yig'indisiga teng; murakkab jarayon entropiyasining o'zgarishi jarayonni tashkil etuvchi ayrim jarayonlar entropiyalarining o'zgarishlari yig'indisiga teng.

Termodinamika II qonunning asosiy tenglamasi. Yuqorida bayon etilganidek, entropiyaning qiymati isitgichdan olingan (*yoki sovutgichga berilgan)* issiqlik miqdoriga va bu jarayon qaysi haroratda borganligiga bog'liq, ya'ni **S=φ (Q,T)**. Bu bog'lanish turli jarayonlar uchun turli ko'rinishda ifodalanadi. *Qaytar jarayonlarda* bu bog'lanish II.10 tenglama orqali ifodalanadi.

Qaytmas izotermik o'z-o'zicha boradigan jarayonlarda issiqlik manbaidan olingan issiqlikning qaytar jarayonga nisbatan kamroq qismi ishga aylanganligidan,

$A_{qaytar} > A_{qaytmas}$ edi, bundan

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{T_1}\right)_{qaytar} \geq \left(\frac{Q_1 - Q_2}{T_2}\right)_{qaytmas} \qquad \text{(II.12)}$$

$$\delta Q_{qaytar} \geq \delta Q_{qaytmas}$$

Demak (II. 12) va (II. 13) tenglamalardan har qanday ***qaytmas jarayon uchun*** $dS > \frac{dQ}{T}$ kelib chiqadi, (II.13)

yoki entropiyaning matematik ifodasini umumiy ko'rinishi

$$TdS \geq dQ \qquad \text{(II.14)}$$

bo'ladi. (II.10) va (II.13) tenglamalarni birlashtirib quyidagicha yozish mumkin:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \qquad \text{(II.15)}$$

dan $TdS \geq \delta Q$ bo'lsa

(II.16)

bunda tenglik ishorasi qaytar va tengsizlik ishorasi qaytmas, o'z-o'zicha boradigan jarayonlarga mansub. Bu (II.15) (II.16) tenglamalar ikkinchi qonunning asosiy tenglamasi bo'lib, uning matematik ifodasidir. Бу (II.16) tenglamaning qiymati termodinamikaning I qonunining asosiy tenglamalari (I.4 va I.5) ga qo'yilsa, *I va II qonunlarning umumlashgan tenglamasi* kelib chiqadi:

$$\boxed{TdS \geq dU + PdV} \qquad \text{(II. 17)}$$

II.17 tenglama termodinamikaning I va II qonunlarining umumlashgan tenglamasidir.

Umuman, **jarayonning bajargan ishi foydali ishdan va kengayishi mexanik ishdan iborat bo'lishi mumkin:**

$$\delta A = \delta A' + PdV$$

bu yerda: *A' -foydali ish, PdV - kengayishning mexanik ishi.* (II.17) tenglamadan:

$$\delta A \leq TdS - dU \qquad \text{(II.18)}$$

bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, bir xil isitgich va sovutgich

orasida qaytar va qaytmas ravishda ishlaydigan mashina ishlasa, qaytar ishlovchi mashina ko'p ish bajaradi va bu ish maksimum *ish-* A_{max} deyiladi. Shunga ko'ra, mashinaning FIK ni oshirish uchun, mumkin qadar qaytar tarzda ishlatishga intilish kerak. A qaytmas ishlovchi mashinaning bajargan ishi bo'lsa:

$$\alpha = \frac{A}{A_{max}} \leq 1 \qquad \text{(II.19)}$$

α-qaytarlik darajasi. α qancha katta bo'lsa, qaytarlik darajasi shuncha yuqori bo'ladi va α 1 ga yaqinlashadi.

JARAYONLARNING YO'NALISHI VA MUVOZANAT SHARTI

Izolirlangan sistemada jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini va qaysi sharoitda muvozanat qaror topishini *entropiyaning o'zgarishidan* bilish mumkin. Izolirlangan sistema atrofdan *energiya olmaydi va bermaydi*, ya'ni bu xil almashinish bo'lmaydi. Shunga ko'ra, izolirlangan sistemada **U=const**, **dU=0** va **V=const** bo'ladi.

(II.15) va (II.16) tenglamalar izolirlangan sistemaga nisbatan qo'llanilsa va bu sistemada Q=const ekanligi ko'zda tutilsa, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$dS \geq O_1; \qquad S_2 - S_1 \geq 0 \qquad \text{(II.20)}$$

Izolirlangan sistemaning entropiyasi o'zgarmaydi (*yoki ortadi*). Demak, qaytar jarayonlarda:

$$dS = 0 \quad \text{yoki} \quad \Delta S = 0 \qquad \text{(II.21)}$$

Demak, izolirlangan sistemada qaytar jarayon borganda entropiya o'zgarmaydi. Qaytmas jarayonlarda (II.20) tenglamaga muvofiq:

dS>0 ёки $\Delta S > 0$ bo'ladi **(II.22)**

O'z-o'zicha boradigan barcha jarayonlar qaytmas bo'lganligidan sistema entropiyasi ortadi. Buni quyidagicha ta'riflash mumkin: *izolirlangan sistemada jarayon ikki tomonga borishi mumkin bo'lsa, faqat sistemaning entropiyasi ortadi va o'z-o'zicha boradigan jarayonlar sodir bo'ladi, ya'ni sistema entropiyasini oshiradigan jarayonlargina o'z-o'zicha borishi mumkin. Agar entropiya*

kamaysa

($\Delta S < 0$) jarayon bormaydi.

Qaytmas jarayonda entropiyaning o'zgarishini kuzataylik: T_A va T_B haroratli ikki jism A, B berilgan bo'lsin. Faraz qilaylik, A dan B ga Q miqdorda issiqlik o'tsin. Ma'lumki, bu jarayon qaytmas jarayon, «1» ishora sistemaning boshlang'ich, «2» ishora sistemaning so'nggi holatini ifodalasin, A va B moddalarda entropiyaning o'zgarishi:

$$S_{A_2} - S_{A_1} = -\frac{Q}{T_A}; \qquad S_{B_2} - S_{B_1} = +\frac{Q}{T_B}$$

entropiyaning umumiy o'zgarishi - ΔS_T o'zgarishlar yig'indisiga teng:

$$\Delta S = (S_{A_2} - S_{A_1}) + (S_{B_2} - S_{B_1}) = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = \frac{Q(T_A - T_B)}{T_A \cdot T_B}$$

Shartimiz bo'yicha, $T_A > T_B$; *demak*, ΔS *noldan katta bo'ladi, ya'ni*:

$$\Delta S > 0; \quad (S_2 - S_1) > 0 \qquad \text{(II.23)}$$

Izolirlangan sistemada jarayon borishi bilan uning entropiyasi ham orta boradi, shu bilan bir qatorda u muvozanat holatiga yaqinlasha boradi. Entropiya maksimal qiymatga yetganda, muvozanat qaror topadi. Shunday qilib, izolirlangan sistemada boradigan jarayonlarda termodinamik muvozanat shartini quyidagicha yozish mumkin:

$$dS = 0; \quad d^2S < 0 \qquad \text{(II.24)}$$

Agar ish issiqlikka aylansa, II qonun bo'yicha, bu issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirib bo'lmaydi, natijada energiyaning ish bajarish xususiyati pasayadi, shu ma'noda energiya qadrsizlanadi. Ikkinchi tomondan, jarayon qaytmas bo'lganligidan bu vaqtda entropiya ortadi. *Shunday qilib, entropiyaning ortishi energiyaning qadrsizlanishi o'lchovi sifatida xizmat qiladi.*

Kimyoviy reaksiyalarning o'z-o'zidan sodir bo'lishi uchun ham $\Delta S > 0$ bo'lishi kerak.

Misollar:

$C_{(ko'mir)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ → **ΔS>0** jarayon o'z-o'zidan boradi

$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \Leftrightarrow 2NH_{3(g)}$ → **ΔS<0** jarayon o'z-o'zidan bormaydi

$H_{2(g)} + CI_{2(g)} = 2HCI_{(g)}$ → **ΔS=0** muvozanat holatda bo'ladi.

Oddiy moddalarning entropiyasi no'lga teng emas. Kimyoviy reaksiyalarda **ΔS** ning o'zgarishi standart sharoitda (T=298K, P=101,3 kPa) hosil bo'lgan mahsulotlarning entropiyalari yig'indisidan dastlabki moddalar entropiyalarining ayirmasiga teng bo'ladi. Masalan, **aA + bB=cC +dD** kimyoviy reaksiya uchun **ΔS°**

$$\Delta S^o = (dS_D^o + cS_C^o)_{mahs} - (aS_A^o + bS_B^o)_{dast\,modda}$$ ga tengdir.

(II.25)

bu yerda, **ΔS°** – 1mol A, B, C, D moddalarning *standart sharoitdagi* entropiyasi. **ΔS°** qiymatlari jadvallarda keltiriladi. O'lchov birligi **kJ/mol·K.**

Yuqoridagilarni e'tiborga olgan holda **S** ni turli termodinamik jarayonlarda o'zgarishini ko'rib chiqamiz.

!!! Entropiya izolirlangan sistemalarda jarayonning o'z-o'zidan sodir bo'lish mezoni hisoblanadi.

TERMODINAMIKANING III QONUNI

Ba'zi bir hisoblashlarda, masalan, muvozanat konstantasining qiymatini nazariy hisoblashda, termodinamik funksiyalarning (H, S, U, F, G) mutlaq qiymatini bilish kerak bo'ladi. Termodinamikaning I va II qonunlari faqat bu fuknsiyalarning ma'lum jarayonda o'zgarishini aniqlashga imkon beradi. I va II qonunlardan foydalanib termodinamik funksiyalarning mutlaq qiymatini hisoblab topish mumkin emas.

Termodinamikaning III qonuni yoki issiqlik teoremasi 1906 yil **Nernst** tomonidan ta'riflangan:

Absolyut nolda har qanday bir jinsli jismning entropiyasi nolga teng.

Bu qonun (*yoki uning postulati*)dan foydalanib termodinamik funksiyalarning absolyut qiymatlarini topish mumkin bo'ladi. Masalan, entalpiya (*H*) va entropiya (*S*) funksiyalarining absolyut

qiymatini quyidagicha tasavvur qilish mumkin

$$H=H_0-H_X \qquad S=S_0+S_X$$

H, S- absolyut qiymatlar,

H_0, S_0 - absolyut nol harorat(T=0)dagi qiymat,

H_X, S_X – ma'lum haroratdagi qiymat bilan absolyut noldagi qiymatning farqi. Bu tenglamalardan G teng bo'ladi.

$$G=(H_0+H_X)-T(S_0+S_X)$$

Shunday qilib, bu kattaliklarning absolyut qiymatini hisoblash uchun ularning T=0 dagi (*absolyut noldagi*) qiymatini bilish kerak.

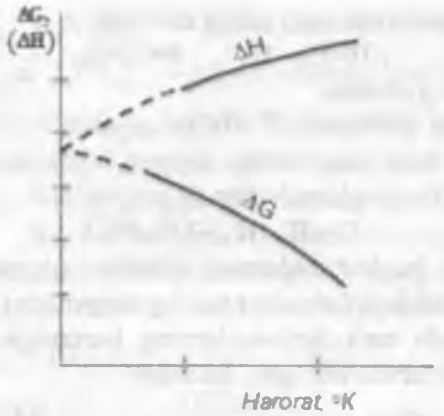
I va II qonunda turli funksiyalarning haroratga bog'liq holda o'zgarishi integral tarzda berilgan, masalan:

$$Q=\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_v dT\ ; \qquad \ln K=\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H}{RT^2}dT$$

$$S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}dT\ ; \quad U=\int_{T_1}^{T_2}C_v dT\ ; \qquad H=\int_{T_1}^{T_2}C_p dT$$

va hokazo. Funksiyalarning ma'lum haroratdagi qiymatini topish uchun ularning boshqa bir haroratdagi qiymatini bilish kerak. Bu esa noqulay bo'lib, har doim integrallarni yechishga imkon beravermaydi. Agar bu integrallarda integralning pastki chegarasi T=0 (*absolyut nol*) bo'lsa, integrallash konstantasi shu funksiyaning T=0 dagi qiymati bo'lib, u turg'un son bo'lar edi. Funksiyaning T=0 dagi qiymatini bilish yuqorida bayon etilgan noqulaylikdan qutqarar edi.

Plank postulati. Termodinamikaning III qonuni yoki 1906-yil Nernst tomonidan ta'riflangan issiqlik teoremasini ta'riflashda ***M.Plank*** ishlari katta ahamiyatga ega bo'ldi. Harorat nolga intilganda $T\rightarrow 0$ kondensirlangan sistemalarda issiqlik effekti bilan maksimal ishning haroratga bog'liqligi $\frac{dQ}{dT}=\frac{dA}{dT}=0$ tenglama bilan ifodalanadi, bundan **A=0** kelib chiqadi.



II.4-rasm. **ΔH va ΔG larni haroratga bog'liq holda o'zgarishi**

Bu ma'lumotlardan olingan natija va xulosalarni termodinamikaning I va II qonunidan keltirib chiqarib bo'lmaydi, shunga ko'ra ba'zan bu nazariya termodinamikaning III qonuni deb ham ataladi va uning yordamida termodinamik funksiyalarning absolyut qiymatini hisoblashga imkon yaratildi.

$Q = -\Delta H$ bilan A=-ΔG ni harorat bo'yicha o'zgarishini ***Gibbs — Gel'mgol's tenglamasi***

$$\frac{A}{T} = \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + C$$

va tajriba natijasi asosida, integral konstanta «C»ning qiymatiga qarab, ma'lum haroratda ΔG (yoki *A*) bir necha qiymatga ega bo'lishi mumkin. Demak, bu holda Gibbs-Gel'mgol's tenglamasini integrallash yagona aniq javobga olib kelmaydi.

Bu muammolar ***Nernst va Plank postulatlari*** yordamida yechiladi. Absolyut haroratga yaqin haroratda tajribalarni davom ettirish mumkin emas. Bu haroratlar chegarasida harorat o'zgarishi bilan ΔH, ΔG qanday qiymatlarga ega bo'lishi to'g'risida faqat faraz qilish mumkin. ***Nernst*** bu to'g'rida shunday degan: *harorat pasaygan sari* ΔH *va* ΔG *ning qiymatlari bir-biriga yaqinlashib*

boradi va absolyut nolda ular bir xil qiymatga ega bo'ladi. Absolyut nolda ΔH *va* ΔG *o'zgarish chiziqlari bitta urinmaga ega bo'ladi, bu urinma T o'qiga parallel bo'ladi* ***(Nernst postulati)*** (II.4-rasm).

Bu nazariyaning matematik ifodasi quyidagicha:

$$\lim\left[\frac{\partial\Delta H}{\partial\Delta T}\right]_{T\to 0} = \to \lim\left[\frac{\partial\Delta G}{\partial\Delta T}\right]_{T\to 0} \qquad \text{(II.26)}$$

$T \to O$ *absolyut nolga yaqinlashish ishorasidir.* dH=TdS+VdP tenglamaga muvofiq:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T}\right] = -S, \text{ demak } \left[\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right] = -\Delta S \qquad \text{(II.27)}$$

(II. 26) va (II. 27) tenglamalardan:

$$\left[\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right]_{T\to O} = -(\Delta S)_{T\to O} = 0 \qquad \text{(II.28)}$$

Bu (II.28) tenglama bo'yicha, *absolyut nolda kondensatlangan sistemalarda boradigan jarayonlarda entropiya o'zgarmaydi.*

Shularga asoslangan holda, yuqoridagi mulohazani davom ettirib, *Plank* **«Absolyut nolda kondensatlangan sistemada reaksiyaga kirishuvchi moddalarning entropiyasi nolga teng bo'ladi»** - deb aytgan.

$$\lim S_{T\to O} = 0 \qquad \text{(II.29)}$$

Bu holat aniqlashtirilib quyidagicha ta'riflanadi: «*Absolyut nol haroratda har qanday element yoki birikmaning to'g'ri tashkil topgan sof holdagi kristallining entropiyasi nolga teng, moddaning boshqa hamma holatlardagi entropiyasi esa noldan kattadir*» **(Plank postulati)**.

«Boshqa holatlar» - to'g'ri tashkil topmagan kristall shakl, shishasimon, suyuq, gaz holatdagi eritma va aralashmalardir. Bu holatlardagi moddalarning absolyut haroratdagi entropiyasi noldan katta bo'ladi.

Shunday qilib, T→ 0 da ΔG=ΔH bo'lib qoladi. Bu ikkala funksiya orasidagi farq harorat ortishi bilan ortadi. Boshqacha aytganda harorat ortishi bilan kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi shu

ikkita omilga – entalpiya o'zgarishi ishorasi va entropiya o'zgarishi qiymatiga bog'liq bo'lib qoladi.

ENTROPIYANING ABSOLYUT QIYMATI

1907 yilda A.Eynshteyn absolyut nolda qattiq moddalarning issiqlik sig'imi nolga teng bo'lishini aniqladi. Nernst teoremasiga asoslanib har xil haroratda *issiqlik sig'imlarini* o'lchab ***entropiyaning absolyut qiymatini*** aniqlash mumkin bo'ldi.

Qaytar jarayon uchun $dS = \frac{\delta Q}{T}$ tenglamadagi **δQ** ning o'rniga $C_p dT$ ni qo'ysak,

$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$ kelib chiqadi.

Uni 0dan T gacha integrallansa,

$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

$$S_1 - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

$$S_1 = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

S_0 – absolyut noldagi entropiya

S_1 – T haroratdagi entropiya

S_0=0 ra nisbatan aniqlangan entropiya absolyut entropiya deyiladi. U musbat qiymatga ega. Hisoblashlarda S^0_{298} standart entropiya qo'llaniladi.

Standart entropiya S^0_{298} standart bosim P=101,3·10^5 kPa ва 298K haroratdagi entropiya olinadi. 1mol o'zgarmas agregat holatdagi modda uchun entropiya

$$S_T = S^\circ_{298} + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$ yoki (II.30)

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \qquad \text{(II.31)}$$

formula bo'yicha hisoblanadi. Plank postulatidan foydalanib, moddalarning termodinamik funksiyalarini turli holat va turli haroratga bog'liq holda o'zgarishini, bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi yashirin issiqlik effekti (*suyuqlanish, bug'lanish, polimorf o'zgarish va hokazo issikliklari)* qiymatlarini bilish kerak bo'ladi. Agar modda T haroratda (*absolyut nolda*) kristall shaklda bo'lsa **S=0** bo'lganligidan, (II.31) tenglamadagi C_p - kristall shakldagi shu moddaning issiklik sig'imi. Agar modda T - haroratga kelishdan oldin boshqa kristall shaklga o'tgan bo'lsa:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + \frac{L_n}{T_n} + \int_{T_n}^T \frac{C'_p dT}{dT} \qquad \text{(II.32)}$$

Bu tenglamada, $\int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ – modda absolyut nol haroratda bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tish haroratigacha qizdirilganda $\frac{L_n}{T_n}$ o'tish harorati T_n izotermik ravishda, bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tganda L_n - molyar o'tish issiqligi; $\int_{T_n}^T \frac{C'_p}{T} dT$ esa T_n haroratda kristall holatdagi moddani T_n dan T haroratgacha qizdirilgandagi entropiya o'zgarishi.

Shuningdek, modda T haroratda gaz holatida bo'lsa, uning entropiyasi

$$S = \int_0^{T_n} \frac{Cp}{T} dT + \frac{L_n}{T_n} + \int_{T_n}^{T_c} \frac{C'p}{T} dT + \frac{L_c}{T} + \int_{T_c}^{T_6} \frac{C''_p}{T} dT + \frac{L_n}{T_n} + \int_T^{T_6} \frac{C'''_p}{T} dT$$

Bu tenglamada:

C_p , C'_p , C''_p , C''' to'g'ri va noto'g'ri tashkil topgan kristallning, suyuqlik va gazsimon moddalarning issiqlik sig'imi;

T_n, T_c, T_6, to'g'ri tashkil topgan kristallning noto'g'ri tashkil topgan kristallga (*2 shaklga*) o'tish, suyuqlanish va bug'lanish absolyut haroratlari.

Moddalarning har qanday holat va haroratdagi entropiyasining

absolyut qiymati ma'lum bo'lsa, termodinamikaning tegishli tenglamalaridan foydalanib F (erkin energiyasi) va G (yo'nalishini) qiymatlarini hisoblash mumkin.

Absolyut nol haroratga yetishish mumkin emasligi postulati:

Absolyut nol haroratda

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

va III qonunga muvofiq:

$$\lim(S)_{T\to 0} = \lim \int_{T_1}^{T} C_p dT = \lim \int_{T_1}^{T} C_v dT = 0$$

Bu tenglamalardan absolyut nol haroratda bir jinsli kondensatlangan moddaning issiqlik sig'imi C_v va C_P nolga teng:

$$\lim(C_v)_{T\to 0} = \lim(C_p)_{T\to 0} = 0$$

Xuddi shunday hajmning termik koeffitsienti $\alpha=0$, ya'ni

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

bosimning termik koeffitsienti P=0, ya'ni

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

bo'ladi.

Moddalarning bir agregat holatdan boshqa agregat holatga o'tishi yashirin issiqliklari ham $\lim(L)_{T\to 0} = 0$ va boshqa kattaliklari qiymati ham nolga teng.

Shunday qilib, absolyut nol haroratda hamma moddalar bir xil xossaga ega bo'ladilar, demak moddalar o'zlariga tegishli bo'lgan xossalarini yo'qotadilar. Moddani xossasiz tasavvur qilish mumkin emas.

Karno siklida sovutgichlarning harorati T=0 ga teng bo'lsa, isitgichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin bo'lar edi. Bu esa termodinamikaning II qonuniga ziddir.

Yuqorida bayon etilganlarga asoslangan holda termodinamikaning III qonunining postulati quyidagicha ta'riflanadi: *har qanday moddani absolyut nolgacha sovutish mumkin emas, ya'ni absolyut nol haroratga erishish mumkin emas.*

Amaliy mashg‘ulot
Mavzuga oid misollar

1. 1 kg brombenzol **429,8 K** haroratda qaynaganda uning bug‘ hosil qilish issiqligi **241,9·10³ J/mol** ga teng. **10 kg** brombenzol uchun entropiyaning o‘zgarishini hisoblang.

Berilgan:

T=429,8 K

$\Delta H_{bug'l.}$**=Q=241,9·10³ J/mol**

Topish kerak: **ΔS-?**

Yechish:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{bug'l}}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{241{,}9 \cdot 10^3}{429{,}8} = 563\,j/mol \cdot grad$$

10 kg brombenzol uchun esa **ΔS=5630 J/mol·grad.**

2. 15 g sirka kislotasining suyuqlanish haroratidan **40°C** gacha qizdirganda entropiya o‘zgarishini hisoblang. Sirka kislotasining erish harorati **16,6°C**, erish issiqligi **194 J/g**, 0-60°C oraliqdagi issiqlik sig‘imi **C=1,96+0,0039·t (J/g·grad).**

Yechish: Umumiy entropiya o‘zgarishi ΔS erish vaqtidagi entropiya o‘zgarishi va berilgan haroratgacha qizdirilgandagi o‘zgarishi yig‘indisiga teng:

$$\Delta S = \Delta S_{erish} + \Delta S_2$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \qquad T_{erish} = 16{,}6 + 273 = 289{,}6\ K$$

$$\Delta S_{erish} = \frac{194}{289{,}6} = 0{,}6699\,J/g \cdot grad$$

15 g CH_3COOH uchun ΔS_{erish}**=15·0,6699=10,05 J/g·grad.**

ΔS_2 ni topish uchun **40°C** dagi solishtirma issiqlik sig‘imini hisoblaymiz

$$C_p^{40} = 1{,}96 + 3{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 2{,}116\ J/g \cdot grad.$$

Izobar jarayon uchun ΔS_2 ni hisoblaymiz

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2{,}116 \cdot 15 \cdot 2{,}3 \lg \frac{273 + 40}{273 + 16{,}6} = 73{,}002 \lg 1{,}081$$

$=73,002 \cdot 0,0338 = 2,47$ J/g·grad.

$$\Delta S = \Delta S_{erish} + \Delta S_2 = 10,05 + 2,47 = 12,52 \quad \text{j/grad}$$

3. $Fe_2O_{3(q)}+3H_{2(g)}=2Fe_{(q)}+3H_2O_{(g)}$ reaksiya uchun standart sharoitda entropiya o'zgarishi $\Delta S°$ va izobar-izotermik potensial o'zgarishi $\Delta G°$ hisoblansin va reaksiyaning o'z-o'zicha ketish ehtimolligi aniqlansin.

Yechish: $\Delta S°$ va $\Delta G°$ larning qiymatini ***Gess qonuniga*** binoan hisoblaymiz.

$$\Delta S° = 2\Delta S°_{Fe} + 3\Delta S°_{H_2O} - \Delta S°_{Fe_2O_3} - 3\Delta S°_{H_2} = 2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 188,74 - 89,66 - 3 \cdot 130,6 = 138,76 \text{ J/mol·grad.}$$

$$\Delta G°_T = 2\Delta G°_{Fe} + 3\Delta G°_{H_2O} - \Delta G°_{Fe_2O_3} + 3\Delta G°_{H_2} = 2 \cdot 0 + 3(-228,8) - (-740,99) - 3 \cdot 0 = 54,59 \text{ kJ/mol}$$

S° va $\Delta G°$ qiymatlari jadvaldan olinadi. $\Delta G° > 0$ bo'lganligi uchun standart sharoitda (T=228K va P=101325 kPa) reaksiya o'z-o'zidan ketmaydi.

4. 16 kg kislorodni 273K dan 373K gacha qizdirishda ***entropiyani*** o'zgarishini hisoblang.

Yechish:

$$C_v = C_p - R = 29,36 - 8,31 = 21,05 \frac{J}{mol \cdot K}; \quad n = \frac{16 kg}{32 \cdot 10^{-3}} = 500 \, mol$$

$$1.\ \Delta S = n\int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = 500 \cdot 21,05 \ln\frac{373}{273} = 500 \cdot 21,05 \cdot 2,3 \cdot \lg 1,366 = 500 \cdot 21,05 \cdot 2,3 \cdot 0,1354 = 3277,69 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$2.\ \Delta S = n\int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = 500 \cdot \int_{273}^{373} 29,36 \frac{373}{273} = 500 \cdot 29,36 \cdot 2,3 \cdot \lg 1,366 = 33764 \cdot 0,1354 = 4571,6 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. $2NO_2=N_2O_4$ reaksiya uchun

a) standart izobar potensialning o'zgarishini;

b) 0°C dagi izobar potensialning o'zgarishini;

v) 100°C izobar potensialning o'zgarishini;

g) gazlar aralashmasi muvozanatda turishi mumkin bo'lgan haroratni aniqlang.

$\Delta H°$ va $\Delta S°$ qiymatlarini jadvaldan oling.

2. $12 \cdot 10^{-3}$ kg kislorod 290K dan 233K gacha sovimoqda, shu vaqtda uning bosimi $1 \cdot 10^5$ N/m^2 dan $6{,}06 \cdot 10^5$ N/m^2 gacha ko'tarilmoqda. Agar $C_p = 32{,}9 \cdot 10^3$ J/kmol·grad bo'lsa, entropiya qanday o'zgaradi?

3. $2 \cdot 10^{-3}$ m^3 argonni $19{,}6 \cdot 10^4$ N/m^2 bosim ostida $12 \cdot 10^{-3}$ m^3 hajmga kelguncha qizdirildi. Agar argonning boshlang'ich harorati 373K bo'lsa, entropiyaning o'zgarishi qanday?

4. $2 \cdot 10^{-3}$ kmol N_2 ning $22{,}5 \cdot 10^{-3}$ m^3 hajm va $2{,}02 \cdot 10^5$ N/m^2 bosimdan $45 \cdot 10^{-3}$ m^3 hajm va $1{,}01 \cdot 10^5$ N/m^2 bosimga o'tishdagi entropiyaning o'zgarishi topilsin. $C_p = 29{,}079 \cdot 10^3$ J/mol·grad.

5. Karnoning ideal mashinasi 250°C da bug' olib 40°C da bug' chiqaradi. Mashinaning foydali ish koeffitsiyentini hisoblang.

6. Normal bosimda 0 va 100°C oraliqda 1g suvning entropiya o'zgarishini aniqlang. Suvning issiqlik sig'imi doimiy bo'lib 4,19 J/g·grad. ga teng.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Berilgan massada (kg) da A modda o'zgarmas bosimda T_1 dan T_2 gacha qizdirilganda, yoki sovutilganda entropiyaning o'zgarishini hisoblang. (*Moddalarning suyuqlanish, qaynash va turli agregat holatlardagi issiqlik sig'imlarini va issiqlik effektlarining qiymatlari ma'lumotnomada keltirilgan).*

№	A modda	g kg	T_1,K	T_2,K
1	Br_2 (brom)	25	373	173
2	H_2O (suv)	45	421	223
3	Hg (simob)	40	193	673
4	CCl_4 (tetraxlorid)	80	323	373
5	CH_2O_2 (chumoli kislotasi)	10	393	273
6	$C_2HO_2Cl_3$ (III xlor sirka kislotasi)	15	160	350
7	CH_4O (metanol)	80	303	473
8	$C_2H_3ClO_2$ (xlor sirka kislotasi)	15	423	313
9	$C_2H_4O_2$ (sirka kislotasi)	8	423	223
10	C_2H_6O (etanol)	50	373	143
11	C_3H_6O (atseton)	10	173	373
12	$C_4H_{10}O$ (etil efiri)	50	143	323
13	C_5H_{12} (n-pentan)	35	323	133
14	C_6H_6 (benzol)	1	383	273
15	C_6H_{12} (siklogeksan)	100	373	273
16	C_6H_{14} (n-geksan)	10	173	373
17	C_7H_8 (toluol)	50	423	173
18	$C_6H_5NHCH_3$ (n-metilalinin)	40	423	303
19	$C_{10}H_8$ (naftalin)	25	328	523
20	$C_{10}H_8O$ (α-naftor)	75	579	323
21	C_8H_{10} (o-ksilol)	60	423	223
22	C (uglerod)	20	173	373
23	S (oltingugurt)	42	328	523
24	N (azot)	17	193	673
25	CH_4 (metan)	48	143	323
26	C_3H_8O (propanol)	62	373	143
27	Benzin	50	173	373

O‘z-o‘zini nazorat qilish uchun savollar

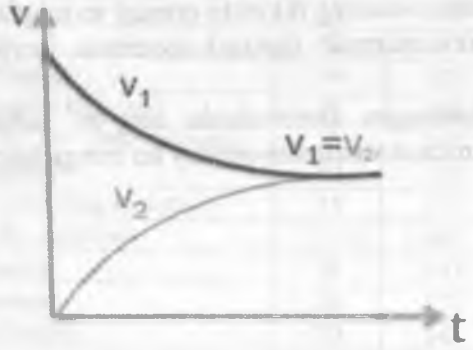
1. Termodinamik jarayonlar. Qaytar va qaytmas jarayonlar. Jarayonlarning qaytar bo‘lish shartlari.
2. Termodinamika 2-qonunining ta’riflari. Karno siklini tushuntiring.
3. Izotermik jarayonlarda (*bug‘lanish, kristallanish*) entropiyaning o‘zgarishi nimaga teng?
4. Entropiya. Entropiya – izolirlangan sistemalarda jarayonlarni o‘z-o‘zidan borish – bormasligi, yo‘nalishini va muvozanatini belgilovchi mezon ekanligini izohlang.
5. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va tenglamasi.
6. Izobarik-izotermik, izoxorik-izotermik jarayonlarga misollar keltiring.
7. Izolirlanmagan sistemalarda turg‘un haroratda boradigan jarayonlarda mezon vazifasini qanday ko‘rsatgichlar bajaradi?

III. KIMYOVIY MUVOZANAT

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

MUVOZANAT KONSTANTASI

Hamma kimyoviy reaksiyalar bir vaqtning o'zida ikki qarama-qarshi yo'nalishda sodir bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan to'g'ri reaksiyaning tezligi kamayib, teskari reaksiyaning tezligi ortib boradi. Ikkala tezlik tenglashganda **kimyoviy muvozanat** yuzaga keladi.



III.1-rasm. **To'g'ri va teskari reaksiya tezligining vaqt birligi ichida o'zgarishi**

υ_1 – to'g'ri reaksiya tezligi υ_2 – teskari reaksiya tezligi

Kimyoviy muvozanat bitta fazada vujudga kelsa **gomogen muvozanat** deyiladi. Misollar:

gaz fazasida $\begin{cases} H_{2(g)} + J_{2(g)} \leftrightarrow 2HJ_{(g)} \\ N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)} \end{cases}$ (HJ, J_2 ham 356°Cda bug' holatda bo'ladi)

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \Leftrightarrow 2HCl_{(g)}$$

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \Leftrightarrow 2NO_{2(g)}$$

Etilatsetatning hosil bo'lish reaksiyasi suyuq fazadagi muvozanatga misol bo'ladi:

suyuq fazada
$$\begin{cases} CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+ \\ CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O \end{cases}$$

$$HCl_{aq} + NaOH_{aq} \Leftrightarrow NaCl_{aq} + H_2O$$

Bir necha fazalarda yuzaga keladigan muvozanat **geterogen muvozanat** hisoblanadi.

$\mathbf{CaCO_{3(q)} \leftrightarrow CaO_{(q)} + CO_{2(g)}}$ (agar reaksiya yopiq idishda ketayotgan bo'lsa, reaksiya chapga siljishi mumkin.) Geterogen sistemalarda reaksiya tezligi qattiq moddaning konsentratsiyasiga bog'liq emas, chunki reaksiya uning sirtida ketadi. Geterogen tuzumlar uchun

$\underset{qattiq}{FeO} + \underset{gaz}{CO} \Leftrightarrow \underset{qattiq}{Fe} + \underset{gaz}{CO_2}$ reaksiya ham o'rinli bo'ladi.

Biz gomogen tizimda boradigan reaksiyalarnigina ko'rib chiqamiz.

Gomogen reaksiyalarning tezligi massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi. Massalar ta'siri qonunini 1867 yilda Guldberg va Vaagelar aniqlashgan. Bu qonunga binoan:

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsional.

Ba'zi reaksiyalar faqat bir tomonga boradi va dastlabki olingan moddalarning hammasi mahsulotga aylanadi. Ba'zan, bir vaqtning o'zida jarayon ikki tomonga – ***to'g'ri va teskari*** tomonga boradi. Bunday jarayonlar *qaytar jarayon* (reaksiyalar) deyiladi. Bu xil jarayonda dastlabki olingan moddalarning qanchasi mahsulotga aylanganini; ya'ni jarayonning chiqimini **muvozanat konstanta** deb atalgan kattalik **(K)** ko'rsatadi.

Quyidagi qaytar jarayon yuz bermoqda deb faraz qilaylik:

$$aA + вB \underset{V_2}{\overset{V_1}{\Leftrightarrow}} cC + dD$$

Massalar ta'siri qonuniga muvofiq to'g'ri jarayon uchun kuzatilgan tezlik

$$V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^в \qquad \textbf{(III.1)}$$

teskari jarayon uchun

$$V_2 = k_2 C_C^c \cdot C_D^d \qquad \textbf{(III.2)}$$ teng.

a, v, c, d – stexiometrik koeffitsiyentlar;

$\mathbf{k_1}$ va $\mathbf{k_2}$ – to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari.

$\mathbf{k_1}$ va $\mathbf{k_2}$ larning **fizik ma'nosini** bilish uchun konsentratsiyalarni **1mol/l** ga teng deb olamiz:

$C_A = 1, \quad C_B = 1, \quad C_C = 1, \quad C_D = 1$ u holda:

$\mathbf{V_1=K_1}$; $\mathbf{V_2=K_2}$. Demak, tezlik konstantasi moddalar konsentratsiyasi birga teng bo'lgandagi reaksiya tezligidir.

Vaqt o'tishi bilan dastlabki moddalar (**A** va **B**) konsentratsiyasi kamayib, ya'ni V_1 – kamayib boradi, hosil bo'layotgan moddalar (**C** va **D**) konsentratsiyasi ortib boradi, demak V_2 _ oshib boradi. Ma'lum vaqtdan so'ng ularning tezligi tenglashadi ($V_1 = V_2$) hamda muvozanat qaror topadi. Muvozanat qaror topgandan so'ng moddlarning konsentratsiyasi o'zgarmaydi. Bu konsentratsiya ***muvozanat konsentratsiya*** deyiladi. Demak, muvozanat qaror topganda $\mathbf{V_1=V_2}$ bo'ladi.

Undan $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^в}$ deb yozish mumkin.

$\mathbf{C_A}$, $\mathbf{C_B}$, $\mathbf{C_C}$, $\mathbf{C_D}$ – muvozanat konsentratsiyalari; bunda har bir konsentratsiya darajasiga reaksiyada qatnashuvchi moddalarning *mol* miqdori qo'yiladi.

$\mathbf{k_1}$ va $\mathbf{k_2}$ ning qiymati o'zgarmas haroratda doimiy bo'lib, nisbati ham o'zgarmas bo'ladi va **muvozanat konstantasi deyiladi.**

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \qquad \textbf{(III.3)}$$

K_C – muvozanat konstantasining konsentratsiyalar bilan ifodalangan qiymati.

K_C ning qiymati har bir reaksiya uchun o'ziga xos bo'ladi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, haroratga bog'liq bo'lib, konsentratsiyaga bog'liq emas.

Gazlarda parsial bosim bilan ishlash qulay. Agar (III.3) tenglama parsial bosimlar orqali ifodalansa:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \qquad \textbf{(III.7)}$$

K_P – parsial bosimlar bilan ifodalangan muvozanat konstantasi.

P_A, P_B, P_C, P_D – muvozanat bosimlari.

K_C va K_P orasidagi munosabat **Mendeleyev-Klapeyron tenglamasidan** foydalanib topiladi:

PV=nRT

$$P = \frac{nRT}{V} \quad bundan \quad \frac{n}{V} = C \quad bo`lg ani\ uchun$$

P = CRT ligini hisobga olsak va (konkret A modda uchun P_A = **[A]·RT)** har bir komponent uchun portsial bosim qiymatini qo'yib chiqilsa:

$$K_P = \frac{C_C^c (RT)^c \cdot C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

(III.8)

Demak, K_P va K_C orasidagi bog'lanish

$$K_P = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \qquad \textbf{(III.9)}$$

An – mahsulotlarning stexiometrik koeffisientlarining yig'indisidan dastlabki moddalarning stexiometrik koeffisientlarining ayirmasidir, yani:

$$(c+d) - (a+b) = \Delta n$$

K_C va K_P – ifodasi faqat ideal gaz (*ideal eritma*) sistemalariga tegishlidir.

Real sistemalarda (*real gaz va eritmalar uchun*) moddaning kontsentratsiyasi (C) yoki bosim (P) ning o'rniga termodinamik ***aktivlik*** (a) yoki ***fugitivlik*** (f) qiymatlaridan foylaniladi:

$$a = \gamma C \qquad \textbf{(III.10)}$$

bunda:

γ - termodinamik aktivlik koeffitsienti.

Kuchli suyultirilgan eritmalar va ideal eritmalarda $a=c$, $\gamma = 1$ *ga teng bo'ladi. Shunga ko'ra, real sistemalar uchun muvozanat konstantasi ifodasi quyidagicha bo'ladi*:

$$K_a = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b}; \qquad K_p = \frac{f_D^d f_G^g}{f_A^a f_B^b} \qquad \textbf{(III.11)}$$

Yuqorida aytganimizdek, **K** – qiymati qanchalik katta bo'lsa, dastlabki moddalarning shunchalik ko'p qismi reaksiyaga kirishgan va demak shunchalik ko'p mahsulot hosil bo'lgan bo'ladi.

K_c va K_p bog'liqligi tenglamasi orqali K_C ma'lum bo'lsa, K_P ni topish mumkin. Aksincha, K_P qiymatiga qarab K_C ni ham hisoblash mumkin.

Aniq misol:

1)

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \text{ demak,}$$

1v + 3v 2v

bundan

$$K_p = K_c(RT)^{2-4} = K_c(RT)^{-2} \quad \textbf{yoki}$$

$$K_p = \frac{K_c}{(RT)^2} \quad \text{kelib chiqadi.}$$

2) Agarda **c+d=a+b** qiymatlari teng bo'lib qolsa, unda

$K_p = K_c(RT)^0$ bo'ladi, ya'ni $K_p = K_c$

misol:

$$J_2 + H_2 \leftrightarrow 2HJ$$

$$2 - (1 + 1) = 0$$

$$K_P = K_C$$

Agar reaksiya davomida molekulalarning soni o'zgarmas, ya'ni $\Delta H=0$ bo'lsa, $K_p = K_c$ bo'ladi.

Geterogen reaksiyalarda kimyoviy muvozanat ifodasiga faqat gaz moddalarining parsial bosimlari kiradi:

$CaCO_{3(q)} \leftrightarrow CaO_{(q)} + CO_{2(g)}$ reaksiya uchun

$$K_p = P_{CO_2}$$

chunki, qattiq va suyuq holdagi moddalarning bosimi va konsentratsiyasi 1ga teng deb olinadi.

Yoki:

$$FeO_{(q)} + CO_{(g)} \Leftrightarrow Fe_{(q)} + CO_{2(g)}$$

$$K_p = \frac{P_{Fe} \cdot P_{CO_2}}{P_{FeO} \cdot P_{CO}} \quad bundan \quad K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad \text{chunki } P_{FeO}, P_{Fe} = const$$

Tajriba qismi:

2 - LABORATORIYA ISHI
GOMOGEN REAKSIYALARNING MUVOZANAT KONSTANTASINI ANIQLASH

Ishni bajarishdan maqsad: eritmalarda boradigan qaytar reaksiyalarning muvozanat konstantasi qiymatini aniqlashdan iborat.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *kolba, termostat, muz, sekundomer, $Na_2S_2O_3$, 0,03 mol $FeCl_3$, 0,03m KJ eritmalari, kraxmal eritmasi, byuretka, shtativ, distillangan suv.*

Bunday amaliy ishdan asosiy maqsad, eritmalarda boradigan qaytar reaksiyalarning muvozanat konstanta qiymatini aniqlashdan iborat. Laboratoriya ishi uchun quyidagi reaksiyani olamiz:

$$2FeCl_3 + 2KJ \Leftrightarrow 2FeCl_2 + J_2 + 2KCl$$

Bu jarayonning ionli reaksiya tenglamasi:

$$2Fe^{3+} + 6Cl^- + 2K^+ + 2J^- \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + 4Cl^- + J_2 + 2K^+ + 2Cl^-$$

Demak, ionli reaksiya: $2Fe^{3+} + 2J^- \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + J_2$

va $$K_C = \frac{C^2_{Fe^{3+}} \cdot C_{J_2}}{C^2_{Fe^{3+}} \cdot C^2_{J^-}}$$

K_C – qiymatini hisoblash uchun muvozanat konsentratsiyalarini aniqlash kerak. Buning uchun reaksiya muvozanat qaror topguncha, ya'ni kontsentratsiyalar o'zgarmay qolguncha davom ettiriladi. Shu paytda J_2 ning kontsentratsiyasi aniqladi. Reaksiya boshlanishida mahsulotlar bo'lmagan, demak mahsulotlar uchun bu paytda (*muvozanat qaror topgan vaqtda*) aniqlangan konsentratsiya muvozanat konsentratsiya bo'ladi. Lekin, dastlabki moddalarning muvozanat konsentratsiyalari, ularning boshlang'ich konsentratsiyasidan reaksiyaga kirishgan qismini olib tashlagan farqiga teng bo'ladi.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: Ikkita quritilgan bo'sh kolba olib bittasiga **0,03 m $FeCl_3$**, ikkinchisiga **0,03m KJ** eritmalaridan berilgan hajmda quyiladi. Bu idishlar ma'lum haroratga moslangan termostatdagi suvga tushiriladi.

Bu vaqtda 4 ta 100ml titrlash kolbasini olib, uning har biriga 10ml dan distillangan suv solib, muz ustiga qo'yib qo'yiladi.

15 minut o'tgandan so'ng **$FeCl_3$** va **KJ** eritmalarini bir-biriga aralashtirib, qo'yilgan vaqtni belgilab olamiz (*chunki bu paytda reaksiya boshlangan hisoblanadi)*. So'ngra, 15 daqiqa o'tgandan keyin aralashmadan 15ml olib, muz ustida turgan 1ta titrlash kolbasidagi distillangan suvga qo'shiladi va yod konsentratsiyasini aniqlash uchun 2-3 tomchi kraxmal eritmasidan solib(*bu paytda eritma ko'k rangga kiradi*), uni 0,01n $Na_2S_2O_3$ bilan eritma ko'k rangdan rangsiz holatga kelguncha titrlanadi. Titrlash uchun sarf bo'lgan titrantning miqdori byuretkadan yozib boriladi. Xatolikka yo'l qo'ymaslik uchun analizga olingan aralashma va suv sovuq muzda ushlab turiladi.

30 daqiqa o'tgandan so'ng, aralashmadan yana 15ml olib, yuqoridagi jarayon qaytariladi. Bunday aniqlash usuli **45** va **60** daqiqadan so'ng ham qaytariladi. Oxirgi ikki titrlangan natija bir xil qiymatni ko'rsatguncha ish davom ettiriladi, ***bu esa jarayonda muvozanat qaror topganini ko'rsatadi.*** Olingan natijalar jadvalga yozib boriladi:

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

τ, minutda	V, ($Na_2S_2O_3$)
0	
15	
30	
45	

Tajribada olingan natijalarni hisoblash yo'llari: muvozanat konstantasi tajribada o'tkazilgan jarayon uchun quyidagicha bo'ladi.

$$K_c = \frac{C^2_{Fe^{3+}} \cdot C_{J2}}{C^2_{Fe^{2+}} \cdot C^2_{J^-}}$$

Bundan muvozanat vaqtidagi J_2 (erkin holdagi yodni) konsentratsiyasi

$C_{J_2} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V_1}{V_2}$ dan topiladi.

$C_{Na_2S_2O_3}$ - giposulfit eritmasining molyarligi.

V_1 – muvozanat qaror topgan vaqtdagi yodni titrlash uchun sarf bo'lgan giposulfitning hajmi, ***ml;***

V_2 – aniqlash uchun olingan reaksion aralashmaning hajmi, ***ml;***

Jarayon tenglamasidan Fe^{2+} yod konsentratsiyasi orqali topiladi, chunki 1 mol yodga **2 mol** ion Fe^{2+} to'g'ri keladi:

$$Fe^{2+} = 2C_{J_2}$$

Uch valentli temir ioni konsentratsiyasi esa jarayon tenglamasiga ko'ra quyidagicha aniqlanadi:

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}} \quad yoki \quad C_{Fe^{3+}} = C^o{}_{FeCl_3} - 2C_{J_2}$$

$C^o{}_{FeCl_3}$ reaksiya boshlanishidagi $FeCl_3$ ning dastlabki konsentratsiyasi va uni boshlang'ich qiymatlardan quyidagicha topiladi:

$$C_{FeCl_3} = C^0_{FeCl_3} \cdot \frac{a}{a+b}$$

bunda «*a*» va «*b*» - $FeCl_3$ va KJ eritmalaridan jarayon uchun olingan miqdor (*ml*).

$C^0_{FeCl_3}$ esa $FeCl_3$ eritmasining boshlang'ich konsentratsiyasi **(mol/l).** Eritmadagi C_J^- – ionining konsentratsiyasi esa quyidagicha topiladi.

$$C_J = C_{KJ} - C_{J_2}, \qquad C_{KJ} = C^0_{KJ} \cdot \frac{b}{a+b}$$

bunda, C^0_{KJ} esa KJ eritmasining boshlang'ich konsentratsiyasi, mol/l. Hisoblab topilgan qiymatlar yuqoridagi muvozanat konstantasi formulasini hisoblash tenglamasiga qo'yib K_C qiymati topiladi va olingan natijalarni nazariy yo'l bilan hisoblangan qiymatlar bilan solishtiriladi.

Amaliy mashg'ulot

Mavzuga oid misollar

1. 444°C haroratda $N_2 + J_2 = 2NJ$ reaksiya uchun muvozanat konstantasi $K_p = K_c = 50$. Moddalarning quyida berilgan boshlang'ich konsentratsiyalari asosida shu haroratda reaksiyaning yo'nalishi topilsin:

$$H_2 + J_2 \Leftrightarrow 2HJ$$

T=444°C

T=717K

$$K = \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]}$$

Boshlang'ich konsentratsiyalar:

a) $[H_2]=2$ mol/l, $[J_2]=5$ mol/l, $[HJ]=10$ mol/l

b) $[H_2]=1{,}5$ mol/l, $[J_2]=0{,}25$ mol/l, $[HJ]=5$ mol/l

v) $[H_2]=1$ mol/l, $[J_2]=2$ mol/l, $[HJ]=10$ mol/l

$$a)\ A_{max} = -\Delta F = RT\ln K_c - RT\Sigma\ln C = 8{,}31\cdot 717\left(\ln 50 - \ln\frac{10^2}{2\times 5}\right) = 8{,}31\cdot 717\cdot 2{,}303\lg\frac{50}{10} = 9{,}536kJ$$

$A_{max} = 9{,}536kJ > 0$ bo'lsa, reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi.

$$b)\ A_{max} = -\Delta G = RT\ln K_c - RT\Sigma\ln C = 8{,}31\cdot 717\ 2{,}303\left(\lg 50 - \lg\frac{5^2}{1{,}5\cdot 0{,}25}\right) = -1711{,}256J = -1{,}71kJ$$

$A_{max} = -1{,}71kJ < 0$ bo'lsa, reaksiya teskari yo'nalishda ketadi.

$$d)\ A_{max} = 8{,}31\cdot 717\cdot 2{,}303\left(\lg 50 - \lg\frac{10^2}{1\cdot 2}\right) = 0;$$ reaksiya

muvozanat holatida bo'ladi.

Shunday qilib, izotermik tenglama, reaksiyani kerakli yo'nalishda, xohlagan darajada olib borish uchun sharoit qanday bo'lishi va moddalar qaysi nisbatda olinishini aniqlashga imkon beradi. Buning katta amaliy ahamiyati bor.

2. $2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$ reaksiyaning 1973K dagi umumiy bosimi $1{,}0133\cdot 10^5$ Pa. Reaksion aralashmaning muvozanat vaqtidagi hajmiy tarkibi 86,71% CO_2, 8,86% CO va 4,43% O_2. Reaksiyaning K_C va K_P larini hisoblang.

Yechish: berilgan reaksiya uchun $K_p = \dfrac{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{CO_2}^2}$;

Har bir modda uchun portsial bosimlarni hisoblaymiz:

$$P_{CO_2} = P_{um}\cdot 0{,}8671 = 1{,}0133\cdot 10^5\cdot 0{,}8671 = 0{,}8786\cdot 10^5\ \text{Pa}$$

$$P_{CO} = 1{,}0133\cdot 10^5\cdot 0{,}0866 = 0{,}0898\cdot 10^5\ \text{Pa}$$

$$P_{O_2} = 1{,}0133\cdot 10^5\cdot 0{,}0443 = 0{,}0449\cdot 10^5\ \text{Pa}$$

K_P ning qiymatini hisoblaymiz:

$$K_p = \frac{(0{,}0898\cdot 10^5)^2\cdot 0{,}0449\cdot 10^5}{(0{,}8796\cdot 10^5)^2} = 46{,}89\ \text{Pa}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \qquad K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

dan $\Delta n = 2 + 1 - 2 = 1$

$$K_c = \frac{K_p}{RT^{\Delta n}} = \frac{46,89}{8,31 \cdot 1973} = 2,86 \cdot 10^{-3}$$

3. 2 mol HCl 0,96 mol O_2 bilan aralashtirilganda 0,42 mol Cl_2 hosil bo'ladi. $4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$ Sistemaning umumiy bosimi 1,0133·105 Pa. 659K dagi muvozanat konstantasini aniqlang.

Yechish: Ushbu reaksiya uchun $K_p = \frac{P^2_{H_2O} \cdot P^2_{Cl_2}}{P^4_{HCl} \cdot P_{O_2}}$ Reaksiya tenglamasiga binoan 0,42 mol Cl_2 hosil bo'lishi uchun 0,84 mo'l HCl va 0,21 mol O_2 sarf bo'ladi. Muvozanat vaqtida xlorning miqdori suv miqdoriga teng.

$$n_{Cl_2} = n_{H_2O} = 0,42\ mol$$

$$n_{HCl} = 2 - 0,84 = 1,16\ mol$$

$$n_{O_2} = 0,96 - 0,21 = 0,75\ mol$$

Umumiy mollar soni 0,42+0,42+1,16+0,75=2,75 mol.

Komponentlarning portsial bosimlarini $P = P^{umm} \cdot N$ bo'yicha hisoblaymiz.

$$P_{H_2O} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,42}{2,75} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{Cl_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,42}{2,75} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{HCl} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{1,16}{2,75} = 4,27 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{O_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,15}{2,75} = 0,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{(1,55 \cdot 10^4)^2 \cdot (1,55 \cdot 10^4)^2}{(4,27 \cdot 10^4)^4 \cdot 0,55 \cdot 10^4} = 2,68 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$$

4. Yopiq idishda vodorod va yodni 386^{0}C da qizdirilsa quyidagi

reaksiya sodir bo'ladi. $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$

Muvozanat vaqtida aralashmada 5,38 mol vodorod yodid, 0,14 mol yod va 4,12 mol vodorod bor. Reaksiyaning muvoznat konstantasi va vodorod ionlarining dastlabki konsentratsiyalarini hisoblang.

Yechish: Muvozanat konstantasi $K_C = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}}$

$$K_C = \frac{(5,38)^2}{0,14 \cdot 4,12} = 50,18$$

Tenglamaga ko'ra 2 mol HJ hosil bo'lishi uchun 1mol H_2 va 1mol J_2 sarf bo'ladi. Muvozanat yuzaga kelganda 5,380 mol HJ hosil bo'ladi. Buning uchun $\frac{5,38}{2} = 2,69$ mol H_2 va J_2 sarf bo'lgan. Ularning dastlabki konsentratsiyalari:

$$C_{J_2} = 2,69 + 0,14 = 2,83 \text{ mol}$$

$$C_{H_2} = 2,69 + 4,12 = 6,81 \text{ mol}$$

5. $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ reaksiyaning tezlik konstantasi 50 ga teng. J_2 va H_2 larning dastlabki konsentratsiyalari 0,6 va 0,8 mol/l bo'lsa, ularning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang.

Yechish: Tenglama bo'yicha 1mol H_2 va J_2 dan 2 mol HJ hosil bo'ladi.

$$C_{H_2} = C_{J_2} = X \text{ mol/l}$$

$$C_{HJ} = 2X \text{ mol/l}$$

Muvozanat konsentratsiyalari

$$C_{J_2} = (0,6 - X) \text{ mol/l}$$

$$C_{H_2} = (0,8 - X) \text{ mol/l}$$

$$C_{HJ} = 2NX \text{ mol/l}$$

$$K_C = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}}$$ ligidan

$$50 = \frac{(2X)^2}{(0{,}6 - X)(0{,}8 - X)} = \frac{4X^2}{X^2 - 1{,}40X + 0{,}48}$$

$$50X^2 - 70X + 24 = 4X^2$$

$$46X^2 - 70X + 24 = 0$$

$$X_{1,2} = \frac{70 \pm \sqrt{70^2 - 4 \cdot 46 \cdot 24}}{2 \cdot 46} = \frac{70 \pm \sqrt{4900 - 4416}}{92} = \frac{70 \pm 22}{92}$$

$$X_1 = 1$$

$$X_2 = 0{,}52$$

$X = 1$ bo'lishi mumkin emas, u 0,6 moldan kam bo'lishi kerak. Demak, X=0,52. Bundan muvozanat konsentratsiyalari:

$$C_{J_2} = 0{,}6 - 0{,}52 = 0{,}08 \text{ mol/l}$$

$$C_{H_2} = 0{,}8 - 0{,}52 = 0{,}28 \text{ mol/l}$$

$$C_{HJ} = 2 \cdot 0{,}52 = 1{,}04 \text{ mol/l}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Quyidagi reaksiya uchun muvozanat konstantasi ifodalarini yozing:

1) $2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$

2) $C + 2CO_2 \leftrightarrow CO$

3) $FeO + CO \leftrightarrow Fe + CO_2$

4) $CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$

2. $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ sistemada uglerod-(II) oksid va suv bug'ining dastlabki konsentratsiyalari teng bo'lib 0,08 mol/l bo'lsa, CO, H_2O va H_2 larning muvozanat konsentratsiyalari va muvozanat konstantasini hisoblang.

3. Azot-(IV) oksidni yopiq idishda ma'lum haroratda qizdirilganda, quyidagi muvozanat qaror topadi:

$2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$

Muvozanat vaqtida aralashma tarkibidagi moddalar konsentratsiyalari: $C_{NO_2} = 0{,}3$ mol/l, $C_{NO} = 1{,}2$ mol/l va $C_{O_2} = 0{,}6$ mol/l. Reaksiyaning shu haroratdagi muvozanat konstantasi va azot-(IV) oksidning dastlabki konsentratsiyasini hisoblang.

4. 823K va $1{,}0133 \cdot 10^5$ N/m^2 bosimda fosgenning ($Cl_2 + CO \leftrightarrow COCl_2$) uglerod oksidi va xlorga dissotsialanish darajasi 77%. K_p va K_s topilsin.

5. 555°C haroratda $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ reaksiya uchun muvozanat konstantasi K_p=K_C=25. Moddalarning quyida berilgan boshlang'ich konsentratsiyalari asosida shu haroratda reaksiyaning yo'nalishi topilsin:

C_{H_2} = 2 kmol / m^3; C_{N_2} = 5 kmol / m^3; C_{NH_3} = 10 kmol/m^3.

6. Agar gazlarning muvozanatdagi aralashmasida 39% CO_2 bo'lsa,

$FeO + CO = Fe + CO_2$ reaksiyaning 1000K da va $1{,}0133\ 10^5$ N/m^2 bosimda muvozanat konstantasi topilsin.

7. 767K haroratda va $9{,}899 \cdot 10^4$ N/m^2 bosimda azot (-IV-) oksidi **$2NO_2 = 2NO + O_2$** tenglama bo'yicha 56,5% ga dissotsiyalanadi. K_p va K_C topilsin.

8. **$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$** reaksiyaning 623K haroratda muvozanat konstantasi $K_p = 2{,}32 \cdot 10^{-13}$ ga teng. Shu haroratdagi K_C ning qiymati topilsin.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Gaz holatidagi **A** va **B** moddalar o'zaro reaksiyaga kirishib, gaz fazada mavjud bo'luvchi **C** mahsulotni hosil qiladi. Mana shu kimyoviy jarayon uchun:

a) jarayon muvozanatga kelgan vaqtdagi C mahsulotni X ga teng miqdori orqali K_p va K_C larni ifodalang. Bunda A va B moddalar umumiy (P) bosim va T (K) sharoitda stexiometrik miqdorlarda olingan deb hisoblang;

b) harorat 300 K, bosim $7,5 \cdot 10^4$ N/m^2 va X=0,45 bo'lgandagi K_p va K_C larni qiymatini toping;

c) jarayon borayotgan sistema bosimi $3 \cdot 10^4$ N/m^2 va harorati 300 K bo'lgan sharoitdagi muvozanat holat uchun C mahsulot miqdorini aniqlang;

d) harorat 300K bo'lgandagi A va B moddalarni mahsulotga aylanish darajasini hisoblang.

№	Reaksiya tenglamasi	№	Reaksiya tenglamasi
1	A+B=1/2C	14	3A+1/2B=2C
2	1/2A+B=C	15	1/2A+1/2B=3C
3	3A+B=2C	16	1/2A+1/2B=C
4	2A+3B=3C	17	A+3B=3C
5	2A+1/2B=2C	18	3A+B=C
6	3A+1/2B=C	19	A+2B=2C
7	A+2B=C	20	A+2B=3C
8	A+B=3C	21	A+B=2C
9	1/2A+B=2C	22	2A+2B=C
10	1/2A+B=3C	23	2A+2B=3C
11	2A+1/2B=3C	24	3A+3B=2C
12	2A+3B=2C	25	1/2A+B=1/2C
13	3A+1/2B=3C		

Mavzuga oid test savollari

1. aA + bB ↔ cC + dD reaksiyasi uchun muvozanat konstantasini aniqlash formulasini toping?

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

C. $K = [A]^a \cdot [B]^b + [D]^d \cdot [C]^c$

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

D. $K = [A]^a \cdot [B]^b \cdot [D]^d \cdot [E]^e$

2. Muvozanat konstantasining fizik ma'nosi nima?

A. Reaksiya tezligini aniqlovchi

B. Uzluksiz muvozanat

C. Termodinamik parametrlarni ortishi
D. Reaksiya unumini ko‘rsatadi

3. Izoxora, izobara tenglamalari nimani ifodalaydi?
A. Muvozanat konstantasini haroratga bg‘liqligini
B. Muvozanat konstantasini bosimga bog‘liqligini
C. Muvozanat konstantasini hajmga bog‘liqligini
D. Muvozanat konstantasini bajarilgan ishga bog‘liqligini

4. Vant-Goff izoterma tenglamasi nimani ifodalaydi?
A. Kimyoviy reaksiyalar muvozanat konstantalarini haroratga bog‘liqligini
B. Gibbs va Gelmgols energiyalari orasidagi o‘zaro bog‘liqligini
C. Hajmni kamayishini
D. Bosimni ortishini

5. Qanday jarayonlarda ΔG ning qiymati (T=const) orqali jarayonning borish-bormasligini aniqlash mumkin?

A. Adiabatik; V. Izotermik;
B. Izobarik; G. Izoxorik;

6. Kimyoviy muvozanatni qaysi parametrlari Le-Shatelye prinsipiga bo‘ysunadi?
A. Konsentratsiya C. Harorat
B. Bosim D. Barcha javoblar to‘g‘ri

7. Izolyatsiyalangan sistemaning entropiyasi qaytmas jarayonlarda ortib boradi, qaytar jarayonlarda o‘zgarmasdan qoladi, lekin u hech qachon o‘z o‘zidan kamaymaydi – degan ta’rif qaysi qonunga taalluqli?

A. Energiyaning saqlanish qonuni;

B. Termodinamikaning birinchi qonuni;
V. Termodinamikaning ikkinchi qonuni;
G. Gess qonuni;

8. Reaksiya unumi qaysi kattalik bilan qayd etiladi?
A. K – muvozanat konstantasi C. γ – aktivlanish energiyasi
B. C – konsentratsiya D. B va V to'g'ri javob

9. Fizikaviy kimyo nimani o'rganadi?
A. Moddalar tuzilishi
B. Moddalarning fizikaviy va kimyoviy xossalarini
C. Moddalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari
D. Atom, molekula, moddalardagi kimyoviy hodisalar, o'zgarishlar va tuzilishlarni fizika qonunlari va tajribalari yordamida o'rganadi.

10. Fizikaviy kimyo fanining asoschisi?
A. Mendeleyev C. Lomonosov
B. Butlerov D. Beketov

11. Modda massasi va energiyasining saqlanish qonunini kim kashf etgan?
A. Butlerov C. Zelenskiy
B. Mendeleyev D. Lomonosov

12. Q = ΔU + A qaysi qonunning matematik ifodasi?
A. Gess qonuni C. Termodinamikaning ikkinchi qonuni
B. Termodinamikaning birinchi qonuni D. Termodinamikaning uchinchi qonuni

13. Gibbs funksiyasining o'zgarish tenglamasini toping?
A. $\Delta G = RT\left(\frac{P_D^{d'} \cdot P_G^{g'}}{P_A^{a'} \cdot P_B^{b'}} - \ln K_a\right)$ C. $A_{\max} = RT\left(\ln K_p - \frac{P_D^{d'} \cdot P_G^{g'}}{P_A^{a'} \cdot P_B^{b'}}\right)$
B. $\Delta F = RT\left(\frac{C_D^{d'} \cdot C_G^{g'}}{C_A^{a'} \cdot C_B^{b'}} - \ln K_c\right)$ D. $A_{\max} = -\Delta F$

14. Gelmgols funksiyasining o‘zgarish tenglamasini toping?

A. $\Delta G = RT\left(\frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p\right)$ C. $A_{\_} = RT\left(\ln K_p - \frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)$

B. $\Delta F = RT\left(\frac{C_D^d \cdot C_G^g}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c\right)$ D. $A_{max} = -\Delta F$

15. Maksimal ishning o‘zgarish tenglamasini toping?

A. $\Delta G = RT\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p\right)$ C. $A_{\_} = RT\left(\ln K_p - \frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)$

B. $\Delta F = RT\left(\frac{C_D^d \cdot C_G^g}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c\right)$ D. $A_{max} = -RT \ln K_a$

O‘z-o‘zini nazorat qilish uchun savollar

1. Kimyoviy muvozanat konstantasi.
2. Muvozanat konstantasining dissosatsialanish darajasi orqali ifodalanishi.
3. Muvozanatning siljishi. Le-Shatelye prinsipi.
4. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi.
5. Kimyoviy reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalari.
6. Sistemaning muvozanat holatdagi tarkibini aniqlash.
7. Xarakteristik funksiyalar deb qanday funksiyalarga aytiladi?
8. Gelmgols energiyasini erkin energiya deb ham atalishini izohlang.
9. Kimyoviy potensial deb nimaga aytiladi?
10. Real va ideal gazlarda kimyoviy potensial va uning o‘zgarish tenglamalarini keltiring va izohlang.

IV. FAZALARARO MUVOZANAT

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

BIR KOMPONENTLI SISTEMALARDA FAZALAR MUVOZANATI

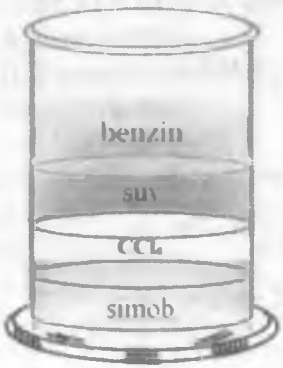
Massalar ta'siri qonuni bir jinsli gomogen moddalar orasida bo'ladigan muvozanatlar uchungina tadbiq etiladi.

Ko'p jinsli moddalar orasidagi yuzaga keladigan muvozanat **geterogen** yoki **fazaviy muvozanat** deyilib, bunday muvozanat massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi. Ko'p fazali geterogen sistemalardagi muvozanatni xarakterlash uchun **Gibbs** (amerika fizigi) 1873-1878-yillarda fazalar qoidasini yaratdi. Bu qoida – geterogen sistemaning alohida olingan gomogen qismlari qanday sharoitda (**P, T, C** va h.z.) o'zaro termodinamik muvozanatda turishini ifodalaydi.

Geterogen sistemadagi moddalar bir-biridan chegara sirtlari bilan ajralgan bo'ladi. Geterogen sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirt bilan ajralgan va bir xil kimyoviy, fizikaviy hamda termodinamik xossaga ega bo'lgan gomogen qismi faza **(F)** deyiladi.

Misol: chin eritmalar, gazlar aralashmasi (*masalan - havo*) bir fazani tashkil etadi. To'yingan eritmaning o'zi birgina fazadan iborat, lekin uning ustidagi to`yingan bug` ham nazarga olinsa, albatta ikki fazalidir. Eritma tagida cho'kma (*qattiq tuz*) ham bo'lsa, bu sistema **uch fazali** bo'ladi. Agar bir qattiq jism ikkinchi qattiq jismda eritilib *bir jinsli aralashma* hosil qilinsa, bu ham **bir fazali** bo'ladi.

Bir – biri bilan aralashmaydigan suyuqliklardan iborat sistema ham ko'p fazali bo'ladi.



Masalan, simob, CCl, suv va benzinlardan iborat suyuq sistema to'rt fazali bo'lib, barcha fazalar suyuq holatda.

Har bir sistema bir yoki bir necha moddadan iborat bo'lib, bu moddalar **sistemasining tarkibiy qismlari** deb ataladi. Sistemadan ajratib olinganda uzoq vaqt davomida mavjud bo'la oladigan tarkibiy qism (*individual kimyoviy birikma*) **komponent** deyiladi. Komponentlar oddiy va murakkab bo'lishi mumkin. Misol:

$$C+CO_2 \leftrightarrow 2CO$$

Nechta tarkibiy qism -?
Nechta faza -?
Nechta komponentlar -?



Termodinamik sistemadagi har qaysi fazalarning kimyoviy tarkibini to'la ifodalash uchun yetarli bo'lgan modda xillarining eng kichik soni sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari yoki **komponentlar soni (K)** deb ataladi.

Har bir komponent boshqa komponentlarga bog'liq bo'lmagan holda mavjud bo'la oladi va o'zgarishi mumkin. Muvozanatdagi sistemalar komponentlar soniga qarab – **bir, ikki** va **ko'p komponentli** bo'ladi. Komponentlar sonini aniqlashda sistemaning hamma tarkibiy qismlari hisobga olinmaydi.

Masalan:

- osh tuzining suvli eritmasida H_2O, H^+, OH^-, Na^+,Cl^- zarrachalari bor, lekin **komponentlar soni 2ta - H_2O, NaCl.**

- kalsiy karbonat **($CaCO_3$)** ning ajralishida, muvozanat vaqtida sistemada uchta tarkibiy qism **(CaO, $CaCO_3$, CO_2)** bo'lishiga qaramay, komponentlar soni 2ga teng, chunki biz ikki modda borlini bilsak, uchinchisini ular orasidagi bog'lanishdan hisoblab topa olamiz.

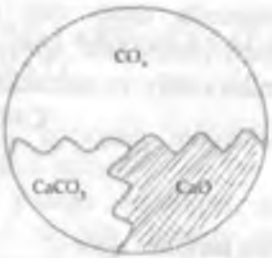
Agar sistemaning komponentlari bir-biri bilan ta'sirlashmasa (*m:* fizikaviy sistemada), komponentlar soni sistemadagi moddalar soniga (tarkibiy qismlar soniga) teng bo'ladi.

Sistemadagi moddalar bir – biri bilan kimyoviy ta'sirlashsa, unda komponentlar soni moddalar sonidan sistemada borayotgan

kimyoviy reaksiyalar soni ayirmasiga teng bo‘ladi:

Komponentlar soni - ?

Faza – 3 ta
Tarkibiy qism – 3 ta
Reaksiya soni – 1 ta



$CaCO_3 = CaO + CO_2$
K = 3 – 1 = 2

Demak, komponentlar soni 2ga teng.

Yana bir misol keltirsak

$$KCl + NaNO_3 \Leftrightarrow NaCl + KNO_3$$

Tarkibiy qism – 4 ta
Reaksiya soni – 1 ta
Komponentlar soni - **K=4 – 1 = 3 ta.**

*Demak, **kimyoviy sistemalarda** komponentlar soni doim sistemadagi tarkibiy qismlar sonidan kam bo‘ladi.*

Sistemaning termodinamik holati erkinlik darajasi bilan xarakterlanadi **(F).**

Erkinlik darajasi (F) – sistemaning termodinamik holatini to‘liq xarakterlash uchun yetarli bo‘lgan **mustaqil o‘zgaruvchi parametrlar soni**
(harorat – T, bosim – P, konsentratsiya – C).

Boshqacha aytganda, fazalar soni va xiliga xalal bermay turib, ma’lum chegarada ixtiyoriy ravishda o‘zgartirish mumkin bo‘lgan parametrlar soni - sistemaning erkinlik darajasi sonidir.

Erkinlik darajasi variantlik bilan ifodalanadi va sistemalar
- **invariantli (F=0)**
- **monovariantli (F=1)**
- **bivariantli (F=2)** bo‘ladi.

Masalan: **P=const** da tuzning to‘yingan eritmasi monovariantli (F=1), chunki haroratning har bir qiymatiga ma’lum konsentratsiyali to‘yingan eritma mos keladi.

To‘yinmagan eritma – bivariantli (**T, C**)

Gazlar aralashmasi – bivariantli (ta’sir etuvchi parametrlar – **P, T,** va V. Lekin, P va T o‘zgartirilsa, **V** – o‘z-o‘zidan o‘zgaradi. V ni **PV=nRT** tenglamadan aniqlanadi. Demak, ideal gazlar erkinlik darajasi 2ga teng).

GIBBSNING FAZALAR QOIDASI

Sistemaning tashqi parametrlari (P, T) o‘zgarsa, muvozanat buziladi: ***eritma konsentratsiyasi o‘zgaradi yoki biror faza yo‘qoladi, yoki yangi faza hosil bo‘ladi.*** Bu kabi o‘zgarishlar sistemada yangi muvozanat yuzaga kelgunga qadar davom etadi. Fazalarni bu kabi bir-biriga aylanishida o‘zgaradigan parametrlar soni fazalar qoidasi asosida topiladi.

Fazalar qoidasi komponentlar, faza, sistemaning erkinlik darajasi kabi tushunchalar orasidagi munosabatni ko‘rsatadi.

Sistemaning **erkinlik darajasi** Gibbsning fazalar qoidasi asosida topiladi.

K komponentli geterogen sistemada erkinlik darajasi bilan fazalar sonining yig‘indisi komponentlar soni +2 ga teng

$$F+\Phi=K+2 \quad \text{undan} \quad F=K-\Phi+2 \qquad \text{(IV.1)}$$

2 – bosim va harorat

Agar tashqi parametrlardan faqat T – harorat ta’sir etsa, ya’ni **P=const** bo‘lgan sistemalarda (kondensirlangan, ya’ni qattiq va suyuq fazalardan iborat sistemalar uchun) erkinlik darajasi soni

$$F=K-\Phi+1 \qquad \text{(IV.2)}$$

BIR KOMPONENTLI SISTEMALARNING HOLAT DIAGRAMMASI

Fazalari o‘zaro muvozanatda turgan bir komponentli geterogen sistemalar muhim amaliy ahamiyatga ega. Bunday sistemalarni o‘rganishda *fazoviy diagrammalardan* yoki holat diagrammalaridan keng foydalaniladi. Bunday sistemalarda fazalar almashinuvi sistema to‘yingan bug‘ bosimini haroratga qarab o‘zgarishi bilan

ifodalanadi.

Holat diagrammalarini tahlili, sistemadagi fazalar sonini, ularning mavjud bo'lish chegaralarini, komponentlarni o'zaro ta'sirlashuv xarakterini, yangi hosil bo'lgan birikma va uning tarkibini aniqlash imkonini beradi.

Bir komponentli sistemalarga barcha toza oddiy va murakkab moddalar (m: C, Fe, suv, $AgNO_3$ va boshqalar) kiradi.

Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi **F = 3 – Φ** ko'rinishda yoziladi.

Misol tariqasida suv, muz, bug'dan iborat muvozanatdagi sistemani ko'rib chiqamiz. Komponent – suv (H_2O) 1ta. Bu sistema uch fazali, lekin fazalar soni bosim va haroratga bog'liq (demak, sistemaning muvozanat holati asosan ikkita sharoit – P, T bilan belgilanadi) Haroratning ortishi muzning hammasini suvga aylanishiga, bosimning ortishi bug'ni suvga aylanishiga olib keladi.

Agar

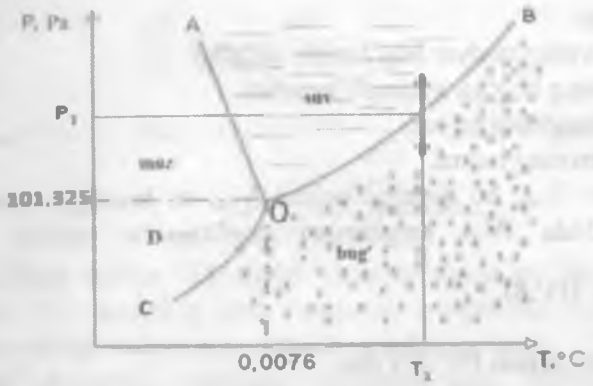
F=3 bo'lsa, **F=0**
F=2 bo'lsa, **F=1**
F=1 bo'lsa, **F=2**

Φ =4 bo'lsa, **F=3-4=-1** ga teng bo'ladi, bu fizik ma'noga ega emas.

Demak, bir komponentli sistemada fazalar soni ko'pi bilan 3ga, erkinlik darajasi esa 2ga teng bo'ladi, u ham bo'lsa **T va P**. Shuning uchun ularni tasvirlashda tekislikdagi koordinatalar sistemasidan foydalaniladi.

IV.1-rasmda suvning holat diagrammasi keltirilgan. Abtsissalar o'qiga harorat, ordinatalar o'qiga suv bug'ining bosimi qo'yilib, rasmda ko'rsatilgan diagramma hosil qilinadi. Undagi uchta soha – **muz, suv** va **bug'ga** to'g'ri keladi. Har bir soha ichida 2ta parametrni **(P,T)** ham mustaqil o'zgartirish mumkin, chunki F=1 da erkinlik darajasi F=2.

F=3-1=2



IV.1– rasm. **Suvning holat diagrammasi**

AO, BO, va CO chiziqlar sistemada 2ta faza muvozanatda turgan holatni ifodalaydi (ya'ni fazalar chegarasini bildiradi). **OD** – o'ta sovutilgan suvning ustidagi to'yingan bug' bosimi (metastabil holat)ni anglatadi. Har bir egri chiziq bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishda haroratning bosimga bog'liqligini ko'rsatadi.

Egrilarning og'ishi **Klauzius-Klapeyron tenglamasi** bilan belgilanadi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \qquad \textbf{(IV.3)}$$

bu yerda:

ΔH- bir fazaning ikkinchi fazaga aylanishning molyar issiqligi;

$\mathbf{V_2}$ - ikkinchi fazaning hajmi;

$\mathbf{V_1}$ - birinchi fazaning hajmi;

T – bir fazadan ikkinchi fazaga o'tish harorati.

Agar $V_2 - V_1$ va **ΔH** ma'lum bo'lsa harorat bir oz o'zgarganda bosim qaysi tomonga o'zgarishini bilish mumkin.

OB chizig'i suvning to'yingan bug' bosimini haroratga bog'liqligini ifodalaydi. Bunda, **Klauzius – Klapeyron** tenglamasi quyidagicha ifodalaniladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{bug'} - V_{suv})} \qquad \textbf{(IV.4)}$$

bu yerda:

ΔH - suvning molyar bug'lanish issiqligi;

T - suvning bug'ga aylanish harorati;

$V_{bug'}$ – bug'ning hajmi;

V_{suv} – suvning hajmi.

$V_{bug'} >> V_{suv}$ bo'lganligi uchun V_{suv} ni hisobga olmasa ham bo'ladi. Unda IV.4 tenglamani quyidagicha yozish mumkin

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV} \quad \textbf{(IV.5)}$$

1 mol gaz uchun PV=RT dan

$$V = \frac{RT}{P}$$

Uni **I.30** formulaga qo'yilsa

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

hamda noaniq integrallansa va ln x=2,303 lgx ekanligi hisobga olinsa,

$$\lg P = C - \frac{\Delta H}{2{,}303RT} \quad \textbf{(IV.6)}$$

kelib chiqadi. (IV.6) tenglamadan suyuqlikning molyar bug'lanish issiqligini lgP=f(1/T) grafigidan toppish mumkin.

Klauzius – Klapeyron tenglamasidan foydalanishda suyuqlikning hajmi bug'ning hajmiga qaraganda g'oyat kichik ekanligini nazarda tutsak, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklni oladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{bug}} \quad \textbf{(IV.7)}$$

Suv bug'langanda sistemaga issiqlik beriladi, shuning uchun sistemaning **ΔH>0 va $V_2 > V_1$.** Bu holda haroratning oshishi bosimning ortishiga olib kelmoqda. Shuning uchun OB egri o'ng tomonga og'gan.

OA chizig'i suvning muzlash haroratini tashqi bosimga bog'liqligini ifodalaydi.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{suv} - V_{muz})} \qquad \textbf{(IV.8)}$$

$V_{muz} > V_{suv}$ $V_{suv} - V_{muz} < 0$ va $\frac{dP}{dT} < O$ bo'lganligi uchun

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_{suv} - V_{muz})}{\Delta H}$$

Shuning uchun OA egrisi chap tomonga og'adi, ya'ni bosim ortishi bilan muzning erish haroratini pasayishini bildiradi. Bunda **ΔH** - suvning molyar suyuqlanish issiqligi bo'ladi.

OC chizig'i - muzning to'yingan bug' bosimini haroratga bog'liqligini *(sublimatsiyalanish egrisi)* ifodalaydi. Bu hol uchun

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{bug} - V_{muz})} \qquad \textbf{(IV.9)}$$

$V_{bug'} > V_{muz}$ **ΔV>0, ΔH>0 va OC chiziq o'ngga og'adi.**

Egrilarning har bir nuqtasida sistema monovariantli, ya'ni erkinlik darajasi 1ga teng:

F=3-2=1

Demak, mustaqil ravishda bitta parametrni yoki P, yoki T ni o'zgartirish mumkin. Ikkinchi parametr unga bog'liq ravishda o'zi o'zgaradi. T_1 haroratda sistema faqat P_1 bosimda muvozanatda bo'ladi. Agar T_1da P ni ham o'zgartirsak sistema bir fazali bo'lib qoladi.

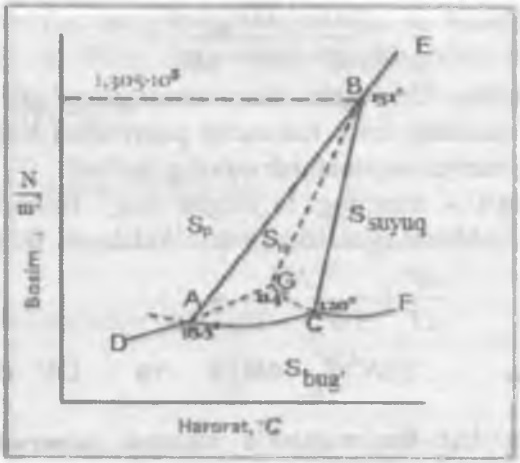
O nuqtada 3ta faza muvozanatda turadi, erkinlik darajasi

F=3-3=0 ga teng.

Bu holda sistema, ya'ni *bug'-suv-muz* faqat $0{,}0076^0$C va $1{,}033 \cdot 10^5$Pa da birga mavjud bo'la oladi, ya'ni sistema muvozanatda bo'ladi. **O nuqta** uchlamchi nuqta (yoki **evtektik nuqta**) deyiladi. Parametrlardan birortasini juda kichik o'zgarishi ham muvozanatning buzilishi va fazalardan birortasini yo'qolishiga olib keladi. *Masalan,* harorat oshirilsa muz erib ketadi, pasaytirilsa, suv muzlab qoladi. Agar bosim oshirilsa bug' kondensatlanadi va h.z.

Agar modda qattiq holatda ma'lum harorat va bosim oralig'ida bir nechta barqaror kristall shakllar hosil qilib, ular mustaqil fazani

tashkil etsa, fazoviy diagramma murakkablashadi. Bu holda holat diagrammasida barqaror qattiq fazaga to'g'ri keladigan sohalar ko'payadi va bir qancha uchlamchi nuqtalar vujudga kelishi mumkin. Buni **oltingugurtning holat diagrammasi** misolida ko'rib chiqamiz (IV.2– rasm).



IV.2 – rasm. **Oltingugurtning holat diagrammasi**

Tabiatda uchraydigan oltingugurtning barqaror shakli **rombik** (S_p) oltingugurtdir. Uni **95,5°C** gacha qizdirilsa **monoklinik shakldagi** (S_m) oltingugurtga o'tadi. Bu o'tish harorati deyiladi. O'tish jarayonida sistemaning umumiy hajmi ortadi. **95,5°C da** quyidagi muvozanat

$$S_P \Leftrightarrow S_m$$

kuzatiladi. Bu holat diagrammasida A nuqtaga to'g'ri keladi.

Harorat ortishi bilan Klauzius-Klapeyron tenglamasiga muvofiq $V_m > V_p$ bo'lgani uchun S_p ning S_m ga o'tish harorati ortadi. Holat diagrammasida bu bog'liqlik o'ngga og'uvchi **AB chiziq** bilan ifodalangan.

Rombik oltingugurtning monoklinik oltingugurtga o'tishi, ya'ni kristall panjarasining qayta qurilishi juda sekin sodir bo'ladi. Shuning uchun tez qizdirilganda rombik oltigugurtning kristall

panjarasi **95,5°C dan** yuqorida ham, ya'ni barqaror monoklinik oltigugurt sohasida ham saqlanib qolishi mumkin. Rombik oltingugurtning bu metastabil (beqaror) holati diagrammada **AG** chizig'ida ko'rsatilgan. Metastabil S_p barqaror monoklinik oltigugurt mavjud bo'lmagandagina barqaror bo'ladi.

Holat diagrammasida turli fazoviy muvozanatlarga to'g'ri keladigan chiziqlar va sohalarni ko'rib chiqamiz. Xohlagan chiziqning har bir nuqtasi ikki fazali monovariantli sistemani tavsiflaydi. Qaysi fazalar bir biri bilan muvozanatda turganligini tegishli fazalar sohasining chegara chiziqlari orqali oson aniqlash mumkin.

DA chiziq harorat ortishi bilan rombik oltingugurt bug' bosimini ortishini ko'rsatadi. Bu chiziqda $S_p \leftrightarrow S_{bug'}$ muvozanat yuzaga keladi.

AC chizig'i monoklinik oltingugurt bug' bosimini harorat ortishi bilan o'zgarishini ifodalaydi. Bu chiziqning har bir nuqtasida $S_M \leftrightarrow S_{bug'}$ muvozanat mavjud.

C nuqtaga to'g'ri keladigan haroratda oltingugurt suyuqlanadi. **CF chizig'i** suyuq oltingugurt ustidagi bug' bosimini haroratga bog'liqligini ifodalaydi va uning har bir nuqtasida $S_{suyuq} \leftrightarrow S_{bug'}$ muvozanat qaror topadi.

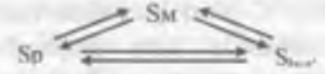
CB chizig'i bosim ortganda monoklinik oltingugurt suyuqlanish harorati qanday o'zgarishini ko'rsatadi. Bu chiziqda $S_M \leftrightarrow S_{suyuq}$ muvozanat yuzaga keladi. Bu chiziq ham AB chizig'i kabi o'ngga og'gan, shuning uchun bosim ortishi bilan monoklinik oltingugurtning suyuqlanish harorati 120 dan 151^0C gacha ortadi.

B nuqtadan yuqori bosimda ($1{,}305 \cdot 10^8$Pa) S_p monoklinik oltingugurtga o'tmasdan turib suyuqlanadi va **BE chiziq** $S_p \leftrightarrow S_{suyuq}$ muvozanatga to'g'ri keladi. Bu chiziqdan ko'rinib turibdiki, bosim ortishi bilan S_p ning suyuqlanish harorati ham ortadi.

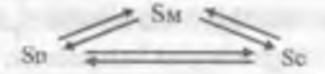
Holat diagrammasida to'rtta fazaga mos keluvchi sohalar mavjud: S_p, S_M, S_{suyuq}, $S_{bug'}$. Bu sohalarning har bir nuqtasida bitta faza mavjud, sistema **bivariantli (Φ=1; F=2).** Barqaror monoklinik oltingugurtga mos keluvchi soha harorat va bosimning ma'lum oraliqlarida chegaralangan.

Diagrammada ***3ta uchlamchi nuqta*** bor. Har bir uchlamchi nuqtada 3tadan faza muvozanatda turadi:

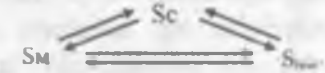
A nuqtada



B nuqtada



C nuqtada



Uch nuqtada ham **erkinlik darajasi 0 ga teng,** ya'ni sistema **invariantli;** ular ma'lum sharoitdagina mavjud bo'ladi.

$F = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ sistema variantsiz bo'ladi.

To'rtta faza muvozanatda turgan hol bo'lishi mumkin emas, chunki fazalar qoidasiga muvofiq bir komponentli sistemalarda 3 tadan ortiq faza muvozanatda tura olmaydi.

Diagrammadagi **CG punktir chizig'i** o'ta sovutilgan oltingugurtning metastabil (beqaror) holatini ifodalaydi. **G nuqta** S_p, S_{suyuq}, $S_{bug'}$ fazalarining kamdan-kam uchraydigan metastabil muvozanatini xarakterlaydi.

GB chizig'i $S_p \leftrightarrow S_{suyuq}$ metastabil muvozanatga bosimning ta'sirini ifodalaydi.

Tajriba qismi:

3 – LABORATORIYA ISHI.
INDIVIDUAL SUYUQLIKNING MOLYAR BUG'LANISH ISSIQLIGINI ANIQLASH

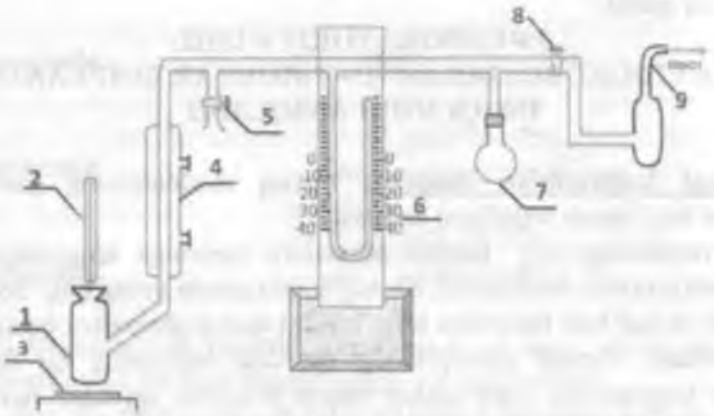
Ishni bajarishdan maqsad: Suyuq moddalarning yashirin molyar bug'lanish issiqligini aniqlash.

Suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda qaynash jarayoni boshlanadi. Suyuqlik isitilganda uning bug' bosimi oshadi va ma'lum haroratda bug' bosimi tashqi atmosfera bosimiga tenglashadi, demak suyuqlikning qaynash haroratida bu ikkala bosim tenglashadi. Agar tashqi bosim o'zgarsa, qaynash harorati ham o'zgarishi kerak, chunki turli tashqi atmosfera bosimiga suyuqlikning bug' bosimi tenglashishi uchun, u turli darajada istilishi kerak. Masalan, tashqi atmosfera bosimi bir atmosferaga teng bo'lsa, suv **100°C** da qaynaydi. Tog'larda tashqi bosim bir atmosferadan kam, shunga ko'ra u yerlarda suv **100°C** dan pastroqda **(89°C)** qaynaydi.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *Sovutgich, vakuum-nasos, manometr, jo'mrak, bufer idish, isitgich, termometr, benzol yoki toluol.*

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: qaynash jarayonini turli bosim ostida olib borib, bu chog'da qaynash haroratining o'zgarishini o'lchash orqali yashirin bug'lanish issiqligini hisoblab topish mumkin. Bu vazifani amalda bajarish uchun tashqi bosimni o'zgartira olishga imkon beradigan qurilma kerak. Shunday moslama **IV.3 - rasmda ko'rsatilgan**.

Moslama yig'ilgandan so'ng, **5**-jo'mrak berkitiladi. Sovutgichga **(4)** suv yuboriladi. So'ng, **8**-jo'mrakni ochib, vakuum-nasos yordamida tuzim ichidan havo tortib olinadi va manometrda simob ustunlarining farqi mumkin bo'lgan darajada katta bo'lgandan so'ng, **8**-jo'mrak yopiladi. Suyuqlik **(1)** isitila boshlanadi va termometr o'zgarishini kuzatib, qaynash harorati aniqlanadi. So'ng **5**-jo'mrakni juda ham ohistalik bilan ozgina ochib, tuzimga tashqaridan havo kirgiziladi (manometrda bosim **10-20 mm** o'zgarsin).



IV.3 – rasm. **Tajriba uchun ishlatiladigan qurilma sxemasi**

1- tajriba uchun olingan suyuqlikni isitish uchun idish,
2- termometr,
3- qizdiruvchi (*elektr plitasi*),
4- sovutgich,
5- tuzimni atmosfera bilan bog'lovchi jo'mrak,
6- manometr,
7- bufer idish (*bosim tekis o'zgarishini ta'minlaydi*),
8- tuzumni vakuum-nasos bilan birlashtiruvchi jo'mrak (*havoni so'rib olishda ishlatiladi).*
9- havo so'rib oluvchi nasos

Bu bosimda yana qaynash harorati aniqlanadi. Shunday qilib suyuqlikning qaynash harorati bir necha xil bosimda o'lchash mumkin. Tajriba tamom bo'lganda **(5)** va **(8)** jo'mraklar ochilishi kerak.

Tajriba jarayonida 5 va 8 jo'mraklar yopiq bo'lishi kerak! 5-jo'mrak faqat tuzumni bosimini o'zgartirish uchun ochib-yopiladi!

$P_t = P_a - P_m$ quyidagicha hisoblanadi (*mm. simob ustuni),*

bu yerda:

P_a – tajriba o'tkazilayotgandagi atmosfera bosimi bo'lib, barometrdan yozib olinadi (*mm. simob ustuni),*

P_m – manometrdagi bosim (*mm. simob ustuni*),
P_s – sistemadagi bosim,
lgP_s esa, P_s son qiymatining logarifmi,
T_q – qaynash harorati, termometrdan yozib olinadi.

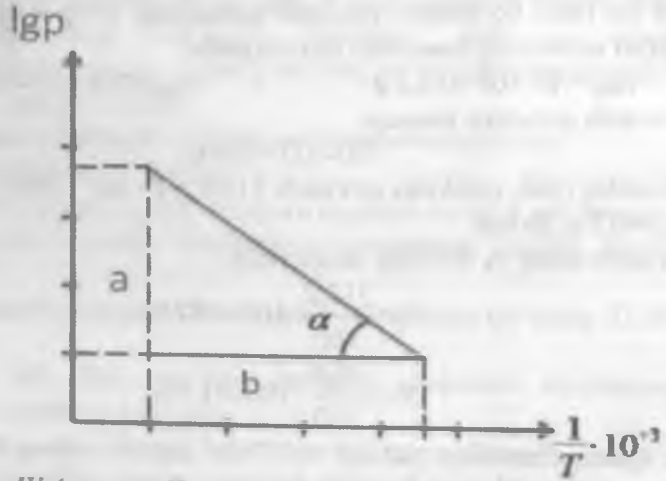
Olingan natijalar $lgP = f(1/T)$ koordinata o'qlariga qo'yib, (IV.10) tenglama asosida ΔH topiladi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

T/r	Modda (suyuqlik)	P_a	P_m	P_s	lgP_s	t_q	T_q	$1/T \cdot 10^{-3}$
1	Benzol		300					
2	- II -		250					
3	- II -		200					
4	- II -		150					
5	- II -		100					
6	- II -		50					
7	- II -		0					

Ish hisoboti: qaynash harorati bosim bilan o'zgaradi va **Klauzius- Klapeyron** tenglamasi orqali ifodalanadi.

(IV.6) tenglamani grafik ifodasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:



IV.4 – rasm. **Haroratni bosim bilan bog'liqlik grafigi**

$tg\alpha = \frac{a}{b}$ bunda $\Delta H_b = 2{,}3R \cdot tg\alpha$ **(IV.10)** topiladi.

Amaliy mashg'ulot
Mavzuga oid misollar

1. $Mg(NO_3)_2$ ning suvdagi to'yingan eritmasi uchun erkinlik darajasini hisoblang.

Yechish: Sistemada kimyoviy reaksiya bormayotganligi sababli komponentlar soni tarkibiy qismlar soniga: $Mg(NO_3)_2$ va H_2O, ya'ni 2ga teng. Sistemada suyuq va bug' holatdagi suv va qattiq $Mg(NO_3)_2$, ya'ni 3 ta faza muvozanatda turibdi. Gibbsning fazalar qoidasidan foydalanib,

$$F=K-\Phi+2=2-3+2=1$$

sistemaning erkinlik darajasi 1ga teng, ya'ni monovariantli. Shuning uchun faqat 1ta parametrni ma'lum chegarada o'zgartirish mumkin

2. Qotishma 40% Pb va 60% Sb lardan iborat. 783g qotishmada evtetikagacha birikkan kristall ko'rinishida 423g qo'rg'oshin bor. Evtetikaning tarkibini hisoblang.

Yechish: evtektika - 2 ta komponentining mayda kristallaridan iborat bir jinsli bo'lmagan mexanik aralashma. 783g qotishmadagi har qaysi metallning massasini hisoblaymiz:

$m_{Pb}=783\cdot0{,}4=313{,}2$ g $\qquad$ $m_{Sb}=783\cdot0{,}6=469{,}8$ g

Evtektik qotishma massasi:

$$783-423=360 \text{ g}$$

Shunday qilib, evtektika tarkibida 313,2 g Pb va 360-313,2=46,8 g Sb bor.

Evtektikaning % tarkibini aniqlaymiz:

$$Pb=\frac{313{,}2}{360}\cdot100=87\,\%$$

$$Sb=\frac{46{,}8}{360}\cdot100=13\,\%$$

3. Qattiq fenolning zichligi $1{,}072\cdot10^3$ kg/m^3, suyuq fenolning zichligi $1{,}056\cdot10^3$ kg/m^3, erish issiqligi $1{,}044\cdot10^5$J/kg, muzlash harorati 314,2K.

Fenolning bosim o'zgarganda erish harorati o'zgarishini (dT/dP) va bosim 300 martta ortgandagi erish haroratini hisoblang.

Yechish: $\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_s - V_Q)}{\Delta H_{erish}}$; $\Delta V = \frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_Q} = \frac{d_Q - d_s}{d_s \cdot d_Q}$;

lardan foydalanamiz.

ΔV-solishtirma hajmlarning farqi bo'lganligi uchun tenglamada molyar erish issiqligi o'rniga solishtirma erish issiqligini olish mumkin.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(d_Q - d_s)}{\Delta H_e d_s \cdot d_Q} = \frac{314{,}2(1{,}072 \cdot 10^3 - 1{,}056 \cdot 10^3)}{1{,}044 \cdot 10^5 \cdot 1{,}056 \cdot 10^3 \cdot 1{,}072 \cdot 10^3} = 4{,}254 \cdot 10^{-8}\ grad \cdot м^2/н.$$

Bosim $1{,}0132 \cdot 10^5$ Pa ga oshganda harorat oshishi $\mathbf{4{,}254 \cdot 10^{-8}}$ **grad·m²/n** ni tashkil etadi. Bosim 300 marta oshganda ya'ni $\mathbf{3{,}0396 \cdot 10^7}$ **Pa** da erish harorati o'zgarishi

$$\Delta T = \frac{dT}{dP} \Delta P = 4{,}254 \cdot 10^{-8} \cdot 3{,}0396 \cdot 10^7 = 1{,}93K$$

$\mathbf{3{,}0396 \cdot 10^7}$ **Pa** bosimda erish harorati

$\mathbf{T_{erish} = 314{,}2 + 1{,}93 = 316{,}13}$ **K** ga teng.

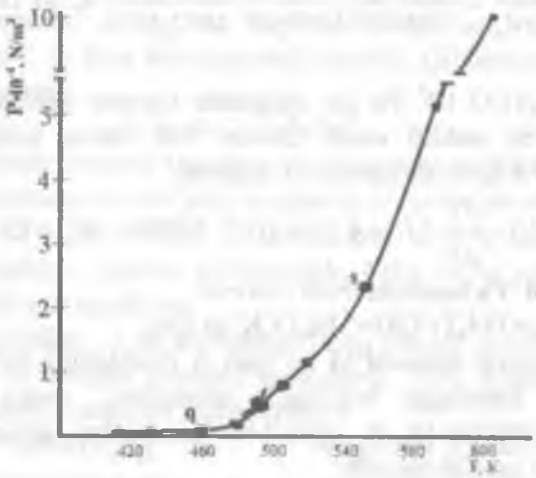
4. Molekulyar massasi M bo'lgan A moddaning to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik qiymatlari, qattiq va suyuq holatdagi zichliklari (d_q, d_s, kg/m³) ma'lum bo'lsa, uchlama nuqtada:

1) P=f(T) grafigi tuzilsin;
2) grafikdan uchlamchi nuqta koordinatalari aniqlansin;
3) lgP=f(1/T) grafigi tuzilsin;
4) grafikdan o'rtacha bug'lanish va haydash issiqligi aniqlansin;
5) uchlamchi nuqtada moddaning suyuqlanish issiqlik effekti aniqlansin;
6) suyuqlanish jarayoni uchun uchlamchi nuqta bo'yicha dT/dP aniqlansin;
7) bosim (P, Pa) ma'lum bo'lgan sharoitda moddaning suyuqlanish haroratini aniqlang.
8) quyidagi sharoitlarda sistemaning termodinamik erkinlik darajasi aniqlansin.

a) $T_{uch.nuq.}$, $P_{uch.nuq.}$ b) $T_{n.q.h.}$, P=1 atm. v) $T_{n.q.h.}$ va $P_{uch.nuq.}$

№	Qattiq holatda		Suyuq holatda		Sharoiti
	T, K	P, N/m²	T, K	P, N/m²	
A	418,0	133,3	490,5	5332,0	M=174 $P=250\cdot10^5$ $d_{qat}=954$ $d_{suyuq}=948$
	446,5	667,0	504,8	8020,0	
	460,0	1333,0	532,0	13300,0	
	474,9	2666,0	552,0	26660,0	
	490,5	5332,0	583,2	53320,0	
			612,0	101308,0	

1) P=f(T) grafigi quyidagi ko'rinishda tuziladi:



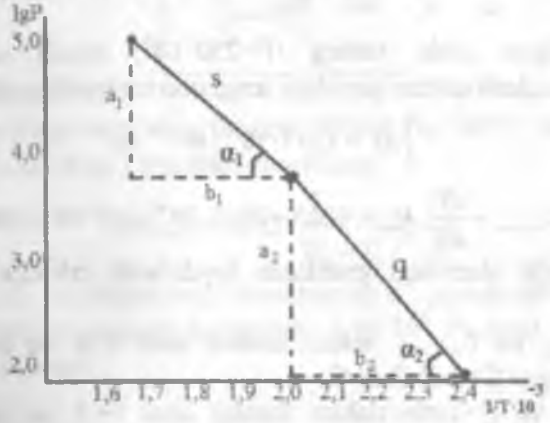
2) Grafikdan ko'rinadiki uchlamchi nuqtada harorat va bosimlarning qiymatlari quyidagicha bo'ladi: $T_{uch.nuq}$=490,5 K: $P_{uch.nuq}$=5332 N/m².

3) Berilgan natijalar asosida P va 1/T qiymatlarini hisoblab. **lgP=f(1/T)** grafik tuziladi

4)

№	T, K	$1/T\cdot10^{-3}$	P, N/m²	lgP	Holati
1	418,0	2,392	133,3	2,1249	Qattiq
2	446,5	2,239	667,0	2,8241	
3	460,0	2,173	1333,0	3,1249	
4	474,9	2,105	2666,0	3,4259	
5	490,5	2,038	5332,0	3,7269	
6	490,5	2,038	5332,0	3,7269	
7	504,8	1,980	8020,0	3,9042	Suyuq

8	532,0	1,912	13300,0	4,1249	
9	552,0	1,811	26660,0	4,4259	
10	583,2	1,714	53320,0	4,7269	
11	612,0	1,633	101308,0	5,0056	



4) Grafikdan o'rtacha bug'lanish va haydash issiqligi aniqlanadi:

$$tg\alpha_1 = \frac{\Delta H_{bug'}}{2{,}3R} \quad \text{va} \quad tg\alpha_2 = \frac{\Delta H_{hay}}{2{,}3R}$$

$$tg\alpha_1 = \frac{a_1}{b_1} = \frac{4.7269 - 3{,}7269}{(2{,}038 - 1{,}714)\cdot 10^{-3}} = 3{,}086 \cdot 10^3$$

$$tg\alpha_2 = \frac{a_2}{b_2} = \frac{3{,}7269 - 2{,}1249}{(2{,}392 - 2{,}038)\cdot 10^{-3}} = 4{,}525 \cdot 10^3$$

Bundan,

$$\Delta H_{bug'} = 2{,}3 \cdot R \cdot tg\alpha_1 = 2{,}3 \cdot 8{,}31 \cdot 3{,}086 \cdot 10^3 = 58{,}983\ kJ/mol$$

$$\Delta H_{hay} = 2{,}3 \cdot R \cdot tg\alpha_2 = 2{,}3 \cdot 8{,}31 \cdot 4{,}525 \cdot 10^3 = 86{,}487\ kJ/mol$$

5). Uchlamchi nuqtada moddaning **suyuqlanish issiqlik effekti** aniqlanadi:

$$\Delta H_{hay} = \Delta H_{bug'} + \Delta H_{suyuq}.$$

Undan suyuqlanish issiqlik effektini aniqlaymiz,

$$\Delta H_{suyuq} = \Delta H_{hay} - \Delta H_{bug'} = 86{,}487 - 58{,}983 = 27{,}504\ kJ/mol$$

6). Klauzius-Klayperon tenglamasi orqali $\frac{dT}{dP}$ qiymati hisoblanadi:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{uch.nuq} \cdot \Delta V \cdot M}{\Delta H_{muz}} = \frac{490{,}5 \cdot 0{,}65 \cdot 10^{-6} \cdot 174}{27{,}504 \cdot 10^{3}} = 20{,}17 \cdot 10^{-6} \frac{grad \cdot m^3}{N}$$

bu yerda ΔV quyidagicha topiladi:

$$\Delta V = \frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} = \frac{1}{948} - \frac{1}{954} = 1{,}0548 - 1{,}043 = 0{,}65 \cdot 10^{-6}$$

7). Berilgan ichki bosim ($P=250 \cdot 10^5$) orqali suyuqlanish haroratini aniqlash uchun quyidagi tenglama integrallanadi.

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 2{,}017 \cdot 10^{-6} \int_{P_1}^{P} dP \quad \text{va}$$

$$T_2 = T_{uch.nuq} + \frac{dT}{dP} \cdot P_{ich} = 490{,}5 + 20{,}17 \cdot 10^{-6} \cdot 250 \cdot 10^5 = 994{,}75K$$

8). Birinchi shartdagi grafikdan foydalanib erkinlik darajalari aniqlanadi:

a) $P_{uch.nuq.}$ va $T_{uch.nuq.}$ uchun fazalar soni F=3 va sistemaning erkinlik darajasi C=3-F=3-3=0.

b) $T_{n.q.h.}$ va P=1atm uchun fazalar soni F=2 va sistemaning erkinlik darajasi C=3-F=3-2=1.

v) $T_{n.q.h.}$ va $P_{uch.nuq.}$ uchun fazalar soni F=1 va sistemaning erkinlik darajasi C=3-F=3-1=2.

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Quyidagi muvozanatda turgan sistemalar uchun erkinlik darajasi sonini aniqlang.

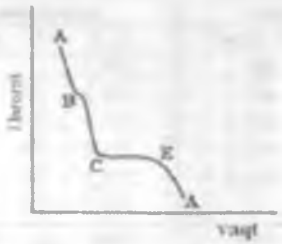
A) $2FeO \xleftrightarrow{t^\circ} 2Fe + O_2$

B) $Na_2SO_{4(eritma)} \Leftrightarrow muz \Leftrightarrow suv\ bug`i$

V) $Na_2SO_{4(eritma)} \Leftrightarrow muz \Leftrightarrow Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(qattiq)} \Leftrightarrow suv\ bug`i$

2. Qotishma 24% Cd va 76% Bi dan iborat. 1kg qotishmada evtektika bilan 40g kadmiy kristallari bor. Evtektikaning tarkibini massa ulushlarda aniqlang.

3. Quyidagi aralashmaning sovush grafigidan AB, BC, CE va EA sohalar bo'yicha erkinlik darajasi sonini toping.



4. 97°C da suv bug'ining bosimi 90919 Pa, 103°C da 112651,8 Pa. 107°C da suv bug'i bosimini hisoblang.

$$\Delta H_{bug'l}=2{,}303\cdot\frac{T_1\cdot T_2}{T_2-T_1}\lg\frac{P_2}{P_1}$$

5. Dietil efir to'yingan bug'i bosimining o'zgarishi dP/dT 307,9K da, ya'ni normal qaynash haroratida $3{,}58\cdot10^3$ Pa·grad. Bug'lanish issiqligini hisoblang.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

A moddadan iborat qattiq va suyuq holatdagi sistema to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik o'zgarishlari qiymatlari asosida quyidagilar:

1) P=f(T) grafigi tuzilsin;
2) grafikdan uchlamchi nuqta koordinatalari aniqlansin;
3) lgP=f(1/T) grafigi tuzilsin;
4) grafikdan o'rtacha bug'lanish va haydash issiqligi aniqlansin;
5) uchlamchi nuqtada moddaning suyuqlanish issiqlik effekti aniqlansin;
6) suyuqlanish jarayoni uchun uchlamchi nuqta bo'yicha dT/dP aniqlansin;
7) bosim (P, Pa) ma'lum bo'lganda, moddaning suyuqlanish haroratini aniqlang.
8) quyidagi sharoitlarda sistemaning termodinamik erkinlik darajasi aniqlansin.

a) $T_{uch.nuq.}$, $P_{uch.nuq.}$ b) $T_{n.q.h.}$, P=1 atm.

№	Qattiq holatda		Suyuq holatda		Sharoit
	T, K	P, N/m^2	T, K	P, N/m^2	
1	268,2 269,2 270,2 271,2 272,2	401,2 437,2 475,9 517,2 553,2	269,2 271,2 273,9 275,2 278,2 299,2	505 533 573 656 760 1600	M=18 R=40,5*10^5 d_{qat}=918 d_{suyuq}=1000
2	248 254,4 258 259 260	7998 13300 17995 19995 23327	260 265 270 278 280 282	23300 27190 31860 40290 40555 47990	M=27 R=800*10^5 d_{qat}=718 d_{suyuq}=709
3	196 203 213 220	101325 190491 402360 648480	212 220 223 241 242	592751 648480 674824 1065237 1131722	M=44 R=750*10^5 d_{qat}=1542 d_{suyuq}=1510
4	230 233 237 240 243 245	26260 31458 39990 49987 58518 66650	236 246 248 249 251 252	63315 78647 83979 86645 96942 100508	M=52 R=350*10^5 d_{qat}=3010 d_{suyuq}=2955
5	183,2 188,0 196,0 199,2 203,7	333,3 586,5 1850 3000 5305	201 204 214 219 230,2 233	4665,5 535 7198 7998 13328 21728	M=64 R=1000*10^5 d_{qat}=1600 d_{suyuq}=1560
6	177,3 180 182 184 185,5	15996 19995 23994 28659 31992	180 185,5 188 191 194 197	26600 32992 37057 43456 51987 59985	M=81 R=300*10^5 d_{qat}=1625 d_{suyuq}=1610
7	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,99 186,6 393,2 679,8	363,2 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	M=122 R=850*10^5 d_{qat}=1105 d_{suyuq}=1095
8	223,2 237,2 246,2	133,3 466,5 799,8	244,2 253,2 270,1	1299 1319 2465	M=154 R=6,08*10^5 d_{qat}=1680

	252,2 253,2	1213 1319	286,5 292,2 303,2	3865 4398 7664	d_{suyuq}=1650
9	268,2 269,2 270,2 271,2 272,2	401,2 437,2 475,9 517,2 553,2	269,2 271,2 273,9 275,2 278,2 299,2	505 533 573 656 760 1600	M=122 R=850*10^5 d_{qat}=1105 d_{suyuq}=1095
10	248 254.4 258 259 260	7998 13300 17995 19995 23327	260 265 270 278 280 282	23300 27190 31860 40290 40555 47990	M=154 R=6,08*10^5 d_{qat}=1680 d_{suyuq}=1650
11	196 203 213 220	101325 190491 402360 648480	212 220 223 241 242	592751 648480 674824 1065237 1131722	M=18 R=40,5*10^5 d_{qat}=918 d_{suyuq}=1000
12	230 233 237 240 243 245	26260 31458 39990 49987 58518 66650	236 246 248 249 251 252	63315 78647 83979 86645 96942 100508	M=27 R=800*10^5 d_{qat}=718 d_{suyuq}=709
13	183,2 188,0 196,0 199,2 203,7	333,3 586,5 1850 3000 5305	201 204 214 219 230,2 233	4665,5 535 7198 7998 13328 21728	M=44 R=750*10^5 d_{qat}=1542 d_{suyuq}=1510
14	177,3 180 182 184 185,5	15996 19995 23994 28659 31992	180 185,5 188 191 194 197	26600 32992 37057 43456 51987 59985	M=52 R=350*10^5 d_{qat}=3010 d_{suyuq}=2955
15	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,99 186,6 393,2 679,8	363,2 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	M=122 R=850*10^5 d_{qat}=1105 d_{suyuq}=1095
16	223,2 237,2 246,2	133,3 466,5 799,8	244,2 253,2 270,1	1299 1319 2465	M=154 R=6,08*10^5 d_{qat}=1680

	252,2 253,2	1213 1319	286,5 292,2 303,2	3865 4398 7664	d_{sun}=1650
17	268,2 269,2 270,2 271,2 272,2	401,2 437,2 475,9 517,2 553,2	269,2 271,2 273,9 275,2 278,2 299,2	505 533 573 656 760 1600	M=18 R=40,5*10^5 d_{qat}=918 d_{sun}=1000
18	248 254,4 258 259 260	7998 13300 17995 19995 23327	260 265 270 278 280 282	23300 27190 31860 40290 40555 47990	M=27 R=800*10^5 d_{qat}=718 d_{sun}=709
19	196 203 213 220	101325 190491 402360 648480	212 220 223 241 242	592751 648480 674824 1065237 1131722	M=44 R=750*10^5 d_{qat}=1542 d_{sun}=1510
20	230 233 237 240 243 245	26260 31458 39990 49987 58518 66650	236 246 248 249 251 252	63315 78647 83979 86645 96942 100508	M=52 R=350*10^5 d_{qat}=3010 d_{sun}=2955
21	183,2 188,0 196,0 199,2 203,7	333,3 586,5 1850 3000 5305	201 204 214 219 230,2 233	4665,5 535 7198 7998 13328 21728	M=64 R=1000*10^5 d_{qat}=1600 d_{sun}=1560
22	177,3 180 182 184 185,5	15996 19995 23994 28659 31992	180 185,5 188 191 194 197	26600 32992 37057 43456 51987 59985	M=122 R=850*10^5 d_{qat}=1105 d_{sun}=1095
23	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,99 186,6 393,2 679,8	363,2 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	M=154 R=6,08*10^5 d_{qat}=1680 d_{sun}=1650
24	223,2 237,2 246,2	133,3 466,5 799,8	244,2 253,2 270,1	1299 1319 2465	M=122 R=850*10^5 d_{qat}=1105

	252,2 253,2	1213 1319	286,5 292,2 303,2	3865 4398 7664	d_{suyuq}=1095
25	268,2 269,2 270,2 271,2 272,2	401,2 437,2 475,9 517,2 553,2	269,2 271,2 273,9 275,2 278,2 299,2	505 533 573 656 760 1600	M=100 R=950*10^5 d_{qat}=1100 d_{suyuq}=1100
26	248 254,4 258 259 260	7998 13300 17995 19995 23327	260 265 270 278 280 282	23300 27190 31860 40290 40555 47990	M=160 R=600*10^5 d_{qat}=1780 d_{suyuq}=1750

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Faza, komponentlar soni, sistema, erkinlik darajalari soni kabi so'lar qanday tushunchalar.
2. Komponentlarning fazalar bo'yicha taqsimlanishi, muvozanat sharti nimalar?
3. Gibbsning fazalar qoidasi, uning izohi.
4. Bir komponentli sistemalar. Suvning holat diagrammasi.
5. Monotrop va enantiotrop jarayonlari.
6. Oltingugurtning holat diagrammasi qanday ifodalanadi?
7. To'yingan bug', to'yingan bug' bosimi deganda nimani tushunasiz.
8. Fazalararo o'tish issiqligi.
9. Fazalararo o'tish issiqligini Klauzius-Klapeyron tenglamasi asosida hisoblang.

V. IKKI KOMPONENTLI KONDENSIRLANGAN SISTEMALAR

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

QATTIQ VA SUYUQ FAZALAR MUVOZANATI. TERMIK TAHLIL

IV.1 formuladagi K=2 bo'lganligi uchun Gibbsning fazalar qoidasi quyidagicha yoziladi:

$$F=2-\Phi+2=4-\Phi \qquad (V.1)$$

$\Phi=4$ da F=0 bo'ladi. *Demak, fazalar soni 4* ***dan*** *ortiq bo'lishi mumkin emas.*

Erkinlik darajasining maksimal qiymati **3 ga** teng ($\Phi=1$ da). Bular bosim, harorat va konsentratsiya. Bu holda sistemaning holatini **3 o'lchovli** (*fazoviy*) **diagramma** bilan ifodalanadi.

Ko'pincha ikki komponentli sistemalar **P=const** yoki **T=const** da o'rganiladi. Unda fazalar qoidasi

$$F=2-\Phi+1=3-\Phi \qquad (V.2)$$

ko'rinishida yoziladi, holati **harorat-tarkib** yoki **bosim-tarkib** diagrammalarida ifodalanadi. Bu diagrammalar tekislikda yotadi va **holat diagrammalari** deb ataladi. ***Holat diagrammalarini tahlil qilish*** *– fazalar sonini aniqlash, ularning mavjud bo'la olish chegaralarini belgilash, komponentlarning ta'sirlashish xarakterini aytib berish imkonini beradi.*

Turli xil sistemalarning holat diagrammalari *termik tahlil usuli* yordamida chiziladi. Bu usul ko'p komponentli sistemalarni tahlil qilishning **fizik-kimyoviy usul** (***rentgenogramma, mikroskopiya, termik analiz*** va h.k.) laridan bo'lib, uni 1912-1914 yillarda **akademik N.S. Kurnakov** taklif etgan.

Fizik – kimyoviy usullarning mohiyati shundaki, sistemaning tarkibini uzluksiz o'zgartirib borib, fizikaviy xossalari – *bug' bosimi, elektr o'tkazuvchanligi, solishtirma og'irligi, sovush harorati o'zgarishi* tekshiriladi. Olingan natijalardan ***tarkib-fizik xossa*** diagrammasi (ya'ni **holat diagrammasi**) tuziladi.

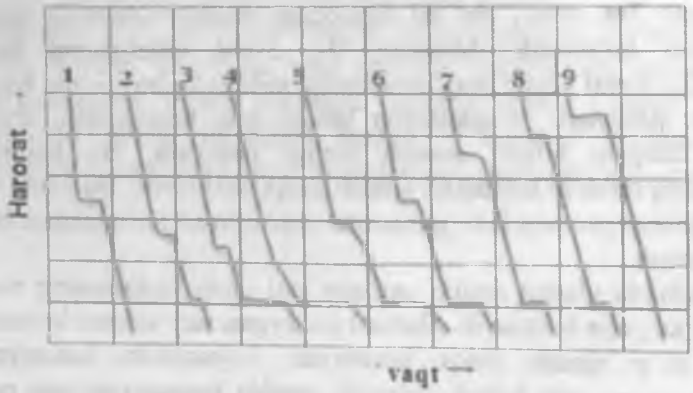
Diagramma tuzishda abtsissalar o'qiga sistemaning tarkibi, ordinatalar o'qiga tekshirilgan xossa qo'yiladi. Hosil qilingan

nuqtalarni bir – biri bilan tutashtirib, sistemalarga xos turli – tuman ko'rinishga ega bo'lgan diagrammalar olinadi. Ana shunday diagrammalarning ko'rinishiga qarab, *sistemada bo'ladigan o'zgarishlar haqida, ularning xarakteri haqida va hosil bo'lgan moddalarning tarkibi haqida fikr yuritiladi.*

"Harorat-tarkib" koordinatalari bo'yicha tajribada olingan qiymatlar asosida tuzilgan diagramma **suyuqlanish diagrammasi** deyiladi. *Suyuqlanish diagrammasi aralashmaning suyuqlanish (kristallanish) harorati va tarkibi orasidagi bog'lanishni ifodalaydi.* Suyuqlanish diagrammasi fizik – kimyoviy tahlil usuli bo'yicha (*termik tahlil usuli*) tuziladi va tahlil qilinadi.

Termik tahlil usuli *asosida sistemani sovutish yoki isitish vaqtida haroratning o'zgarish tezligini kuzatish yotadi.* Agar sovush vaqtida sistemada hech qanday fazaviy o'zgarishlar sodir bo'lmasa, uning harorati bir tekisda pasayadi, agarda biror fazaviy o'zgarishlar sodir bo'lsa, sovush chizig'ida modda haroratining pasayishi sekinlashib yoki to'xtab qolganligi kuzatiladi va gorizontal chiziq paydo bo'ladi. Fazaviy o'zgarishlar tugamaguncha harorat deyarli o'zgarmaydi. Undan keyin yana bir tekisda sovush davom etadi. Toza moddalar va ularning turli tarkibdagi aralashmalarining suyuqlanish haroratlarini aniqlab, sistemaning ***suyuqlanish diagrammasini*** chizish mumkin.

Sovush egri chiziqlari va suyuqlanish diagrammasi quyidagicha tuziladi va tahlil qilinadi:



V.1 – rasm. **Sovish egri chiziqlari**

Misol qilib V.1 – rasmda keltirilgan vismut (**Bi**) bilan kadmiy (**Cd**) lardan iborat aralashmalarga tegishli sistemani o'rganib chiqamiz. Buning uchun vismut va kadmiylardan **7ta** probirkaga aralashma tayyorlanadi. Toza vismut va kadmiylar ham alohida tekshiriladi.

1- va 9-chi chiziqlar toza vismut va toza kadmiylarga mos keladi Demak, **birinchi chiziq**, toza vismutni qotish haroratini ko'rsatadi.

Harorat avvaliga bir tekisda pasayadi. Bu vaqtda suyuq holdagi vismut soviydi. Harorat **271°C** yetganda toza vismut qota boshlaydi. Qotish vaqtida *kristallanish issiqligi chiqishi sababli* harorat o'zgarmay qoladi (*bu diagrammada gorizontal chiziqqa to'g'ri keladi*). Fazalar qoidasi nuqtai nazaridan qaraganda ham toza metall kristallanayotganda harorat o'zgarmay qolishi kerak, chunki bu vaqtda shu nuqtada *bir komponent va ikki faza bo'lganida* sistemaning erkinlik darajasi (*bosim o'zgarmas bo'lganligi uchun*) nolga teng

$$\Phi=2 \text{ va } F=1-2+1=0$$

Vismutning hammasi qotib bo'lgandan keyin harorat yana pasaya boshlaydi, bu yerda suyuq faza yo'qolib, fazalar soni birga teng bo'ladi va bitta erkinlik darajasi (*harorat*) paydo bo'ladi

$$\Phi=1 \text{ va } F=1-1+1=1$$

Toza kadmiyning qotish chizig'i vismutning qotish chizig'iga o'xshaydi (*V.1-rasm, 9 egri chiziq*), faqat farqi shundaki, vismut **271°C** da qotgan bo'lsa, kadmiy **321°C** da qotadi.

Qolgan **7ta** chiziq har xil tarkibdagi aralashmalarning sovush jarayonini ko'rsatadi. Masalan, **2-, 3-chi chiziqlarni** ko'rib chiqaylik. Avval suyuq qotishma soviy boshlaydi; bu vaqtda harorat bir tekis pasayadi. Moddalardan bittasi qota boshlagach, issiqlik ajralib chiqishi tufayli sovush tezligi pasayadi. Bu haroratda vismutning birinchi kristallari ajralib chiqa boshlaydi. Bu yerda toza metall qotayotgandagi kabi gorizontal chiziq hosil bo'lmasdan, balki *chiziq sinadi.*

Suyuqlikda vismut ajralib chiqqan sari unda kadmiyning nisbiy miqdori ko'paya boshlaydi. Harorat pasaygan sari vismut kristallari tobora ko'p ajralib chiqa boshlaydi. Suyuqlikda kadmiyning konsentratsiyasi orta boradi. Ikkinchi modda konsentratsiyasi oshib

borgan sari sinish nuqtasi pasayaveradi, va nihoyat, V.1 – rasmda **C** harfi bilan belgilangan haroratda (*vismut – kadmiy sistemasi uchun* **146°C**) vismut bilan kadmiy ham qattiq holda ajralib chiqa boshlaydi. Shu vaqtdan boshlab to qotishma tamomila qotib bo'lguncha harorat o'zgarmay qoladi. Aralashma qotib bo'lgach sovush davom etadi.

V.1-rasmdagi chiziqlar ichida ayniqsa **4 – chiziq** alohida diqqatga sazovordir. U chiziqning shakli toza metallarning qotish chizig'iga o'xshaydi. 4 – chiziqqa to'g'ri keladigan qotishma og'irlik jihatidan **60%** vismut va 40% kadmiydan iborat bo'lib, hamma aralashmalarning qotish haroratiga qaraganda *eng past haroratda* **(146°C)** qotadi. Bu qotishma – **evtektik qotishma** yoki **evtektika** deb yuritiladi.

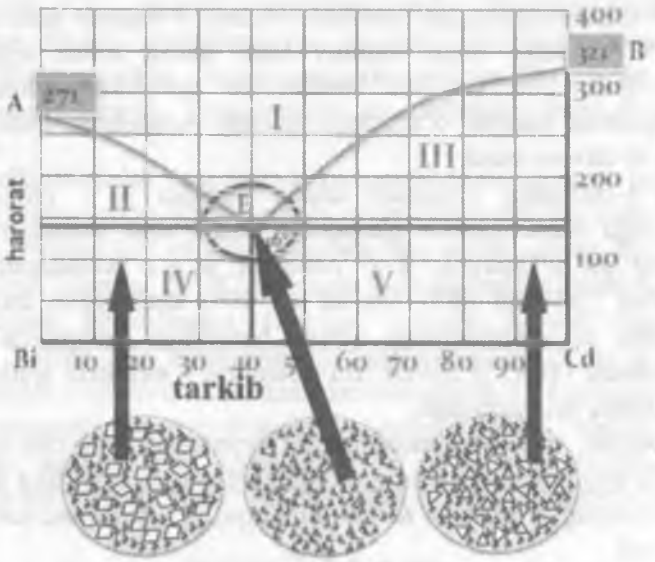
Demak, muayyan metallardan tayyorlangan barcha qotishmalar ichida eng past haroratda qotadigan aralashma evtektika deb ataladi. *Unda suyuq aralashma tarkibi bilan qattiq aralashma tarkibi bir xil bo'ladi.*

Agar aralashma tarkibida kadmiyning miqdori *40% kam bo'lsa, vismut erituvchi,* kadmiy erigan modda bo'ladi.

Agar aralashma tarkibida kadmiyning miqdori *40% ortiq bo'lsa,* aralashma sovutilganda avval kadmiy kristallari ajralib chiqadi; endi kadmiy erituvchi, vismut erigan modda hisoblanadi.

Aralashmada kadmiyning miqdori *faqat 40% teng bo'lgandagina* aralashma sovutilganda ham kadmiy, ham vismut kristallari ajralib chiqadi; ular o'zaro **qattiq evtektika hosil qiladi**.

Shunday qilib, tajribada olingan natijalar asosida *sovush egrilari grafigi* chizilib, evtektika hosil qiluvchi sistemaning **suyuqlanish diagrammasini** tuzish mumkin. Buning uchun olingan sovush egrilaridan *qotish nuqtalari* **tarkib – harorat** diagrammasiga ko'chirilib *suyuqlanish holat diagrammasi* chiziladi (V.2 – rasm).

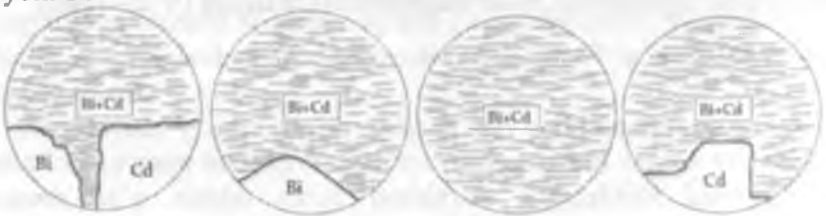


V.2–rasm. **Bitta evtektik nuqtaga ega bo'lgan ikki komponentli sistemaning suyuqlanish diagrammasi**

Bu diagrammada **A va B nuqtalar** toza moddalarning kristallanish haroratiga to'g'ri keladi. Ulardan yuqorida sistema suyuq holatda, **A, B** nuqtalardan pastda qattiq holatda bo'ladi.

Agar A **(Bi)** moddaga B modda **(Cd)** qo'shib borilsa, A moddaning *kristallanish harorati* A nuqtadan pastda bo'lib, B **modda** miqdori ortgan sari **AE chizig'i** bo'ylab pasayadi.

Xuddi shunga o'xshash **B** moddaga **A** modda qo'shib borilsa, kristallanish harorati **BE chizig'i** bo'ylab pasayadi. Bu chiziqlarda 2 tadan faza bor – ikkala moddaning suyuq aralashmasi va qattiq **A** yoki **B**.



E nuqta — 2 soha (Φ=2) F=2-2+1=1 — 1 soha (Φ=1) F=2-1+1=2 — 3 soha (Φ=2) F=2-2+1=1

1 sohada 1ta faza – ikkalasining suyuq aralashmasi bor (**Φ=1**).

AEB chizig'i "likvidus" deyilib, *suyuqlik chegarasini* bildiradi. Bu chiziqdan yuqorida sistema faqat suyuq holda mavjud bo'ladi.

2 sohada A va B ning suyuq aralashmasi va A ning kristallari;

3 sohada A va B ning suyuq aralashmasi va B ning kristallari mavjud.

CED chizig'i "solidus" chizig'i deyiladi va *qattiq faza chegarasini* ifodalaydi. Undan pastda konsentratsiya hisobga olinmaydi. U yerda faqat harorat erkinlik darajasi bo'ladi.

4 sohada A ning yirik kristali, A va B ning mayda kristallari;

5 sohada B ning yirik kristali va A va B ning mayda kristallari bor.

Diagrammadagi E **nuqta** eng past kristallanish nuqtasi bo'lib, unda A va B moddalar baravar kristallanadi. Bu nuqtaga to'g'ri keladigan aralashma **evtektik aralashma** deyiladi, harorat esa **evtektik harorat** deyiladi. Bu haroratdan pastda sistema suyuq holatda bo'lmaydi. Evtektik haroratda ikkala komponentning kristallari suyuq evtektik aralashma tarkibiga proporsional ravishda kristallanadi va oxirigacha shunday davom etadi.

E nuqtada uchta faza **Φ=3** mavjud bo'lib, erkinlik darajasi **F=0** ga teng.

Termik tahlil usuli – eng ko'p qo'llaniladigan usullardan biri bo'lib, uning yordamida turli aralashmalar shu tariqa tahlil qilinadi.

Termik tahlilning afzalligi shundan iboratki, bunda sistemadagi moddani toza holda ajratib olish shart bo'lmay, modda sistemada turgan holda uning miqdorini aniqlash imkonini beradi.

Tajriba qismi:

4 – LABORATORIYA ISHI.
IKKI KOMPONENTLI QATTIQ SISTEMALARNING SUYUQLANISH HOLAT DIAGRAMMASINI TUZISH

Ishning maqsadi: Ikki komponentli *inkongurent* qattiq sistemaning suyuqlanish haroratini tarkibga bog'liqligini $T_s = f(C)$ o'rganib, holat diagrammasini tuzish va aralashmaning evtektik

tarkibini aniqlash.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *probirka, elektr isitgich, ikki komponentli suyuq aralashma, idish va sovuq suv.*

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: 7 ta probirka olinib, ikkitasiga **8-10 g** atrofida texnik tarozida tortilgan toza moddalar, qolgan beshtasiga o'qituvchi tomonidan berilgan tarkibda tayyorlangan aralashmalar solinadi.

300 ml stakanda suv yoki glitserin (*moddaning suyuqlanish haroratiga qarab*) isitilib, probirkalardan biri u yerga solinadi. Modda suyuqlanib bo'lgandan keyin, probirkaning usti termometrli probka bilan yopiladi. *Bunda termometrning uchi probirka devoriga tegmasligi, suyuqlanmaning o'rtasida bo'lishi kerak.* So'ng, suyuqlanmali probirkani havo ko'ylagi vazifasini bajaruvchi kengroq probirkaga joylashtirilib, sekundomer ishga tushiriladi va modda to'liq kristallanib bo'lguncha har **0,5 minutda** termometr ko'rsatkichlari yozib boriladi. Har bir probirka uchun bu ish bajarib bo'lingandan keyin probirkani issiq suvli (yoki glitserinli) stakanga solib, aralashma qaytadan suyuqlantiriladi va termometr chiqarib olinadi.

Olingan natijalar asosida (sof komponentlar va aralashmalar uchun) *sovush egrilari* chiziladi. Egrilardagi *gorizontal chiziqlardan* kristallanishning boshlanish va tugash haroratlari topiladi hamda olingan ma'lumotlar **jadvalga** kiritiladi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

Tajriba №	Aralashma Tarkibi		Kristallanish boshlanish harorati, °C	Kristallanish tugash harorati, °C
	A	B		
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

"Harorat – vaqt" sovush egrilari (V.1– rasm) va jadvaldagi ma'lumotlardan foydalanib, sistemaning ***suyuqlanish*** (yoki qotish) ***diagrammasi*** (V.2– rasm) chiziladi. Buning uchun ordinatalar o'qiga kristallanishning boshlanish va tugash haroratlari, absissalar o'qiga esa aralashmalar tarkibi qo'yiladi.

Ish bajarish uchun komponentlar turi o'qituvchi tomonidan beriladi va quyidagicha bo'lishi mumkin:

1. **Naftalin-difenilamin**
2. **Azobenzol-naftalin**
3. **Benzoy kislotasi-naftalin**
4. **Naftalin-nitrotoluol**
5. **Fenol-metilamin**

Moddaning suyuqlanish haroratiga qarab, suvli hammom o'rniga moyli yoki glitserinli hammom ishlatiladi.

Mavzuga oid test savollari

1. Kimyoviy bir jinsli termodinamik sistemaga qanday sistema deyiladi?

A. Gomogen
B. Geterogen
V. Oddiy
G. Murakkab

2. Kimyoviy har xil jinsli termodinamik sistemaga qanday sistema deyiladi?

A. Geterogen
B. Gomogen
V. Oddiy
G. Murakkab

3. Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajralgan. ulardan o'z termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qism nima deyiladi?

A. Sistema
B. Tarkibiy qism
V. Faza
G. Komponent

4. Sistemadan ajratib olinganda mustaqil mavjud bo'la oladigan moddalar nima deyiladi?

A. Sistema
B. Komponent
V. Faza
G. Modda

5. Fazalar qoidasining asoschisi kim?

A. Nernst V. Karno
B. Gelmgols G. Gibbs

6. Harorat o‘zgarishi bilan fazalar tarkibining o‘zgarishi qaysi olimning qonunida o‘z aksini topgan?

A. Vrevskiy V. Lomonosov
B. Gibbs G. Konovalov

7. Bug‘ faza tarkibi bilan suyuqlik faza tarkibi va eritmaning umumiy bosimi orasidagi bog‘lanishi qaysi olimning qonunida o‘z aksini topgan?

A. Gibbs V. Konovalov
B. Vrevskiy G. Richag

8. Harorat ortganda porsial molyar bug‘lanish issiqligi katta bo‘lgan komponentning nisbiy miqdori bug‘ fazada oshadi. Bu qaysi qonun?

A. D.F. Konovalovning I-qonuni V. Richag qoidasi
B. M.S. Vrevskiyning II-qonuni G. M.S. Vrevskiyning I-qonuni

9. Biror komponentning nisbiy miqdori suyuq fazada oshirilsa, bug‘ fazada ham uning miqdori ortadi. Bu qaysi qonun?

A. D.F. Konovalovning I-qonuni V. Richag qoidasi
B. M.S. Vrevskiyning II-qonuni G. M.S. Vrevskiyning I-qonuni

10. Eritmaga qo‘shilganda eritmaning umumiy bug‘ bosimini oshiruvchi komponent bug‘ fazada nisbatan ko‘p bo‘ladi. Bu qaysi qonun?

A. M.S. Vrevskiyning II-qonuni V. D.F. Konovalovning I-qonuni
B. Richag qoidasi G. M.S. Vrevskiyning I-qonuni

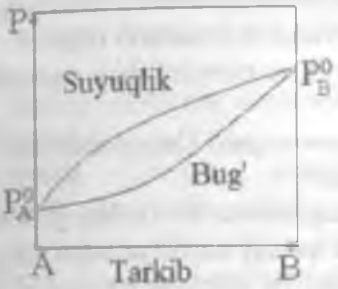
11. Bug‘ va suyuqlikning egrilarining o‘rtasi geterogen sohadan iborat bo‘lib, bug‘ suyuqlik bilan muvozanatda turadi. Geterogen soha ichidagi figurativ nuqtalarda suyuq va bug‘ fazada turgan

moddalarning miqdori va fazalarning tarkibi asosida aniqlanadi. Bu qaysi qonun?

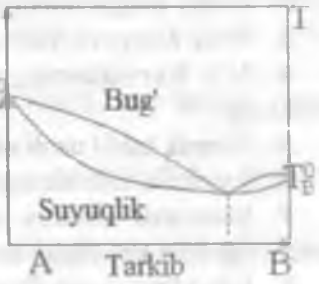
A. M.S. Vrevskiyning II-qonuni
V. Richag qoidasi
B. D.F. Konovalovning I-qonuni
G. M.S. Vrevskiyning I-qonuni

12. Richag qoidasining chizmasini ko'rsating?

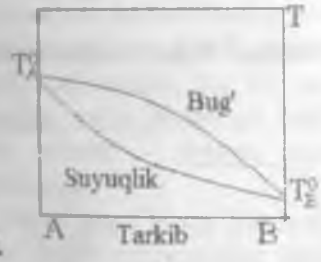
A.



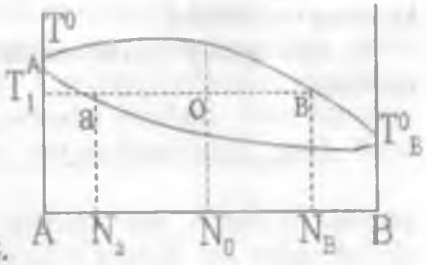
V.



B.



G.



13. Sistemaning termodinamik holatini aniqlash uchun zarur bo'lgan parametrlarning eng kichik soniga nima deyiladi?

A. Valentlar soni
V. Komponentlar soni
B. Erkinlik darajalar soni
G. Ionlar soni

14. Likvidus chizig'ining ma'nosini ayting.

A. Suyuq fazani ajratuvchi chiziq
V. Qattiq fazani ajratuvchi chiziq
B. Gaz fazani ajratuvchi chiziq
G. Bug' fazani ajratuvchi chiziq

15. Solidus chizig'ining ma'nosini ayting.

A. Suyuq fazani ajratuvchi chiziq V. Qattiq fazani ajratuvchi chiziq

B. Gaz fazani ajratuvchi chiziq G. Bug' fazani ajratuvchi chiziq

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Binar sistemalarning holat diagrammalari.
2. Oddiy diagramma (*suyuqlanish diagramma*) ni izohlang.
3. Fizik kimyoviy tahlil usullari haqida nimalarni bilasiz?
4. N.S. Kurnakovning uzluksizlik va mos kelishlik tamoyillarini izohlang.
5. Termik tahlil usuli nimaga asoslangan? Uning mohiyati.
6. Evtektika deb nimaga aytiladi?
7. Evtetikali sistema holat diagrammasini izohlang. Evtetika nuqtasiga mos keladigan aralashma qanday xususiyatlarga ega.
8. Likvidius va solidius chiziqlari. Bu chiziqlar qanday bog'liqlikni ifodalaydi?
9. Kongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini keltiring va izohlang.
10. Inkongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini izohlang.

VI. NOELEKTROLIT ERITMALAR

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

SUYULTIRILGAN ERITMALARNING XOSSALARI

Ikkita suyuqlik bir-birida aralashtirilsa uchta hol ro'y beradi:

1) cheksiz aralashadigan (cheksiz erish) – suv-spirt, suv-atseton;

2) qisman aralashadigan (chegarali erish) – suv-fenol, suv-anilin;

3) butkul bir-birida erimaslik – suv-simob, suv-benzol, suv-xloroform va h.z.

Bir-birida cheksiz aralashadigan suyuqliklar xossasi boshqalardan keskin farq qiladi.

Bu mavzuda erituvchiga nisbatan eritmaning termodinamik xossalarini o'zgarishi ko'rib chiqiladi:

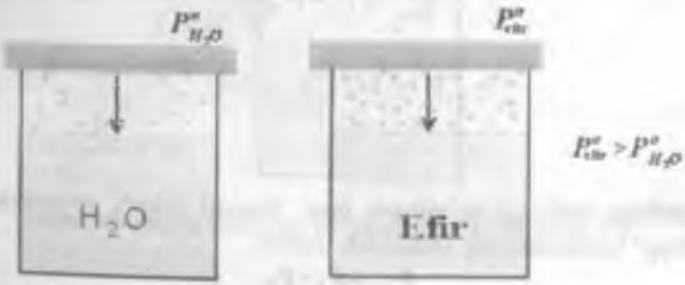
-to'yingan bug' bosimining pasayishi;

-qaynash haroratining ortishi;

-muzlash haroratining pasayishi va osmotik bosim.

Eritmalarning ularda erigan moddaning tabiatiga emas, uning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan xossalari kolligativ *(kollektiv)* xossalar, ya'ni bir-biriga bog'liq xossalar deyiladi. **Ular umumiy bitta sabab - erigan modda zarrachalarining soni** bilan ifodalanadi.

Erituvchiga biron bir modda solinsa, faqat erigan moddaning emas, balki erituvchining ham xossasi o'zgaradi. Bu erigan modda va erituvchi molekulalarining ta'sirlanishiga bog'liq.

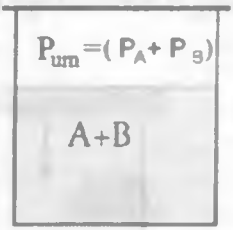


Raul qonuni (1830-1901) erigan moddaning erituvchining fizik xossalariga ta'siriga oid. Bu qonun termodinamikaning ikkinchi qonunidan kelib chiqadi. Ya'ni, $\Delta G=0$ termodinamik muvozanatdagi fizikaviy jarayonlar uchun taalluqlidir.

Agar usti yopiq idishga toza erituvchi solinsa, bug'lanish va kondensatsiya sodir bo'ladi. Ma'lum vaqtdan so'ng sistemada dinamik muvozanat **($\Delta G=0$)** hosil bo'ladi. Ya'ni, suyuqlik sathidan bug'lanayotgan zarrachalar (*vaqt birligida*) gaz muhitidan suyuqlikka o'tayotgan zarrachalar soniga teng bo'ladi.

Suyuqlik bilan muvozanatda turgan bug' - to'yingan bug' deyiladi. *To'yingan bug' bosimi – suyuqlikning bug' holatga o'tishga intilishidir.* Bunday toza erituvchining bug' bosimi yoki to'yingan bug' bosimi P_0 bilan belgilanadi. Toza suyuqlikning to'yingan bug' bosimi faqat uning **tabiatiga bog'liq.** Suyuqlik molekulalari orasidagi tortishish, ta'sirlashish kuchlari qancha kuchli bo'lsa, uning ustidagi bug' bosimi shuncha past bo'ladi, va aksincha sust bo'lsa, uning to'yingan bug' bosimi shuncha yuqori bo'ladi. Bug' bosimining qiymati berilgan haroratda barometrlarda o'lchanadi. Berilgan haroratda toza erituvchining to'yingan bug' bosimi (P_0) doimiy qiymatga ega va erituvchining termodinamik xarakteristikasi hisoblanadi. Haroratning ortishi **Le-Shatele prinsipiga** muvofiq erituvchi ustidagi bug' bosimini oshiradi, chunki bug'lanish endotermik jarayon $\Delta H_{bug'}>0$.

Bizga 2ta suyuqlik aralashmasi berilgan bo'lsa, uni isitilsa, A va B moddalar bug'lanadi. To'yingan bug' bosimini hosil qilishda ikkala komponent qatnashadi.



Aralashma ustidagi to'yingan bug' bosimi ikkala suyuqlikning Parsial bug' bosimlari yig'indisidan iborat:

$$P_{um}=P_A+P_B$$

P_A, P_B – A va B suyuqliklarning Parsial bug‘ bosimlari.

Parsial bug‘ bosimi – to‘yingan bug‘ bosimining bitta suyuqlikka to‘g‘ri keladigan qismi.

Bug‘ tarkibidagi A va B komponentlar miqdorlarining nisbati, suyuq aralashma tarkibidagi A va B lar miqdorlarining nisbati bilan bir xil bo‘lmaydi. Chunki ikkala suyuqlikning bug‘ bosimlari har xil bo‘ladi. Bu eritmalarning to‘yingan bug‘ bosimlarini o‘rganib Raul quyidagi xulosaga keldi: **biror komponentning parsial bug‘ bosimi uning suyuqlikdagi molyar qismiga to‘g‘ri proporsional** (Raulning I-qonuni)

$$P_A=K\cdot N_A \qquad P_B=K\cdot N_B \qquad \textbf{(VI.1)}$$

Erituvchi to‘yingan bug‘ bosimining pasayishi. Raul I qonuni formulasiga murojaat qilamiz:

$$P_A=K\cdot N_A \qquad P_B=K\cdot N_B$$

K – proportsionallik koeffitsiyenti.

$N_A=1$ bo‘lganda $K=P_A=P_A^0$ bo‘ladi va Raul qonuni formulalarini quyidagi ko‘rinishda yozish mumkin:

$$P_A=P_A^0\cdot N_A \qquad P_B=P_B^0\cdot N_B \qquad \textbf{(VI.2)}$$

Raul I qonuni formulasini **noelektrolit qattiq moddalarning eritmalari** uchun keltirib chiqarish mumkin (*suvdagi eritmalari elektr tokini o‘tkazmaydigan moddalar **noelektrolitlar deyiladi.** Qand, glitsirin, spirt, mochevina kabi moddalarning suvdagi past konsentratsiyali eritmalari Vant-Goff va Raul qonuniyatlariga bo‘ysunadi).*

$N_A+N_B=1$ ligidan $N_A=1-N_B$ kelib chiqadi.

N_A – erituvchining molyar hissasi;

N_B – erigan moddaning molyar hissasi.

$$P_A=P_A^0\cdot N_A=P_A^0\cdot(1-N_B) \qquad \textbf{(VI.3)}$$

$P_A=P_A^0-P_A^0\cdot N_B$ undan $P_A^0\cdot N_B=P_A^0-P_A$

$$\frac{P_A^0-P_A}{P_A^0}=N_B \quad \text{yoki} \quad \frac{P^0-P}{P^0}=N_B \qquad \textbf{(VI.4)}$$

P^0 - toza erituvchi ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi, Pa;

P - eritma ustidagi erituvchining to'yingan bug' bosimi, Pa;

$P^0 - P$ - eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining absolyut kamayishi;

$\frac{P^0 - P}{P^0}$ - eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy kamayishi.

Yuqoridagi tenglamadan Raul I qonunining yana bir ta'rifi kelib chiqadi: **Uchuvchan bo'lmagan noelektrolit modda saqlagan eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng.**

Eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi – ***haroratga, erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmay, faqat eritma konsentratsiyasiga bog'liq.*** Shuni ta'kidlash lozimki, Raul qonuni asosan *ideal eritmalarga*, qisman *suyultirilgan real eritmalarga* ham xosdir.

Bu qonun asosida eritma ustidagi bug' bosimini hisoblab topish mumkin, *masalan:* 18g glyukozani 1000g suvdagi eritmasi ustidagi bug' bosimi 100°C da nechaga teng bo'ladi? Toza suvning shu haroratdagi bug' bosimi 101,325kPa.

Yechish:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_B \text{ dan } P = P^0 \cdot (1 - N_B)$$

Glyukozaning eritmadagi molyar hissasi

$$N_B = \frac{n_{glukoza}}{n_{suv} + n_{glukoza}} = \frac{18/180}{1000/18 + 18/180} = 0{,}015$$

$$P = P^0 \cdot (1 - N_B) = \mathbf{101{,}325\ (1 - 0{,}015) = 99{,}78 kPa}$$

Demak, eritma ustidagi bug' bosimi **99,78 kPa** ga teng.

SUYULTIRILGAN ERITMALARNING QAYNASH VA KRISTALLANISH HARORATLARI

Uchmaydigan modda eritmasining qaynash harorati har doim toza erituvchinikidan (*bir xil bosimda*) yuqori bo'ladi hamda uchuvchan bo'lmagan modda saqlagan suyultirilgan eritma ustidagi toza erituvchi bug' bosimining pasayishi, suyultirilgan eritmalarni toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlashiga sabab bo'ladi.

Erigan moddalarni suvning muzlash haroratini pasaytirish qobiliyatidan sanoatda antifriz tayyorlashda qo'llaniladi.

Raul qonuni har qanday harorat uchun to'g'ri. VI.1 – rasmda toza erituvchi (1) va eritmalar (2,3) ustidagi to'yingan bug' bosimlarining haroratga bog'liqlik egrilari keltirilgan.

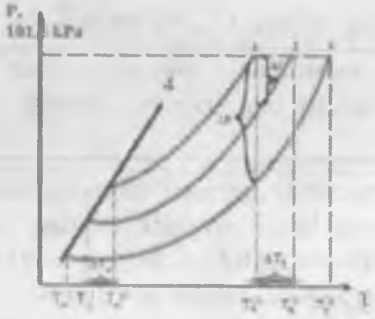
Bunda

$$N_A > N'_A > N''_A \qquad N'_B < N''_B$$

Suyuqlik ustidagi bug' bosimi tashqi atmosfera bosimiga tenglashganda suyuqlik qaynaydi. Bu T^0_q, T'_q, va T''_q nuqtalarga to'g'ri keladi. Ko'rinib turibdiki, eritma erituvchiga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi:

$$T''_q > T'_q > T^0_q$$

$\Delta T_q = T_{eritma} - T^0_{erituvchi}$ eritma qaynash haroratining ortishi deyiliad. Eritma konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, ΔT_q shuncha katta bo'ladi. ΔT_q bilan eritmaning molyarligi orasidagi miqdoriy bog'lanish **Klauzius-Klapeyron** tenglamasidan kelib chiqadi:



VI.1 – rasm. **Eritma bug' bosimining konsentratsiyaga bog'liqligi grafigi**

1 – toza erituvchi uchun;

2 – past konsentratsiyali eritma uchun;

3 – yuqori konsentratsiyali eritma uchun;

4 – muz holatdagi erituvchining bug‘ bosimini haroratga bog‘liqligi.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{TV} \quad \textbf{PV=RT dan} \quad V = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P \cdot \Delta H_{bug'l}}{RT^2} \quad \text{dan} \quad \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{\Delta H_{bug'l}}{RT^2} \cdot \Delta T_q$$

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{P^0 - P}{P^0} = N_B \quad edi. \qquad N_B = \frac{\Delta H_{bug'l.}}{RT^2} \cdot \Delta T_q \quad \text{bundan}$$

$$\Delta T_q = \frac{RT^2 N_B}{\Delta H_{bug'l.}}; \qquad \Delta T_q = \frac{RT^2 N_B}{1000 \cdot \lambda_{bug'lanish}} \qquad \textbf{(VI.5)}$$

λ - 1g toza erituvchining qaynash haroratidagi bug‘lanish issiqligi.

$$\frac{RT^2}{1000 \cdot \lambda} = E \quad \text{E – } \textbf{ebulioskopik konstanta} \qquad \textbf{(VI.6)}$$

$$\Delta T_q = E \cdot C_m \qquad \textbf{(VI.7)}$$

C_m – 1000g erituvchida erigan modda miqdori *(molyal konsentratsiya)*.

Agar **C=1** mol/kg bo‘lsa, ΔT_q **=E** bo‘ladi.

Ebulioskopik konstanta 1000g erituvchida 1 mol noelektrolit modda eriganda eritmaning qaynash harorati qanchaga ortishini ko‘rsatadi.

Suyuqlikning muzlash harorati shunday haroratki, unda muz ustidagi bug‘ bosimi bilan suyuqlik ustidagi bug‘ bosimi bir xil bo‘ladi. **Ya’ni, suyuqlik ustidagi bug‘ bosimi muz ustidagi bug‘ bosimiga tenglashganda suyuqlik muzlaydi.**

Eritma toza erituvchidan farqli o‘laroq, to‘laligicha bitta doimiy haroratda qotmaydi. Ma’lum bir haroratda kristallar paydo bo‘lib,

harorat pasayishi bilan kristallar soni ortadi va pirovardida butunlay qotadi. Suyultirilgan eritmalar toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi. *Lomonosov o'z davrida dengiz suvi 273K emas, balki pastroq haroratda muzlashini isbotlagan. Bu keyinchalik Raulning ikkinchi qonuniga asos bo'ldi.*

Eritmalarning muzlash harorati ΔT_M - muzlash haroratining pasayish qiymati bilan xarakterlanadi.

VI.1-rasmdagi 4-egri chiziq muz fazasi va suyuqlik fazalari ustidagi erituvchi bug' bosimi bilan harorat orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Erituvchi va eritma muzlash haroratlarini topish uchun 1, 2, 3 egri chiziqlarni 4 egri chiziq bilan kesishguncha davom ettiramiz va u nuqtalardan obsissa o'qiga perpendikulyar tushiramiz.

$T_M^0 > T_M > T_M'$; konsentratsiya qancha yuqori bo'lsa, muzlash harorati shuncha past, ΔT_M shuncha katta bo'ladi.

$\Delta T_M = T_{erituvchi} - T_{eritma}$ - eritma muzlash haroratining pasayishi deyiladi.

ΔT_M bilan (N_B) konsentratsiya orasidagi miqdoriy bog'lanishni yuqoridagiga o'xshab Klauzius-Klapeyron tenglamasidan keltirib chiqariladi:

$$\Delta T_M = K \cdot C_m \qquad \textbf{(VI.8)}$$

Eritma muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyaligiga to'g'ri proporsional.

K – krioskopik konstanta bo'lib

$$K = \frac{RT_M^2}{\rho \cdot 1000} \qquad \textbf{(VI.9)}$$

Krioskopik konstanta 1000g erituvchida 1mol noelektrolit modda eriganda uning muzlash harorati qanchaga pasayishini bildiradi.

VI.7 va VI.8 formulalar Raulning II-qonuni formulasi hisoblanadi.

Raulning II-qonuni quyidagicha ta'riflanadi: noelektrolit eritmaning qaynash haroratini ortishi yoki muzlash haroratini pasayishi erigan moddaning molyal konsentratsiyasiga to'g'ri

proporsional bo'lib, erigan moddaga bog'liq emas.

Raul II qonunining formulasidan foydalanib, erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash mumkin:

$$C_m = \frac{g \cdot 1000}{G \cdot M} \qquad \Delta T_q = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot M} \quad \text{bundan}$$

$$M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_q} \qquad (\textit{ebulioskopik usul}) \qquad \textbf{(VI.10)}$$

$$\Delta T_M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot M} \quad \text{bundan}$$

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_M} \qquad (\textit{krioskopik usul}) \qquad \textbf{I.11)}$$

Ebulioskopik va krioskopik konstantalarning qiymati erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lib, erigan modda tabiatiga va miqdoriga bog'liq emas.

2-jadval

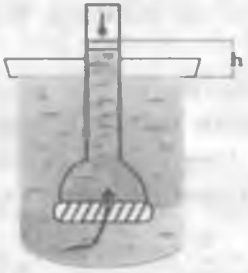
Ayrim erituvchilarning krioskopik va ebulioskopik konstantalari

Erituvchi moda	K, grad/mol	E, grad/mol	Erituvchi moda	K, grad/mol	E, grad/mol
Sirka kislota	3,90	2,93	Etanol	-	1,23
Benzol	5,12	2,64	Naftalin	6,8	5,65
Kamfora	40,0	-	Suv	1,86	0,514

ERITMALARNING OSMOTIK BOSIMI

Erituvchini o'tkazadigan, ammo erigan moddani o'tkazmaydigan parda *yarim o'tkazgich parda* deyiladi. Agar idishni yarim o'tkazgich membrana bilan ikki bo'limga bo'lsak, birinchisiga eritma, ikkinchisiga toza erituvchi quysak, erituvchi eritma tomonga o'ta boshlaydi. Erituvchining yarim o'tkazgich membrana orqali past konsentratsiyali eritma tomonga bir yoqlama diffuziyasi – **osmos** deyiladi.

Rasmdagi h balandlikda o‘tish tezliklari tenglashadi, muvozanat qaror topadi. Shu muvozanat holatiga to‘g‘ri kelgan gidrostatik bosim – **osmotik bosim** deyiladi. **Boshqacha aytganda osmos hodisasini to‘xtatish uchun eritmaga berilishi kerak bo‘lgan bosim - *osmotik bosim* hisoblanadi.**



Osmotik bosim membrananing va eritmada erigan moddaning tabiatiga bog‘liq bo‘lmay, **eritmaning konsentratsiyasiga bog‘liq**, hatto undan katta bo‘lishi mumkin. Osmos hodisasi odam, hayvon va o‘simlik organizmlari hayotida katta ahamiyatga ega. *Hujayralarga dorilarning, to‘yintiruvchi moddalarning kirishi, modda almashinish mahsulotlarining chiqib ketishi osmosga asoslangan.*

*Osmotik bosimni taxminiy aniqlash uchun biologik usullarni ham qo‘llash mumkin **(Gyugo de–Friz)**. Agar qattiq sellyuloza qobig‘i, yarim o‘tkazgich protoplazma, hujayra sharbatidan iborat o‘simlik hujayrasini gipotonik eritmaga solsak, endoosmos natijasida protoplazma tashqi qobig‘ga siqilgan bo‘ladi. Tashqi suyuqlikning osmotik bosimini oshira borsak, u gipertonik bo‘lib qoladi va ekzoosmos kuzatiladi, natijada hujayra protoplazmasi bujmayadi va tashqi qobig‘dan chetlashadi. Mikroskop tagida boradigan bu hodisani plazmoliz deyiladi. Osmotik bosimni mikroskopsiz, vizual ham kuzatish mumkin. Buning uchun hayvonlarning hujayralarini – qizil qon zarrachalarini ko‘ramiz. Ular mustahkam tashqi qobig‘ga ega emas, shuning uchun gipotonik eritmada ularning qobig‘i, suv uning ichiga kirgani tufayli, hosil bo‘lgan bosimga chidav olmasdan yirtiladi va suyuqlik qizil rangga bo‘yaladi (gemoliz deyiladi).*

***De-Friz** o‘zining tadqiqotlariga asoslanib quyidagi xulosaga kelgan:*

Bir xil haroratda turli moddalarning bir xil molyar konsentratsiyada olingan eritmalarining osmotik bosimi bir xil bo'ladi yoki ekvimolekulyar eritmalar **o'zaro izotonik** bo'ladi.

Pfefer va **De-Frizning** tekshirishlariga asoslanib, 1886-yilda **Vant-Goff** eritmalarning fizikaviy nazariyasini yaratdi, osmotik bosimning konsentratsiya va haroratga bog'liqlik qonuniyatlarini topdi:

suyultirilgan eritmalarda erigan modda o'zini xuddi shu sharoitdagi gazga o'xshab tutadi. Erigan modda gaz holatida bo'lib, eritma hajmiga teng hajmni egallaganda hosil qiladigan bosimi shu eritmaning osmotik bosimiga teng bo'ladi

$\pi V = nRT$ $\quad \pi = \frac{n}{V}RT$ $\quad n/V = C$ bo'lgani uchun

$$\boxed{\pi = CRT} \qquad \textbf{(VI.12)}$$

π – osmotik bosim;
V – eritma hajmi;
n – mollar soni;
C – molyar konsentratsiya.

Osmotik bosim erigan modda molyar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional. Formuladagi π konsentratsiya va haroratga bog'liq bo'lib, erigan modda tabiatiga bog'liq emasligi ko'rinib turibdi.

Noma'lum modda eritmasining osmotik bosimini o'lchab, uning molyar massasini aniqlash mumkin:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \qquad \pi = \frac{mRT}{M \cdot V}$$

$$M = \frac{mRT}{\pi \cdot V} \qquad \textit{(osmometrik usul)} \qquad \textbf{(VI.13)}$$

Demak, yuqorida ko'rib chiqilgan eritmalarning xossalari – ΔP, ΔT_q, ΔT_M va π – erigan moddaning mollar soniga bog'liq bo'lganligi uchun ularni o'lchash orqali ***erigan moddaning molekulyar massasini hisoblab topish mumkin.***

Elektrolitlar eritmasi Raul va Vant-Goff qonunlariga bo'ysunmaydi. Vant-Goff tajriba natijalariga asoslangan holda: *«elektrolitlar eritmasida molekulaning dissotsiatsiyalanishi hisobiga erigan modda zarrachalari soni ko'p bo'ladi»*, - degan xulosaga keldi. Shu sababli, elektrolit eritmalarida noelektrolit eritmalariga nisbatan qaynash harorati va osmotik bosimining ortishi hamda erituvchining to'yingan bug' bosimi va muzlash haroratlarining pasayishi xuddi shu konsentratsiyali noelektrolitlarnikiga nisbatan yuqori bo'lishi kuzatiladi. Bu o'zgarishlar moddaning dissotsiatsiyalanish darajasiga bog'liq.

Shu chetlanishlarni hisobga olgan holda Vant-Goff elektrolit eritmalari uchun Raul qonuniga tuzatish, ya'ni **izotonik koeffitsiyent – *i*** ni kiritdi.

Izotonik koeffitsiyent quyidagicha topiladi:

$$i = p^{taj}/p^{noz} = \Delta T_q^{taj}/\Delta T_q^{noz} = \Delta T_m^{taj}/\Delta T_m^{noz} \qquad \textbf{(VI.14)}$$

Izotonik koeffitsiyent elektrolit eritmalari uchun har doim 1 dan katta bo'lib, suyultirish bilan ortib boradi.

Dissotsiatsiya darajasi va izotonik koeffitsiyent orasidagi bog'liqlikni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$i = 1 - \alpha + n\alpha \qquad \textbf{(VI.15)}$$ bundan

$i = 1 + \alpha(n-1)$ - bu formula orqali tajribada izotonik koeffitsiyent miqdorini aniqlab, kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiyalanish darajasini hisoblab topish mumkin:

$$i - 1 = \alpha(n-1) \qquad \text{yoki} \qquad \alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

i – izotonik koeffitsiyent;

n – bitta molekula dissotsiatsiyalangandagi ionlar soni;

α– dissotsiatsiyalanish darajasi.

Noelektrolit eritmalarida **i=1, α=0**. Elektrolit eritmalari uchun esa izotonik koeffitsiyentni hisobga olish kerak, ularda **i >1, α>0.**

U holda erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash formulasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$M = \frac{i \cdot K \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T_m \cdot m_0} \qquad M = \frac{i \cdot E \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T_q \cdot m_0}$$

Tajriba qismi:

5 – LABORATORIYA ISHI. ERIGAN MODDANING MOLEKULYAR MASSASINI KRIOSKOPIK USULDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Bir molyarli eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ortishini aniqlab, eritmada erigan moddaning molekulyar massasini; erigan moddaning konsentratsiyasini; kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiya darajasini; kuchli elektrolitlarning aktivlik koeffitsiyentini topish mumkin.

Talabalar mashg'ulot davomida mustaqil ravishda eritmaning muzlash haroratini aniqlab, Raulning ikkinchi qonuni asosida erigan moddaning molekulyar massasini hisoblab topadilar.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *kendal kolbasi,shtativ, elektr isitgich, termometr, benzoy va salitsil kislotalar.*

Rasta usuli bo'yicha erigan moddaning molekulyar massani aniqlashda erituvchi sifatida benzoy kislotadan foydalaniladi. Benzoy kislotaning krioskopik konstantasi **K=8,788 ga** teng bo'lib, uning muzlash haroratlari farqini oddiy termometr yordamida o'lchash mumkin. Bu usul bilan benzoy kislotada eriydigan, lekin u bilan ta'sirlashmaydigan moddalarning molekulyar massasini, ular juda oz miqdorda bo'lsa ham aniqlash mumkin.

***Izoh*: benzoy kislota** – C_6N_5COOH ($C_7H_6O_2$), M=122,05; rangsiz kristall; T_{suyul}=122,4°C, T_{qayn}=249,2°C, E=6,09°

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: Tajriba o'tkazish uchun benzoy kislota va salitsil kislotalardan jadvalda berilgan nisbatda (3-jadval) aralashma tayyorlab olinadi. Ingichka quruq shisha kapillyarning bittasiga ma'lum nisbatda benzoy kislota va salitsil kislotadan iborat aralashmadan, ikkinchisiga toza benzoy kislotadan solinadi.

3-jadval

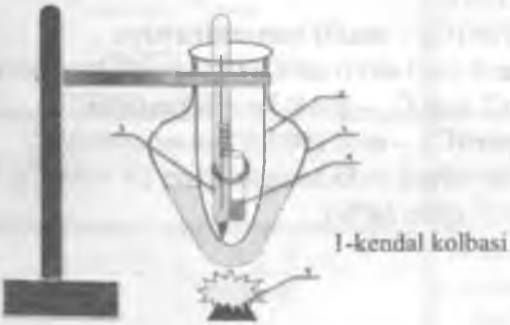
Benzoy kislota(mg)	0,68	0,76	0,84	0,90	0,55	0,62	0,73	0,82	0,70	0,58
Salitsil kislota(mg)	0,32	0,24	0,16	0,10	0,45	0,38	0,27	0,18	0,30	0,42

Ikkala shisha kapillyar (4) termometrning simob ustunchasiga (3) ikki tarafdan mahkamlanadi va vazelin moyli (1) kolbaga o'rnatilgan *havo g'ilofiga* ya'ni ichki shisha idishga (2) asta tushirilib, aralashma suyuqlanib (gaz gorelkasi (5)) ketguncha qizdiriladi.

VI.2-rasmda ko'rsatilganidek, kapillyar rezina xalqa bilan mahkamlanganda, uning to'ldirilgan qismi termometrning simobli rezervuari bilan barobar turishi kerak. Termometrni mahkamlashda g'ovakli tiqin bo'lakchalaridan foydalaniladi. Termometrning simobli rezervuari havo g'ilofi tubiga tegmasligi lozim. Hammomdagi moy sathi kapillyarning yuqori tomonidan balandroq turishi kerak. Ishlash vaqtida havo g'ilofini moy hammomidan olish man etiladi.

Suyuqlanish harorati odatdagi usulda o'lchanadi. Avval qizdirishni sekin olib borib, *oxirgi kristallarning suyuqlanish harorati*, so'ngra tez sovutilib, *birinchi kristallarning hosil bo'lish harorati aniqlanadi* va yozib olinadi.

Izoh: keyingi har bir aralashmani qizdirishni oldindan sovutilgan hammomda olib borish zarur.



VI.2 – rasm. **Krioskopik usulda erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash qurilmasi**

Tajriba bir xil natija olinguncha bir necha marta qaytariladi. Olingan natija asosida salitsil kislotaning molekulyar massasi hisoblanadi.

$$\Delta T_k = K\frac{g\cdot 1000}{M\cdot G} \quad bundan \quad M = \frac{K\cdot g\cdot 1000}{G\cdot \Delta T_k}$$

K – benzoy kislotaning krisokopik doimiysi

G – benzoy kislotaning massasi (ya'ni, erituvchining massasi)

g – salitsil kislotaning massasi (ya'ni, erigan moddaning massasi)

$\Delta T_K = T_{erituvchi} - T_{eritma}$ – erituvchi va eritma kristallanish haroratlari orasidagi farq.

***Izoh*: salitsil kislota** – $C_7H_6O_3$, M=138,12; rangsiz kristall; $T_{suyul.}$=159,5°C, $T_{qayn.}$=211°C

Amaliy mashg'ulot.
Mavzuga oid misollar

Eritma konsentratsiyasi. Kontsentratsiya (consentration) – lotin tilidan olingan bo'lib, miqdor ma'nosini beradi. Eritmalar tayyorlashda turli xil konsentratsiyalardan foydalaniladi. Har qanday usul o'z joyida ahamiyatga ega.

1. Erigan moddaning massa ulushi (ω) yoki foiz ($C_{\%}$) konsentratsiya

2. Molyar (C_M – mol/l) konsentratsiya

3. Normal yoki ekvivalent (C_n – erv/*l*) konsentratsiya

4. Titr (T ёки C_T – g/ml) konsentratsiya

5. Molyar (C_m – mol/1000r) konsentratsiya

6. Molyar ulush yoki molyar qism (N yoki C_N, %)

7. Hajmiy qism (φ%)

1 - ilova

Eritma konsentrasiyalarining bir-biriga bog'liqligi

№	*Formula*	*Nomi*
1.	$\omega = \frac{m_{organmodda}}{m_{eritma}}$; $\omega = \frac{m_{organmodda}}{m_{organmodda} + m_{erituvchi}}$; $m = V \cdot \rho$; $\omega = \frac{m_{organmodda}}{V \cdot \rho}$	Massa ulushi
2.	$C_M = \frac{n_{(mol)}}{V_{(l)}}$ yoki $C_M = \frac{n_{(mol)}}{V_{ml}} \cdot 1000$; $n = \frac{m_{organmodda}}{M_r}$; $C_M = \frac{m_{organmodda}}{M_r \cdot V_{(l)}}$ yoki $C_M = \frac{m_{organmodda} \cdot 1000}{M_r \cdot V_{(ml)}}$	Molyar konsentratsiya
3.	$C_N = \frac{m_{organmodda}}{E \cdot V_{(l)}}$; $C_N = \frac{m_{organmodda} \cdot 1000}{E \cdot V_{(ml)}}$	Normal konsentratsiya
4.	$T = \frac{m_{organmodda}}{V_{(eritma)}}$; $T = \frac{C_N \cdot E}{1000}$; $T = \frac{C_M \cdot M_r}{1000}$	Titr
5.	$N = \frac{\nu_{organmodda}}{\nu_{(organmodda)} + \nu_{erituvchi}}$; $C_N = \frac{\nu_{organmodda}}{\nu_{(organmodda)} + \nu_{erituvchi}} \cdot 100\%$	Molyar ulush
6.	$C_M = \frac{C_\% \cdot \rho \cdot 10}{M_r}$; $C_\% = \frac{C_M \cdot M_r}{\rho \cdot 10}$	Molyar va foiz konsentratsiyalar bog'liqligi
7.	$C_N = \frac{C_\% \cdot \rho \cdot 10}{E}$; $C_\% = \frac{C_N \cdot E}{\rho \cdot 10}$	Normal va foiz konsentratsiyalar bog'liqligi
8.	$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$	Eritma konsentratsiyasi va hajmi bog'liqligi

2 - ilova

Noelektrolit eritmalar (nazariy)	Elektrolit eritmalar (tajribada)	
$(P_{osm})_{naz}=cRT;$	$(P_{osm})_t=(ic)\ RT$	Osmotik bosim
$(\Delta T_t)_{naz}=kC;$	$(\Delta T_m)_t=ikC$	Muzlash haroratining pasayishi
$(\Delta T_q)_{naz}=EC$	$(\Delta T_q)_{naz}=iEC$	Qaynash haroratining ortishi
$\frac{P^o-P}{P^o}=\frac{\Delta p}{P^o}=\frac{n_2}{n_1+n_2}$;	$\frac{P^o-P}{P^o}=\frac{\Delta p}{P^o}=\frac{in_2}{n_1+n_2}$	Bug' bosimi
$(M)_{naz}=\frac{E\cdot g\cdot 1000}{G\cdot\Delta T}$	$(M)_n=\frac{iE\cdot g\cdot 1000}{G\cdot\Delta T}$	Molekulyar massa

1. 200ml eritmada 1,6g natriy gidroksid erigan. Eritmaning molyar konsentratsiyasini hisoblang.

Yechish: Molyar konsentratsiya $C=\frac{m}{M\cdot V}$

m – erigan modda massasi, g.
M – erigan modda molyar massasi, g-mol
V – eritma hajmi, l.

$M_{NaOH}=40$

$$C=\frac{1,6}{40\cdot 0,2}=0,2\ \text{mol/l}$$

2. 5% fruktoza eritmasining molyar konsentratsiyasini hisoblang. Eritmaning zichligi 1,03 g/sm^3.

Yechish: 5g fruktoza 100g eritmada erigan. 1 eritmaning massasi

$m=\rho\cdot V=1,03\cdot 1000=1030\ \text{g}$

$$5\ \text{g}-100\ \text{g}$$
$$x\ \text{g}-1030\ \text{g}$$
$$x=\frac{1030\cdot 5}{100}=51,5\ \text{g}$$

Fruktozaning miqdorini topamiz: $n = \frac{m}{M} = \frac{51,5}{180} = 0,286$

Eritmaning molyar konsentratsiyasi 0,286M. C=0,286 M

3. 0,5 litr eritmada 42,6g $FeCl_3$ erigan. Eritmaning normal konsentratsiyasini aniqlang.

Yechish. 1) $C_H = \frac{m}{E \cdot V}$ formuladan foydalanamiz.

2) $E_{FeCl_3} = \frac{162,206}{3} = 54,07$ g

3) $C_n = \frac{42,6}{54,07 \cdot 0,5} = 1,576$ mol/l

4. 625 ml eritmada 7,5g noelektrolit erigan. Eritmaning 285K dagi osmotik bosimi $8,307 \cdot 10^4$ Pa bo'lsa, erigan moddaning molyar massasini aniqlang.

Yechish: $\pi = \frac{n}{V}RT$ tenglamadan foydalanamiz. $n = \frac{m}{M}$ ni qo'ysak, $\pi = \frac{m}{MV}RT$ bundan $M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{7,5 \cdot 8,31 \cdot 285}{0,625 \cdot 10^{-3} \cdot 8,307 \cdot 10^4} = 342,15$ g/mol

Demak, **M=342,15 g/mol**

5. 1 mol kaliy bromid 8*l* suvda eritilishidan hosil bo'lgan eritmaning 25°C dagi osmotik bosimi $5,63 \cdot 10^5$ Pa. Kaliy bromidning suvdagi dissotsiatsiya darajasini hisoblang.

Yechish: $M_{KBr} = 119$. Eritmaning molyal konsentratsiyasini topamiz.

$$C_m = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M} = \frac{119 \cdot 1000}{8000 \cdot 119} = 0,125 \text{ mol/kg}$$

$$\pi = iCRT \text{ dan } i = \frac{\pi}{C_m RT} = \frac{5,63 \cdot 10^5}{0,125 \cdot 8,31 \cdot 298} = 1,817$$

$$n = 2;\ \alpha = i - 1 = 1,817 - 1 = 0,817$$

$$\alpha = 0,817 \text{ yoki } \mathbf{81,7\ \%}$$

6. 298 K da 10% li $CaCl_2$ eritmasining zichligi 1,22 g/sm^3 ga teng. Eritma tarkibini molyar qism (N), molal (m), molyar (C), normal (n) konsentratsiyalar orqali ifodalang.

Yechish: a) eritma molyar qismi - $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$.

Konsentratsiyaning bir ifodasidan boshqa ifodalariga o'tilganda, avval eritmaning gramm (g) va mollar soni (n) bilan ifodalangan tarkibini aniqlash kerak. g↔n ga o'tishda:

$$n = \frac{g}{M} = \frac{\text{moddaning gramm miqdori}}{\text{moddaning molekulyar massasi}}$$ tenglamasidan

foydalaniladi:

$$M_{CaCl_2} = 40{,}1 + 2 \cdot 35{,}46 = 111{,}02 \approx 111$$

$$M_{H_2O} = 2 + 16 = 18$$

10% li eritmada 10g $CaCl_2$ va 90g suv bor:

$$n_{CaCl_2} = \frac{10}{111} = 0{,}0901\ mol; \qquad n_{H_2O} = \frac{90}{18} = 5\ mol.$$

Demak,

$$n_{CaCl_2} = \frac{0{,}0901}{0{,}0901 + 5} = 0{,}0177.$$

$\sum N_i = 1$ ga teng bo'lganligidan:

$$N_{H_2O} = 1 - 0{,}0177 = 0{,}9823.$$

b) molal konsentratsiya (m):

0,0901 mol $CaCl_2$ – 90 g suvda

m mol – 1000 g suvda

$$m = \frac{0{,}0901 \cdot 1000}{90} = 1.$$

d) molyar konsentratsiyani aniqlash uchun $d = \frac{m}{V}$ yordamida massa sistemasidan hajm sistemasiga o'tish kerak, ya'ni 100 g eritma qancha hajmni ishg'ol qilishini bilish kerak:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{1{,}22} = 81{,}967\ sm^3.$$

Demak, 0,0901 mol $CaCl_2$ – 81,967 sm^3 eritmada,

C – 1000 sm^3 eritmada esa

$$C = \frac{0{,}0901 \cdot 1000}{81{,}967} = 1{,}099.$$

e) normal konsentratsiya quyidagicha aniqlanadi: $CaCl_2$ tuzida 1 mol 2 gramm-ekvivalentga teng bo'lganligidan:

$$n = 2 \cdot 1{,}099 = 2{,}198.$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 0,8M $Fe_2(SO_4)_3$ eritmasining normal, molyal konsentratsiyasini va massa ulushini aniqlang. Eritmaning zichligi $1 g/sm^3$.

2. Zichligi $1{,}246 g/sm^3$ bo'lgan 8n HNO_3 eritmasining massa ulushi va molyalligini hisoblang. Ushbu eritmada HNO_3 va H_2O larning molyar hissalari qanday?

3. 4,7 n $NaOH$ eritmasining molyalligini hisoblang. Eritmaning zichligi $1{,}175 g/sm^3$.

4. Mochevinaning suvli eritmasi 27°C da 0,5 M kalsiy xlorid eritmasi bilan izotonik. Kalsiy xloridning dissotsiatsiya darajasi 65,4%. Mochevina eritmasining konsentratsiyasini hisoblang.

5. 0,05 M rux sulfat eritmasining 0°C da tajribada aniqlangan osmotik bosimi $1{,}59 \cdot 10^5 Pa$. Eritmaning osmotik koeffitsiyentini hisoblang.

6. 27g glyukoza 90g suvda erishidan hosil bo'lgan eritmaning 50°C dagi bug' bosimini hisoblang. Suvning shu haroratdagi bug' bosimi 12320 Pa.

7. Nitrobenzolning benzoldagi 8% li eritmasining muzlash va qaynash haroratlarini aniqlang.

$K_{benzol} = 5{,}1$, $E_{benzol} = 2{,}57$, $t_{M\,benzol} = 5{,}5\,°C$, $t_{Q\,benzol} = 80{,}2\,°C$.

8. 1000g suvda 29,4g noelektrolit modda erigan. Eritmaning muzlash haroratining pasayishi 1,6°C bo'lsa, erigan moddaning molekulyar massasini aniqlang.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

A va B moddalardan hosil bo'lgan eritmaning *molyar qism, molyar, molyal* va *normal* konsentratsiyalarini aniqlang.

Variantlar	*A modda konsentratsiyasi, %*	*Moddalar*		*T, K*	*Eritmaning zichligi (10^3 kg/m^3)*
		A	*B*		
1	97	CBr_3CHO	H_2O	323	2,628
2	94	CBr_3CHO	H_2O	313	2,566
3	91	CBr_3CHO	H_2O	313	2,485
4	87	CBr_3CHO	H_2O	313	2,340
5	80	CBr_3CHO	H_2O	313	2,106
6	73	CBr_3CHO	H_2O	313	1,938
7	63	CBr_3CHO	H_2O	313	1,725
8	45	CBr_3CHO	H_2O	313	1,476
9	72	$C_6H_5(CO_3H)$	H_2O	298	1,281
10	66	$C_6H_5(CO_3H)$	H_2O	298	1,256
11	61	$C_6H_5(CO_3H)$	H_2O	298	1,235
12	80	$C_6H_3(OH)_3$	H_2O	293	1,208
13	62	$(CH_2)_4O_2$	H_2O	293	1,041
14	57	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,992
15	50	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,968
16	43	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,945
17	80	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,765
18	60	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,741
19	40	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,719
20	20	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,692
21	25	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,692
22	85	$C_6H_3(OH)_3$	H_2O	293	1,208
23	67	$(CH_2)_4O_2$	H_2O	293	1,041
24	60	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,992
25	55	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,968
26	48	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,945

O‘z-o‘zini nazorat qilish uchun savollar

1. Suyuqlik ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi qanday omillarga bog‘liq?
2. Berilgan erituvchida uchmaydigan modda eritilsa, to‘yingan bug‘ bosimi qanday o‘zgaradi? Bu hodisaning sababini qanday tushuntirish mumkin?
3. To‘yingan bug‘ bosimining pasayishi va eritma qaynash haroratining ortishi, eritma muzlash haroratining pasayishi orasida qanday bog‘liqlik mavjud?
4. Krioskopik va ebulioskopik konstantalarning son qiymatlari nima bilan aniqlanadi?
5. Eritma osmotik bosimining eritma ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi pasayishi bilan bog‘liqligining matematik ifodasi qanday ifodalanadi?
6. Izotonik koeffitsiyent nima?
7. Suyultirilgan KCl, H_2SO_4 eritmalari uchun izotonik koeffitsiyentning maksimal qiymati nechaga teng?
8. Bir xil molyal konsentratsiyali saxaroza va natriy xlorid eritmalarining muzlash haroratining pasayishi bir xil bo‘ladimi? Javobingizni izohlang.
9. Erigan modda molekulyar massasini qanday usullarda aniqlash mumkin? Bunda Raul qonuni qanday qo‘llaniladi?

VII. ELEKTROLIT ERITMALARINING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK TURLARI

Fizik kimyo fanining muhim bo'limlaridan biri – elektrokimyodir. Elektrokimyo bo'limi quyidagi qismlardan iborat:

1) elektr o'tkazuvchanlik;
2) elektr yurituvchi kuch;
3) elektroliz;
4) elektrokimyoviy kinetika;
5) elektrokimyoviy sintez va hokazolar.

Elektrokimyoning rivojlanishida olimlardan – *A. Volta, V. Nernst, S. Arrenius, V. Osvald, D. Daniel, Yu. Evans* va rus olimlaridan *V.V. Petrov, I.A. Kablukov* kabilarning ishlari muhim rol o'ynagan.

Elektr o'tkazuvchanlik bilan tanishib chiqamiz.

Moddalarning tashqi elektr tok maydoni ta'sirida o'zidan elektr toki o'tkazish xususiyati - elektr o'tkazuvchanlikdir.

Barcha moddalar elektr o'tkazish qobiliyatiga qarab:

- o'tkazgichlar
- yarim o'tkazgichlar
- izolyatorlarga (*dielektrik o'tkazgichlarga*) bo'linadi.

Elektr o'tkazgichlar ikki turga bo'linadi:

1-tur o'tkazgichlarga metallar va ularning qotishmalari, grafit, ba'zi qiyin eriydigan oksidlar va boshqalar kiradi. Ular elektr tokini ***elektronlarning tartibli harakati tufayli o'tkazadilar*** (bu elektronlar ularning kristall panjarasida kuchsiz bog'langan va erkin holatda bo'ladi).

Bunday o'tkazgichlarda modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi, o'tkazgichlarda hech qanday kimyoviy o'zgarish sodir bo'lmaydi. Bu turdagi o'tkazgichlarning elektr o'tkazuvchanligi **harorat ortishi bilan kamayadi.**

2-tur o'tkazgichlarga kislota, ishqor, tuzlarning eritmalari, suyuqlanmalari va kristallari misol bo'ladi. Ularda ***elektr tokini***

ionlar tashiydi. Ionlarning harakatchanligi qancha katta bo'lsa, elektr o'tkazuvchanlik shuncha yuqori bo'ladi.

Elektrolit eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi eritmada mavjud bo'lgan ionlar (*kation va anionlar*) harakatlanish tezligiga bog'liqdir. Ionlarning harakatlanish tezligi eritma tabiatiga, konsentratsiyasiga, qovushqoqligiga, haroratga, ionlar o'lchami va gidratlanishi (solvatlanishi)ga, erituvchining tabiatiga bog'liq.

Ionlar erituvchining **qovushqoq muhitida** harakat qiladi. Har qanday ionning absolyut harakat tezligi, erituvchi qovushqoqligi **(η)** kamayishi bilan ortadi. Harorat ko'tarilishi bilan muhit qovushqoqligi kamayishi hisobiga ionlarning absolyut harakat tezligi yanada ortadi.

Ion harakatiga har bir ionni o'rab olgan qarama – qarshi zaryadli ionlar bulutining ta'siri katta. Solvatlanish ortishi bilan esa ionning absolyut harakat tezligi kamayadi. Gidratlanish natijasida alohida ionlar o'rniga eritmada erituvchi molekulalari bilan bog'langan **komplekslar harakat qiladi**. Elektrolit eritmalarida solvatlangan ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Ulardan elektr toki o'tkazilsa, ionlar qarama – qarshi zaryadlangan elektrod tomon tartibli harakatlana boshlaydi. Elektr toki ta'sirida ionlarning harakat tezligi ortadi, shu bilan birga muhitning qarshiligi ham ortadi. Biroz vaqtdan so'ng ionlarning harakat tezligi doimiy bo'lib qoladi.

Ionning eritma ichidagi potensiallar ayirmasi 1V bo'lgandagi tezligi - **ion harakatining absolyut tezligi deyiladi (1sekundda qancha yo'l bosib o'tganligini ko'rsatadigan son – U).**

Masalan:

H^+ ionining tezligi – **$3{,}242 \cdot 10^{-6}$m/s,**

OH^- ionining tezligi – **$1{,}8 \cdot 10^{-6}$m/s,**

K^+ ioni uchun – **$6{,}65 \cdot 10^{-7}$m/s,**

Cl^- ioni uchun – **$6{,}76\ 10^{-7}$m/s** ga teng.

Eritma konsentratsiyasi (C) kamayishi bilan ionning absolyut tezligi ortadi, sababi, ionlar orasidagi masofa ortadi. Ionlar o'rtasidagi elektrostatik o'zaro ta'sirlashuv kamayadi. Eritmani cheksiz suyultirganda **(C→0)** U_+ va U_- maksimal qiymatga erishadi. H_3O^+ va OH^- ionlari maksimal absolyut tezlikka egadirlar.

Ion harakati absolyut tezligining Faradey soniga ko'paytmasi – **ion harakatchanligi deyiladi.**

$\ell = U \cdot F$ **F=96500 K (F – Faradey soni.** *Ionlarning absolyut harakat tezligi juda kichik kasr sonlardan iborat bo'lganligi uchun, uni Faradey soniga ko'paytirib yaxlitlab olinadi).*

Ionlarning harakatchanligi ularning xiliga, erituvchining tabiatiga va haroratga bog'liq. Harorat ortsa, ularning harakatchanligi ortadi. Ionlarning harakatchanligi qancha katta bo'lsa, elektr o'tkazuvchanlik ham shuncha katta bo'ladi.

Moddalarning elektr o'tkazuvchanligi ularning elektr toki o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi bilan ifodalanadi, ya'ni **elektr o'tkazuvchanlik – elektr tokiga bo'lgan qarshilikka teskari qiymatdir:**

$$\chi_0 = \frac{1}{R} \quad (VII.1)$$

χ_0 – *elektr o'tkazuvchanlik*

R – *elektr to'kiga bo'lgan qarshilik*

Fizika kursidan ma'lumki o'tkazgich qarshiligi:

$$R = \rho\frac{\ell}{S} \quad (VII.2)$$

ρ – *solishtirma qarshilik*

ℓ – *o'tkazgich uzunligi*

S – *o'tkazgichning ko'ndalang kesim yuzasi*

SOLISHTIRMA ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Uzunligi 1sm, ko'ndalang kesim yuzasi $1sm^2$ bo'lgan o'tkazgichlarning elektr oqimiga ko'rsatadigan qarshiligi **solishtirma qarshilik** (ρ - u o'tkazgich turiga bog'liq) **deyiladi**. Unga teskari bo'lgan kattalik **solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi** va kappa (grekcha-χ) harfi bilan belgilanadi:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad \textbf{(VII.3)}$$

$R = \rho\frac{\ell}{S}$ *dan* $\rho = \frac{R \cdot S}{\ell}$ bo'ladi. Uni (VII.3) ga qo'ysak:

$\chi = \frac{\ell}{R \cdot S}$ (VII.4) bo'ladi. O'lchov birligi $\chi = \frac{sm}{Om \cdot sm^2} = Om^{-1} \cdot sm^{-1}$

Elektr o'tkazuvchanlik birligi qilib – xalqaro **SI** sistemasida **simens (Sm)** qabul qilingan.

Simens – qarshiligi 1 Om bo'lgan o'tkazgichning elektr o'tkazuvchanligiga teng.

Shunday qilib, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – bu uzunligi 1sm, ko'ndalang kesimi yuzasi 1 sm^2 bo'lgan moddaning elektr o'tkazuvchanligidir (bu yerda I-tur o'tkazgichlar haqida gap borayapti, masalan, metallardan yasalgan sim).

2-tur o'tkazgichlar, ya'ni *eritmalarning* solishtirma elektr o'tkazuvchanligini aniqlash turli shakldagi idishlarda olib boriladi va unga albatta elektrod tushiriladi. Tushirilayotgan elektrodning sath yuzasi 1sm^2 va ular orasidagi masofa 1sm bo'lishi kerak.

Demak, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deganda – bir-biridan 1sm masofada joylashgan, ko'ndalang kesim yuzasi 1sm^2 bo'lgan, 2 ta parallel tushirilgan elektrodlar orasidagi 1sm^3 eritmaning elektr o'tkazuvchanligi tushuniladi.

Elektr tokini *yomon o'tkazadigan eritmalar uchun* elektrodlar sathi katta bo'lib, bir-biriga yaqin joylashtirilishi kerak.

Yaxshi o'tkazgichlar uchun esa, elektrodlar sathi kichik va elektrodlar orasi uzoq bo'lgan idishlar qo'llangani ma'qul:

Bunday hollarda har bir idish uchun uning doimiyligi, ya'ni idish sig'imi aniqlab olinadi:

$\chi = \frac{\ell}{R \cdot S}$ bu yerdagi **US = C – idish qarshilik sig'imini beradi.** U holda

$\chi = \frac{C_{idish\ sig'imi}}{R}$ (VII.5) bundan $C_{idish\ sig'imi} = \chi \cdot R$ (VII.6)

Idish sig'imi (yoki doimiyligi) quyidagi usulda aniqlanadi:

solishtirma elektr o'tkazuvchanligi aniq bo'lgan (ko'pincha KCl, KNO_3) eritmasi idishga quyiladi va qarshiligi aniqlanadi. So'ngra idishdan eritmani to'kib, o'rniga tekshiriluvchi eritma quyiladi. qarshiligi o'lchanib, elektr o'tkazuvchanligi hisoblab topiladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – elektrolit va erituvchi tabiatiga, haroratga hamda eritma konsentratsiyasiga bog'liq.

Haroratning ortishi 1-tur o'tkazgichlarda elektr o'tkazuvchanlikni kamayishiga, 2-tur o'tkazgichlarda ortishiga olib keladi.

Harorat ortsa, elektronlarning harakati tartibsizlashadi, shu sababli qarshilik ortadi va elektr o'tkazuvchanlik kamayadi.

Ionlarning harakat tezligi va oz bo'lsa-da, dissotsiatsiyalanish darajasi haroratga bog'liq bo'ladi.

Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlashda haroratning doimiyligiga katta e'tibor berish lozim. Chunki 2-tur o'tkazgichlarda muhit harorati 1°C ortishi bilan:

- erituvchining qovushqoqligi kamayadi;
- ionlarning gidratlanishi kamayadi;
- kuchsiz elektrolitlarda dissotsiatsiyalanish darajasi ortadi;
- ionlarning harakat tezligi ortadi va natijada solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning 2 – 2,5% ortishi kuzatiladi.

Shuning uchun elektr o'tkazuvchanlik termostatda aniqlanishi kerak.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning haroratga bog'liq ravishda o'zgarishini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$\lambda_T=\lambda_{298}[1+\alpha(T-298)+\beta(T-298)^2]$$

$$\beta=0,0163(\alpha-0,0174h$$

bu yerda

λ_{298} – 298K da aniqlangan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik.

α va β – elektr o'tkazuvchanlikning harorat koeffitisentlari.

Harorat koeffitsiyentlari (α va β) elektrolit tabiatiga bog'liq bo'lib, kuchli kislotlar uchun α **=0,0164**, kuchli asoslar uchun α**=0,0190**; tuzlar uchun esa α**=0,0220ga** teng.

Bosim o'zgarishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik juda kam o'zgaradi. *Masalan:* bosim 2000 atm. gacha o'zgarganda sirka kislotaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi **0,6%** ga kamaydi.

Quyidagi jadvalda **KCl eritmasining 18°C da solishtirma elektr o'tkazuvchanligi berilgan:**

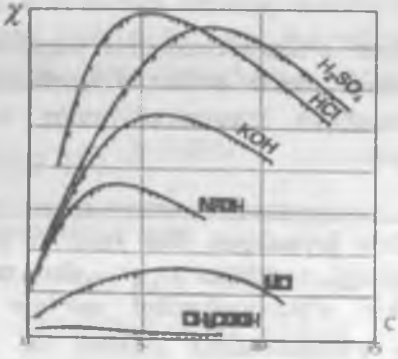
4 - jadval

C konsentratsiya	V suyultirish soni, g ekv/l	χ $om^{-1}sm^{-1}$	α- dissotsilanish darajasi
1 N	1	$0,9827 \times 10^{-1}$	0,78
0,1 N	10	$1,1200 \times 10^{-2}$	0,86
0,01 N	100	$1,2240 \times 10^{-3}$	0,94
0,001N	1000	$1,2730 \times 10^{-4}$	0,98
0,0001 N	10000	$1,2910 \times 10^{-5}$	0,99

Jadvalga nazar solsak, eritma 10 marta suyultirilsa, har $1sm^3$ dagi ionlar soni kamayadi, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ham kamayadi. Biroq bu kamayish 10 marta emas. Chunki bu yerda suyultirish bilan dissotsialanish darajasi ortadi, agar α o'zgarmasa χ suyultirishga mos holda kamayib borgan bo'lar edi.

Elektr o'tkazuvchanlikning elektrolit va erituvchi tabiatiga bog'liqligini dissotsiatsiya darajasi hamda ionlarning har xil harakat tezliklari bilan tushuntirish mumkin.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning *konsentratsiyaga bog'liqligi* grafik orqali ifodalanadi.



VII.1 - rasm. **Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi**

VII.1-rasmdan ko'rinib turibdiki, suvda yaxshi eriydigan elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi konsentratsiya ortishi bilan avval ortib, ma'lum maksimumga yetgach, so'ngra pasayadi.

Masalan, VII.1-rasmda KOH va H_2SO_4 larda mahsulot hosil bo'lishiga sabab birinchidan, H^+ va OH^- ionlarining harakatchanligi yuqori; ikkinchidan elektrolit konsentratsiyasi ortishi bilan hajm birligidagi ionlar soni ortib boradi va ular orasidagi *elektrostatik tortishish kuchlari* ortib, har bir ion o'z atrofiga qarama-qarshi zaryadli ionlarni tortadi va ion bulutlari hosil qiladi. Natijada ionlarning tezligi pasayib ketadi va χ ham kamaya boshlaydi.

Kuchsiz elektrolitlarda (*masalan,* CH_3COOH va LiCl) ionlar konsentratsiyasi kichik bo'lganligi uchun ular orasidagi elektrostatik tortishish kuchlari sezilarsiz. Ionlarning harakat tezligi konsentratsiyaga deyarli bog'liq emas.

Ularning **suyultirilgan eritmalarida** $\alpha=1$ va elektr o'tkazuvchanlik elektrolit konsentratsiyasi ortishi bilan ma'lum miqdorda ortadi.

Kontsentrlangan eritmalarida $\alpha<1$ bo'ladi. Eritmada ionlar konsentratsiyasi kamayadi va solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ortishi sekinlashadi.

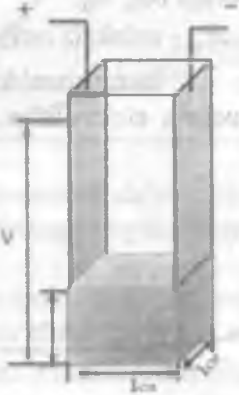
EKVIVALENT ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Eritmaning elektr o'tkazuvchanligini xarakterlovchi yana bir kattalik – **ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdir.** Bu tushuncha elektr o'tkazuvchanlikka konsentratsiyaning ta'sirini yo'qotish maqsadida kiritilgan.

1 sm uzoqlikda joylashgan ikki yassi va parallel bo'lgan elektrodlar orasidagi, tarkibida 1 g – ekv. modda saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi *ma'lum suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deyiladi* va λ harfi bilan belgilanadi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash uchun rasmda

ko'rsatilganidek, baland prizma shakldagi idishdan foydalaniladi. Idishning ikki qarama – qarshi devori platinali plastinkadan iborat, qolgan devorlari esa shishadan yasalgan. *Bu yerda platinali devorlar* ***elektrod*** *vazifasini bajaradi*



VII.2 – rasm. **Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni o'lchaydigan prizma shaklidagi shisha idish**

Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orasida ma'lum bog'lanish bor. Agar shu idishga **1sm^3 eritma solinsa,** uning elektr o'tkazuvchanligi solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka teng bo'ladi. Eritmadan yana qo'shib borilsa, umumiy elektr o'tkazuvchanlik ham ortib boradi va eritma hajmida **1g – ekv** elektrolit saqlagan holatdagi elektr o'tkazuvchanlik – ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

Demak,

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V = \frac{\chi \cdot 1000}{C} \qquad \textbf{(VII.7)}$$

bu yerda, **V – suyultirish soni**.

$$\lambda_v = om^{-1} \cdot sm^{-1} \cdot sm^3 = om^{-1} \cdot sm^2$$

bo'lib, eritma konsentratsiyasiga teskari bo'lgan kattalikdir; $V = \frac{1}{C}$; suyultirish soni tarkibida ekvivalentning 1 molyar massasini saqlagan eritmaning hajmini ko'rsatadi.

χ – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik;

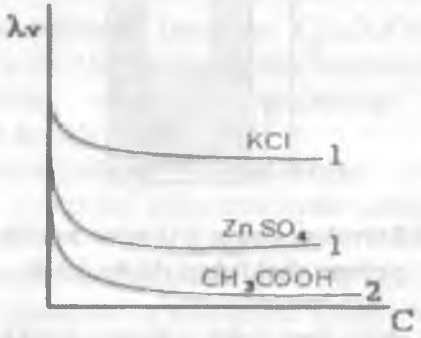
C – ekvivalentning molyar konsentratsiyasi

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir etuvchi omillar:

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik modda tabiatiga, haroratga, konsentratsiya(suyultirish)ga bog'liq.

Harorat ortishi bilan λ_v - uzluksiz ortib boraveradi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi kuchli va kuchsiz elektrolitlar uchun grafikda (VII.3 - rasm) keltirilgan:

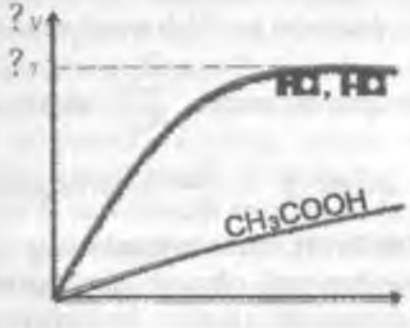


VII.3-rasm. **Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentrasiyaga bog'liqlik grafigi. 1-kuchli elektrolitlar; 2-kuchsiz elektrolitlar**

Konsentratsiya ortishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni kamayishi **kuchsiz elektrolitlar uchun** dissotsiatsiyalanish darajasining (α) kamayishi bilan tushuntiriladi.

Kuchli elektrolitlarda esa, konsentratsiya ortishi bilan hajm birligidagi ionlar soni ortadi va *kuchli elektrostatik tortishuv kuchi* hisobiga effektiv ionlar soni kamayib ketadi hamda ion harakatchanligi pasayadi.

Suyultirishning ta'siri esa barcha elektrolitlar uchun bir xil – ortib borib, so'ngra o'zgarmay qoladi (VII.4 – rasm).



VII.4 – rasm. **Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning suyultirishga bog'liqlik grafigi**

Suyultirib borish bilan ionlar orasidagi masofa ortadi – ionlarning elektroddan-elektrodga ko'chish tezligi o'sib boradi va shu bilan bog'liq ravishda λ_v ham ortadi. Kuchli elektrolitlarda bu juda tez, kuchsiz elektrolitlarda esa sekin sodir bo'ladi.

Elektr o'tkazuvchanlikning doimiy bo'lib qolishiga sabab, eritmani qanchaga suyultirishdan qat'iy nazar erigan modda miqdori o'zgarmaydi(**1g - ekv**), ya'ni **tashuvchilar soni o'zgarmaydi.**

Demak, konsentratsiya ortishi bilan eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Eritmani suyultirish bilan uning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi ma'lum bir maksimum qiymatga erishadi, **buni cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik** (λ_∞) deyiladi.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, kuchli elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirish bilan ortib, keyin o'zgarmay qoladi. Kuchsiz elektrolitlarda esa ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik tajriba to'xtamaguncha ortib boraveradi, ya'ni α ga bog'liq. Bundan

$\lambda_v = K \cdot \alpha$ α=1 bo'lsa, $K = \lambda_\infty$ $\lambda_v = \lambda_\infty \cdot \alpha$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$ **(VII.8)** – bu nisbat eritmadagi **elektrolitning haqiqiy dissotsiatsiyalanish darajasini bildiradi**. Bu formula **Arrenius** tomonidan taklif qilingan bo'lib, tajriba asosida topilgan

ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib, elektrolitning dissotsiatsiyalanish darajasini hisoblab topish imkonini beradi.

Kuchli elektrolitlarda bu nisbat $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ **elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti** deb ataladi: $f = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ bilan belgilanadi.

Kolraush (1840-1910) turli eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'zgarmas haroratda o'rganib, quyidagi xulosaga keldi:

Suyultirilgan eritmalarda ionlar bir-biriga xalaqit bermay mustaqil harakatlanadi. **Bunday cheksiz suyultirilgan eritmalarda elektr o'tkazuvchanlik kation va anionlarning harakatchanliklarining yig'indisiga teng bo'ladi:**

$$\lambda_\infty = \ell_a + \ell_k \qquad \textbf{(VII.9)}$$

bu yerda ℓ_a va ℓ_k – anion va kationlarning harakatchanliklari

bu qonun ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni ham deb ataladi.

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIKNING AMALIY AHAMIYATI. KONDUKTOMETRIYA

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi faqat nazariy jihatdan ahamiyatga ega bo'lib qolmay, balki amaliy ahamiyati ham katta. Elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib bir qancha amaliy masalalarni hal qilish mumkin.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi **elektroliz jarayonini** sanoat miqyosida qo'llanishini belgilab beradi, chunki uning qiymati bo'yicha elektrolizda elektr energiyasini tejash imkoniyatlari mavjud bo'ladi. Shu bilan birga eritmalarning elektr o'tkazuvchanligidan *ilmiy – tadqiqot* va *laboratoriyada* analiz qilish izlanishlarida foydalaniladi. Jumladan, turli eritmalardagi tuzlarning miqdori suvni bug'lanishi bo'yicha elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash bilan (*masalan, suv qozonlari yoki sutni quyiltirishda*) olib boriladi. Bunday sharoitlarda elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash orqali borayotgan jarayon muhiti (*kislotalik*)ni aniqlash mumkin bo'ladi.

Eruvchanligi kam bo'lgan elektrolit eritmalarining eruvchanligini va konsentratsiyasini topish uchun elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash bilan olib boriladigan ***konduktometrik titrlash usuli*** qo'llaniladi. Bu usul bo'yicha kam eruvchan elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi aniqlanadi va uning asosida ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik hisoblanadi hamda bu qiymatlar yordamida eritma konsentratsiyasi, ya'ni eruvchanligi aniqlanadi. *Masalan,* AgCl ning 25°C (298K)dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $3,14 \cdot 10^{-6}$ $om^{-1} \cdot sm^{-1}$ bo'lsin. Toza suvning esa shu haroratdagi $\lambda_s = 1,60 \cdot 10^{-6}$ $om^{-1} \cdot sm^{-1}$ ga teng. Bunday sharoitdagi AgCl bilan to'yingan eritmaning λ_s ni qiymati

$\lambda_{AgCl} = 3,14 \cdot 10^{-6} - 1,60 \cdot 10^{-6} = 1,81 \cdot 10^{-6}$ $om^{-1} \cdot sm^{-1}$ ni tashkil etadi.

AgCl ning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini topish uchun ma'lumotnomalardan foydalanib AgCl tarkibidagi Ag^+ va Cl^- ionlarini harakatchanlik qiymatlari orqali hisoblanadi. Bunda eritma cheksiz suyultiril-ganidagi λ_s va λ_∞ miqdorlari amalda bir-biridan keskin farq qilmaydi, shunga ko'ra

$$\lambda_\infty = \ell_{Ag^+} + \ell_{Cl^-} = 61,92 + 76,34 = 138,26 \; sm^2 \cdot om^{-1} \cdot g - ekv^{-1}$$

Shu sababli eritma konsentratsiyasi

$$C = 1000 \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_\infty} = 1000 \cdot \frac{1,81 \cdot 10^{-6}}{138,26} = 1,31 \cdot 10^{-5} \; mol/l$$

ga teng bo'ladi. AgCl ning eruvchanlik ko'paytmasi qiymati

$$I_{AgCl} = C_{Ag^+} + C_{Cl^-} = \left(1,31 \cdot 10^{-5}\right)^2 = 1,72 \cdot 10^{-10}$$ ni tashkil qiladi.

Chunonchi, elektr o'tkazuvchanlik ***fizik-kimyoviy tahlil usullarida bemorlarga tashxis qo'yishda; eritmalarning ya'ni, kuchsiz kislota va kuchsiz asoslarning konsentratsiyasini aniqlashda; rangli, loyqali, cho'kma hosil qiladigan eritmalarni va ko'p komponentli sistemalarni analiz qilishda; moddalarning tozaligini bilishda ham katta ahamiyat kasb etadi.***

Quyida ularning ayrimlari bilan tanishib chiqamiz:

1. Hujayra va to'qimalarning normadagi va patologiyadagi elektr o'tkazuvchanligi.

Tirik organizmni elektrokimyo nuqtai nazaridan hujayra va

elektrolitlar eritmasi bilan to'ldirilgan hujayralararo bo'shliq deb qarash mumkin. Hujayralarning elektr o'tkazuvchanligi ~10^{-3}-10^{-9} $Om^{-1}m^{-1}$ bo'lsa, hujayralararo suyuqlikning elektr o'tkazuvchanligi 10^{-3} $Om^{-1}m^{-1}$ atrofida bo'ladi. Demak, barcha biologik suyuqliklar o'zining ma'lum bir elektr o'tkazuvchanligiga ega.

Elektr o'tkazuvchanligiga qarab biologik suyuqliklar, to'qimalar quyidagi tartibda joylashadilar:

qon, limfa, sapro > mushak to'qimasi, orqa miya suyuqligi > o'pka to'qimasi, yurak to'qimasi, jigar to'qimasi > yog' to'qimasi, ilik > terining epidermik qatlami.

To'qima va hujayralarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab, olingan natijalarni **tashxis (diagnoz) qo'yishda ishlatish mumkin**. Patologik jarayonlarda to'qimalar o'lganda hujayra membranalarining elektr o'tkazuvchanligi o'zgaradi.

Shuni inobatga olish kerakki, hujayra va to'qimalarning elektr o'tkazuvchanligi *erkin ionlar konsentratsiyasiga bog'liq*. Shunday ekan, elektr o'tkazuvchanlik orqali hujayra membranalaridan ionlarni o'tishini kuzatish mumkin. Elektr o'tkazuvchanlikning ortishi erkin ionlarni ortganidan, kamayishi esa, ularning konsentratsiyasini pasayganidan dalolat beradi.

2. Konduktometrik titrlash

Shunday qilib, elektr o'tkazuvchanlikning asosiy omili ionlar harakatchanligi bo'lgani uchun, elektr o'tkazuvchanlikni **indikator sifatida qo'llash mumkin.**

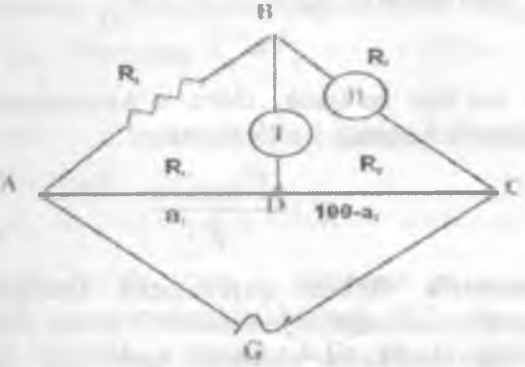
Indikator sifatida elektr o'tkazuvchanlik qo'llaniladigan titrlash **konduktometrik titrlash** deyiladi (konduktor — o'tkazuvchi).

Ma'lumki, ishlab chiqarish sharoitida ko'pgina hom ashyo, tayyor mahsulotlar, kislota yoki ishqorlarni sinab ko'rish kerak bo'ladi. Lekin bunday hollarda ba'zan kimyoviy titrlash usullaridan foydalanish qiyin, chunki eritma loyqa yoki rangli bo'lganidan oddiy indikatorlar *(fenolftalin, kraxmal, metiloranj)* tiniq rangni ko'rsatmaydi. Shunday hollarda konduktometrik titrlashdan foydalanish aniq natija beradi. Bir qancha moddalar aralashmasini ham titrlab, aniq konsentratsiyasini hisoblab topish mumkin.

Tajriba qismi:

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIKNI ANIQLASH

Tajribada elektr o'tkazuvchanlik emas, balki unga teskari bo'lgan kattalik – **qarshilik o'lchanadi**. Buning uchun Kolraush ko'prigi sxemasi tuziladi (VII.5-rasm).



VII.5 – rasm. **Kolraush ko'prigi sxemasi**

AC – reoxord
R_3 – qarshiliklar magazini
R_x – tekshiriluvchi eritma qarshiligi
G – o'zgaruvchan tok generatori
T – telefon go'shagi
D - surgich

Elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash asosida fizikada **Uitson ko'prigi deb nom olgan Kolraush usuli yotadi.** Bu usulda **doimiy tok** manbaidan to'g'ridan-to'g'ri foydalanib bo'lmaydi, chunki *elektroliz jarayoni* va *polyarizatsiyalanish hodisalari* sodir bo'ladi. Shuning uchun tok manbai sifatida akkumulyator olinib, tok induksion g'altakdan o'tkaziladi va **yuqori chastotali o'zgaruvchan tokka aylantiriladi.**

Sxema yig'ilgach, R_x-idishga tekshiriluvchi eritma quyiladi, qarshiliklar magazinidan ma'lum bir qarshilik beriladi. **D surgich** lineyka bo'ylab surilib, ovoz eng past eshitiladigan nuqta topiladi. Bu nuqtada **ADC** simda tok bo'lmaydi va zanjirdagi qashiliklar uchun

$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_x}$ tenglik to‘g‘ri bo‘ladi. Bundan $R_x = R_2 \frac{R_3}{R_1}$ **(VII.10)**

R_1 va R_2 lar o‘rniga ularning (ya’ni lineykaning) uzunliklarini olish mumkin. Unda $R_x = a_2 \frac{R_3}{a_1}$ **(VII.11)**

Qarshilik ma’lum bo‘lgach, elektr o‘tkazuvchanlikni **(VII.5)** formula yordamida hisoblab topish mumkin:

$$\chi = \frac{C_{idish\ doim.}}{R_x}$$

Konduktometrik titrlash quyidagicha amalga oshiriladi: bunda Kolraush sxemasidan foydalaniladi. Titrlash olib boriladigan Arrenius idishiga **indikator elektrodi** tushiriladi. Idish tepasiga byuretka o‘rnatiladi. Lozim bo‘lsa, idish termostatga o‘rnatiladi. Titrlash borasida elektr o‘tkazuvchanlikning o‘zgarishi kuzatib boriladi. Elektr o‘tkazuvchanlik bilan titrlash uchun ketgan titrant hajmi orasidagi bog‘liqlik grafigi chiziladi va **grafik orqali ekvivalent nuqta topiladi.**

5 – jadval

Ayrim ionlarning suvli eritmadagi molyar harakatchanligi (T=298 K)

Ion	$\lambda \cdot 10^4$, $Om^{-1} \cdot m^2/mol$	Ion	$\lambda \cdot 10^4$, $Om^{-1} \cdot m^2/mol$
H^+	349,8	Ag^+	61,9
Li^+	36,6	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9
K^+	73,5	OH^-	198,3

Ionlarning molyar harakatchanligi qiymatlarini tahlil qilib, quyidagi qoidalarni keltirib chiqarish mumkin:

1.Teng konsentratsiyali kuchli kislota yoki kuchli asosning elektr o‘tkazuvchanligi ular tuzi elektr o‘tkazuvchanligidan katta.

2.Teng konsentratsiyada kuchsiz kislotaning elektr o'tkazuvchanligi uning tuzi elektr o'tkazuvchanligidan kichik.

Shuning uchun kislota eritmasini asos eritmasi bilan titrlashda ekvivalent nuqtada elektr o'tkazuvchanlikning keskin o'zgarishi ro'y beradi.

Ayrim misollarni ko'rib chiqamiz:

1) Kuchli kislotani kuchli asos bilan konduktometrik titrlash:

25^0C da eritmadagi HCl miqdorini aniqlash kerak. Uning konsentratsiyasi 0,1n bo'lsin. Eritmaning $\lambda_\infty = \ell_{H} + \ell_{Cl} = 315 + 65{,}3 = 380{,}3$ teng

$$HCl + NaOH \leftrightarrow NaCl + H_2O$$

$$V = 10ml \qquad C = 0{,}1n$$

$$C = ? \qquad V = ?$$

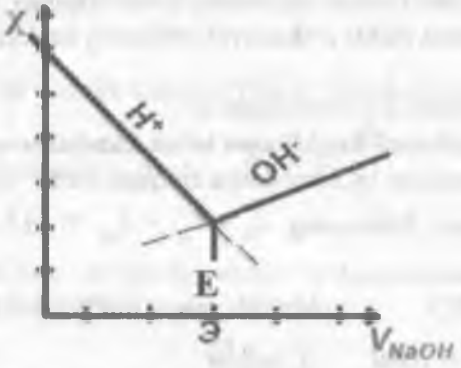
Titrlashni olib borish uchun λ **Kolraush sxemasi yig'iladi.** Idishga konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan **HCl** eritmasi solinadi. Idish tepasiga byuretka o'rnatilib, **0,1n ishqor eritmasi** bilan to'ldiriladi. Ma'lum hajm – 0,5 yoki 1ml dan ishqor qo'shib, elektr o'tkazuvchanlik o'lchanib boriladi.

Xlorid kislotasiga natriy ishqori qo'shilsa, gidroksil ionlari tez harakatlanadigan vodorod ionlari bilan birikadi va dissotsiatsiyalanmaydigan suv hosil bo'ladi. Vodorod o'rnida eritmada unga nisbatan kam harakatlanadigan Na^+ qoladi (l_{Na^+} = 43). Eritma batamom neytrallanadi, unda asosan, Na^+ va Cl^- ionlari bo'ladi:

$$\lambda_\infty = 65{,}3 + 43 = 108{,}3 \quad teng$$

Shu sababli titrlash borasida elektr o'tkazuvchanlik minimumga yetadi. Keyingi qo'shilgan **1 tomchi** $NaOH$ (l_{OH} =174), ya'ni gidroksil ionlarining harakatchanligi tufayli elektr o'tkazuvchanlik yana ortadi. Olingan natijalar asosida grafik chizilsa $(\chi = f(V, NaOH))$, ya'ni abtsissa o'qiga titrlashga sarflangan ishqorning ml miqdori, ordinata o'qiga esa eritma elektr o'tkazuvchanligi qo'yilsa, VII.6-rasmda ko'rsatilgan egri chiziq

hosil bo'ladi. OH^- ionlarining harakatchanligi kichikroq bo'lgani uchun yotiqroq bo'ladi.



VII.6-rasm. **Kuchli kislotani kuchli ishqor bilan titrlash grafigi**

Titrlash davomida hosil bo'lgan egri chiziqning singan joyidan absissa o'qiga perpendikulyar chiziq tushirib, **E – ekvivalent nuqta** aniqlanadi. **Bu nuqtadan titrlash uchun sarflangan ishqor miqdori topiladi va quyidagi formula yordamida eritma konsentratsiyasi hisoblab topiladi:**

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1(HCl)}; \quad N_1(HCl) = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

V_1 – berilgan HCl hajmi;

V_2 – titrlash uchun ketgan ishqorning miqdori, grafikdan topiladi;

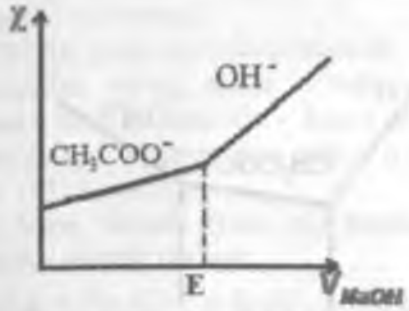
N_2 – ishqor konsentratsiyasi.

2) Kuchsiz kislotani (masalan, sirka kislotasi), **kuchli asos (NaOH) bilan titrlash:**

$$CH_3COOH + NaOH \leftrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$C = ?$ $\quad C = 0{,}1m$

$V = 10ml$ $\quad V = ?$



VII.7-rasm. **Kuchsiz kislotani kuchli ishqor bilan titrlash grafigi**

Titrlash davomida yomon dissotsiatsiyalanadigan kislota yaxshi dissotsiatsiyalanadigan uning tuziga almashinadi. Shuni hisobiga elektr o'tkazuvchanlik asta-sekin ortib boradi. Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik **OH^- ionlari hisobiga keskin ortadi** (VII.7-rasm).

3. Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli asos bilan titrlash:

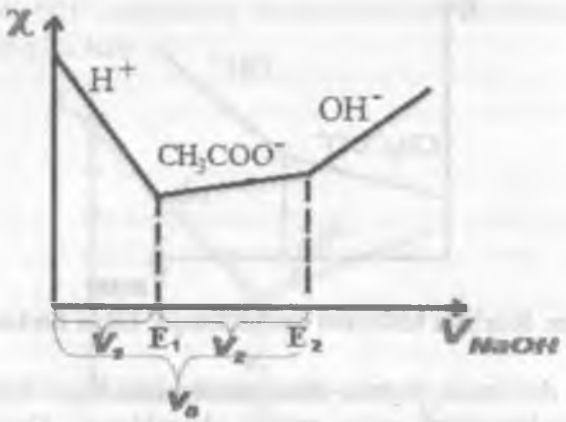
$$HCl + CH_3COOH + NaOH \rightarrow$$

$$C = ? \qquad C = ? \qquad C = 0{,}1n$$

$$V = 5мл \quad V = 5ml \quad V = ?$$

$$\left.\begin{matrix} HCl \\ CH_3COOH \end{matrix}\right\} + NaOH \longrightarrow \begin{matrix} NaCl + H_2O \\ CH_3COONa + H_2O \end{matrix}$$

Dastlab kuchli kislota titrlanadi va **χ pasayadi**, so'ngra kuchsiz kislota titrlanadi. Bunda elektr o'tkazuvchanlik natriy atsetat hisobiga asta-sekin orta boshlaydi. **Ekvivalent nuqtadan keyin elektr o'tkazuvchanlikning ortishi ortiqcha titrant hisobiga kuzatiladi** (VII.8-rasm).



VII.8-rasm. **Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli ishqor bilan titrlash grafigi**

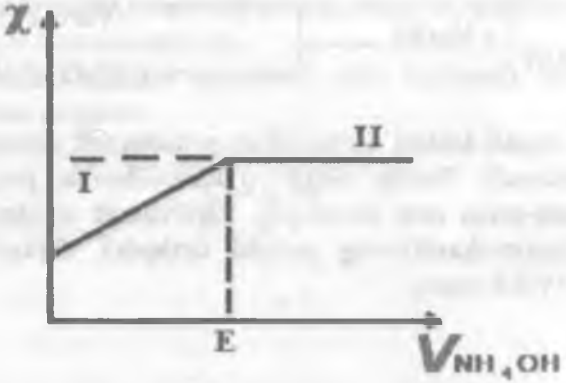
V_0 – aralashmani titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;
V_1 – HCl ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;
V_2 – CH_3COOH ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi.

4. Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan titrlash:

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$$

$C_1 = ?$ $\quad C_2 = 0{,}1n$

$V_1 = 10ml$ $\quad V_2 = ?$



VII.9-rasm. **Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan titrlash grafigi**

I – chiziq $-CH_3COONH_4$ (yaxshi dissotsiatsiyalanishi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi).

II – chiziq – NH_4OH (kam dissotsiatsiyalanadi).

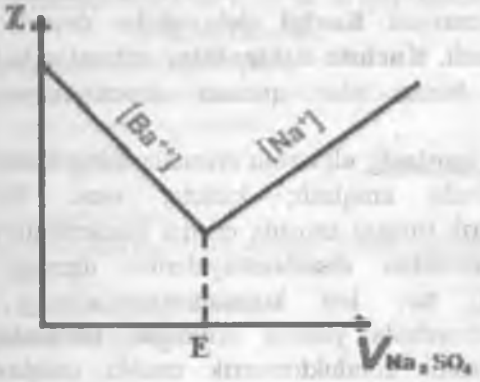
Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik qariyib o'zgarmaydi. Chunki, hosil bo'lgan tuz – kuchli elektrolit bo'lgani uchun ortiqcha qo'shilgan kuchsiz asos elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir ko'rsatmaydi (VII.9-rasm).

5. Tuzni tuz bilan titrlash (yoki cho'ktirish reaksiyasiga asoslangan) konduktometrik titrlash:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$$

$$C_1 = ? \qquad C_2 = 0{,}1n$$

$$V = 10ml \qquad V_2 = ?$$



VII.10-rasm. **$BaCl_2$ni Na_2SO_4 bilan titrlash grafigi**

$\ell_{Ba^{+2}} = 55 \qquad \ell_{Na^+} = 43 \qquad \ell_{Ba^{+2}} > \ell_{Na^+}$ bo'lganligi uchun elektr o'tkazuvchanlik avval kamayadi. **Ekvivalent nuqtadan so'ng Na^+ va SO_4^{2-} ionlarining soni ko'payishi hisobiga yana ortadi** (VII.10-rasm).

6-LABORATORIYA ISHI.
6.1. KUCHSIZ ELEKTROLITLARNING DISSOTSIATSIYALANISH DARAJASI (α) VA KONSTANTASINI (K_D) ANIQLASH

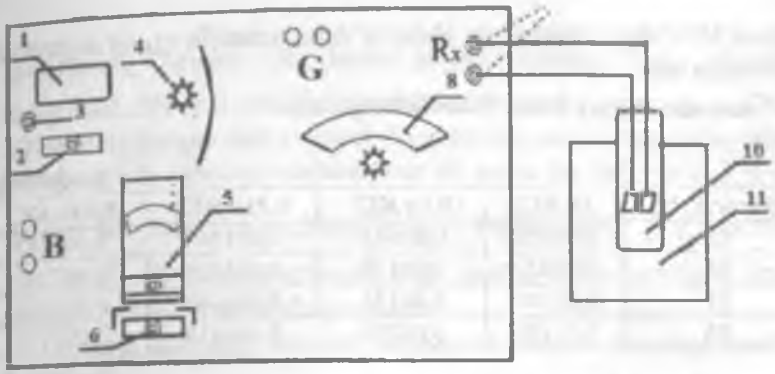
Ishning maqsadi: eritmalar elektrokimyosi bo'yicha sifat va miqdoriy tekshirishlarni o'tkazishda talabalarning bilim va amaliy mahoratlarini rivojlantirish. Ilmiy ma'lumotnomalarda keltirilgan axborotlardan foydalanib, kuchsiz elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligini aniqlab, ularning dissotsiatsiyalanish darajasi va konstantasini hisoblash.

Eritmalarda qisman yoki to'liq ionlarga ajraladigan kimyoviy birikmalar **elektrolitlar** deb nomlanadi. Kuchsiz yoki kuchli elektrolitlar mavjud. **Kuchli elektrolitlar** deyarli to'liq ionlarga dissotsiyalanadi. **Kuchsiz elektrolitlar** eritmalarida ionlar orasidagi ta'sirlashuv kuchi ular qisman dissotsiatsiyalangani uchun kuchsizroq.

Mavzuni asoslash: elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini tajribada aniqlash; kislota, asos, tuz eritmalarini konduktometrik titrlash asosida eritma konsentratsiyasini aniqlash, kuchsiz elektrolitlar dissotsiatsiyalanish darajasi va ionlanish konstantasini, suv ion konsentratsiyalarining ko'paytmasini aniqlash, erituvchida yomon eriydigan tuzlarning eruvchanlik konsentratsiyasini konduktometrik usulda aniqlashlar – *kimyo sanoatida muhim ahamiyatga egadir.*

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli uurilma va reaktivlar: *Reoxord ko'prigi R-38, 0,02n KCl, turli konsentratsiyadagi CH_3COOH eritmalari, elektrodlar tushirish uchun idish.*

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash uchun Kolraush ko'prigi yoki **R-38** qurilmasi qo'llaniladi (VII.11-rasm).



VII.11-rasm. **Reoxord ko'prigi R-38 qurilmasining tuzilish sxemasi**

1-elektr oqimi manbaiga ulanish qismi,
2-asbobga elektr kelayotganini bildiruvchi indikator lampochkasi,
3-asbobni ishga tushirish tugmachasi,
4-qarshiliklar magazini;
5-galvonometr,
6-galvonometr tugmachasi,
7-noma'lum qarshilikka ega eritma solingan elektrod simlari ulanish joylari,
8-reoxord shkalasi,
9-reoxord ko'prigining tugmachasi,
10-elektrodlar tushirilgan idish,
11-stakan

Eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S}$$ bu yerda $\ell/S = C$ – **idish doimiysini** beradi. U holda **VII.5** formuladan $C_{idish\ doim.} = \chi \cdot R$ bo'ladi.

ℓ/S nisbat faqatgina elektrodlar o'lchami va ularning bir-biriga nisbatan qanday joylashganligiga bog'liq. Idish doimiysini aniqlash uchun elektr o'tkazuvchanlik o'lchanayotgan idishga pipetka yordamida **40ml 0,002N KCl** eritmasi quyiladi. Termostatda 25°C da 15 minut ushlab turiladi, so'ng R_{KCl} aniqlanadi. **KCl** eritmasi

uchun 25°C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik (χ_{KCl}) qiymatini jadvaldan olib

$C_{idish\ doim.} = \chi_{KCl} R_{KCl}$ hisoblab topiladi.

6 – jadval

Harorat, °C	1n KCl	0,1n KCl	0,01n KCl	0,02n KCl
15	0,09252	0,01048	0,001147	0,002243
18	0,09827	0,01120	0,001225	0,002397
21	0,01040	0,01181	0,001305	0,002553
25	0,11180	0,01288	0,001413	0,002765

Umumiy elektr o'tkazuvchanligi juda kichik bo'lgan juda suyultirilgan eritmalar uchun suvning o'zini ham elektr o'tkazuvchanligi hisobga olinadi. Suvda elektr o'tkazuvchanlikning paydo bo'lishi uning molekulalari juda oz miqdorda bo'lsa ham H^+ va OH^- ionlariga dissotsiatsiyalanishidandir, buni unda erigan is gazi va shishadan erib o'tgan moddalar borligi bilan tushuntirsa bo'ladi. Suvning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash uchun elektrodlar va shisha idish tozalab yuviladi va unga 40ml suv quyiladi. Termostatga 15 minutcha qo'yilib, keyin uning qarshiligi o'lchanadi va suv bir necha marta almashtirilib o'lchashlar takrorlanadi. Suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$\chi_{n,o} = \frac{const}{R_{n,o}}$$

So'ngra elektrodlarni ehtiyotkorlik bilan idishdan chiqarib, suv to'kiladi va pipetka yordamida tekshirilayotgan kuchsiz elektrolitning **0,1 n** eritmasidan **40ml** quyiladi. Bu eritmaning 10l da **1g-ekv.** erigan modda bor, ya'ni u 10 marta suyultirilgan. Elektrolit eritmasi quyilgan idish termostatga o'rnatiladi va u termostatning haroratini qabul qilgandan keyin R_x aniqlanadi. Pipetka yordamida idishdan **20ml** eritma olib tashlanadi va 20ml *distillangan suv* quyiladi. U suv termostatdagi alohida kolbachadan olinadi. Endi idishdagi tekshirilayotgan eritma 2 marta suyultirilgan bo'lib, umumiy suyultirish esa 20 ga teng, ya'ni tekshirilayotgan

moddaning **1g-ekv**. 20 litrda erigan. Uning R_{X_2} qarshiligi aniqlanadi. Yana pipetka yordamida eritmadan olinib, uning o'rniga 20 ml distillangan suv solinadi. Suyultirish yana 2 marotaba oshadi, boshlang'ich eritmaga nisbatan esa 40 marta bo'ladi, ya'ni 1 g-ekv. modda **40l** suvda eriganligiga to'g'ri keladi, yana R_{X_3} qarshilik aniqlanadi. Bunday tajribalar **5-6 marta** takrorlanadi. Olingan natijalar jadvalga qayd etib boriladi:

Ishning hisoboti: har bir suyultirish uchun quyidagi hisoblar bajariladi:

1. Tekshiriluvchi eritma qarshiligi aniqlanadi. Buning uchun qarshiliklar magazinidan olingan $R_{o'rt.}$ ko'rsatkichi qiymati va reoxord shkalasi bo'yicha olingan qiymatlar

$R_x = m \cdot R_{o'rt.}$ formulaga qo'yilib hisoblanadi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

№	C(kons-ya)	M	$R_{o'rt.}$	R_x	χ	λ_v	α	K_d
1.	0,002n KCl		1000					
2.	1n CH_3COOH							
3.	0,5n							
4.	0,25n							
5.	0,125n							
6.	0,0625n							

2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni hisoblash

$\chi = \frac{C_{idish\ doim.}}{R}$ bunda idish sig'imi $C_{idish\ doim.} = \chi_{KCl} R_{KCl}$ hisoblab topiladi.

χ_{KCl}=0,00278 ga teng.

3. Ma'lum suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

4. Cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik(yoki Kolraush qonuni) quyidagi formula yordamida topiladi:

$\lambda_\infty = \lambda^+ + \lambda^-$ bizning misolimizda (λ_{H^+} = 349,8). ($\lambda_{CH_3COO^-}$ =49,9),

$\lambda_\infty = 349{,}8 + 49{,}9 = 399{,}7$ *teng*

5. Dissotsiatsiyalanish darajasi quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

6. Dissotsiatsiyalanish konstantasi quyidagi formula asosida hisoblab topiladi:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \qquad \textbf{(VII.12)}$$

7. Vodorod ionlarining konsentratsiyasi quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

$$[H^+] = \alpha \cdot C \cdot n \qquad \textbf{(VII.13)}$$

n – kislota ionlashidan hosil bo'lgan vodorod ionlarining soni.

Bundan eritma muhitini ham aniqlash mumkin –

$$pH = -\lg[H^+] \qquad \textbf{(VII.14)}$$

Olingan natijalar asosida $\chi = f(V)$ bog'liqlik grafigi chiziladi.

6.2. KUCHLI ELEKTROLIT ERITMALARNING EKVIVALENT ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGINI SUYULTIRISH SONIGA BOG'LIQLIGI

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: kuchli elektrolitlar Kolraush qonuniga bo'ysunadi. $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$ (Kolraushning kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligini konsentratsiyaga bog'liqlik empirik tenglamasi).

Bu yerda a - har qaysi elektrolitga xos o'zgarmas kattalik.

Bu qonunni isbotlash va λ_∞ ni aniqlash uchun turli konsentratsiyali kuchli elektrolit eritmasining solishtirma elektr

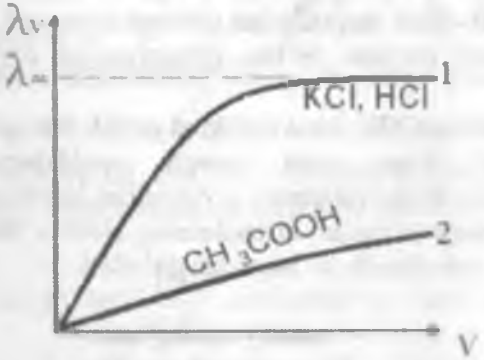
o'tkazuvchanligini aniqlash kerak. Buning uchun o'qituvchi tomonidan berilgan kuchli elektrolitning **0,1n** eritmasidan **40ml** o'lchab olib elektr o'tkazuvchanlikni o'lchaydigan idishga solinadi va kuchsiz elektrolitning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini aniqlashdagi tajriba ish tartibi takrorlanadi. Shuningdek, yuqoridagi qiymatlar hisoblanadi (χ, λ).

Ishning hisoboti: topilgan qiymatlar jadvalga kiritiladi

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

Tajriba №	V	$C_{g\text{-ekv/l}}$	V_e	R_x	$\chi=\chi_{eritma}$	χ	λ

Natijalar asosida $\lambda_v = f(V)$ grafigi (VII.12 – rasm) chizilib, kuchli elektrolit eritmasi uchun λ_∞ ning qiymati topiladi.



II.12 – rasm. **Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni suyultirish soniga bog'liqlik grafigi: kuchli (1) va kuchsiz (2) elektrolit eritmalari uchun.**

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiyalanish konstantasi haroratga bog'liq. Bu bog'liqlikdan foydalanib, bir qator termodinamik funksiyalarni hisoblash mumkin. Qaytar va izotermik ravishda ketadigan dissotsiyalanish jarayonining maksimal foydali

ishini quyidagi tenglama yordamida topish mumkin:

$$A_{max} = -\Delta G^0 = RT \ln K$$

Agar bir necha haroratdagi dissotsiyalanish konstantasi ma'lum bo'lsa, **Vant-Goffning** *izobara tenglamasidan* dissotsiyalanish jarayonining issiqlik effektini hisoblash mumkin.

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \textbf{(VII.15)}$$

Bu yerda:

K_1 va K_2 – turli haroratdagi dissotsiyalanish konstantasi;

ΔH° – jarayonning issiqlik effekti, kal/mol yoki J/mol.

ΔH° ning qiymatini **lgK = f (1/T)** ga bog'liqlikni grafik ko'rinishidan aniqlasa bo'ladi, chunki

2,3 lgK = -ΔH° /RT + const

ΔH° = 2,303Rlgβ

bu yerda:

β – to'g'ri chiziqning absissalar o'qiga tushish burchagi.

ΔG = ΔH - TΔS tenglamadan *izobarik-izotermik potentsial* **(Δ G)** ning qiymati ma'lum bo'lsa, entropiyaning o'zgarishini topish mumkin:

ΔS = ΔH° - ΔG/T, (kal/mol grad yoki J/ mol grad.)

Bu yo'l bilan qiyin eruvchi moddalarning erigandagi termodinamik funksiyalarining o'zgarishini hisoblasa bo'ladi, faqat **K** ning o'rniga to'yingan eritmalarning elektr o'tkazuvchanligidan aniqlangan eruvchanlik ko'paytmasi qo'yiladi.

Amaliy mashg'ulot

Mavzuga oid misollar

1. 298 K 1/32n sirka kislota eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0,02870 Om^{-1} m^{-1}. Agar H^+ va CH_3COO^- ionlarining harakatchanligi 34,98 va 4,09 Om^{-1} m^2 bo'lsa, dissotsiyalanish darajasi va konstantasi topilsin.

Yechish:

1) Dissotsiyalanish darajasini $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ tenglamadan topiladi.

$$\lambda_\infty = \lambda_K + \lambda_a = 34{,}98 + 4{,}09 = 39{,}07\ Om^{-1}m^2$$

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V = \chi \cdot 1000 \cdot \frac{1}{C} = 0{,}0287 \cdot 1000 \cdot \frac{1}{32} = 0{,}9184$$

λ_∞ va λ_V qiymatlarini tenglamaga qo'yamiz:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{0{,}9184}{39{,}07} = 0{,}0235$$

2) Dissotsiyalanish konstantasi Ostvald tenglamasidan topiladi:

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\frac{1}{32} \cdot 0{,}0235^2}{1 - 0{,}0235} = 1{,}768 \cdot 10^{-5}.$$

2. 0,02n KCl eritmasining 293 K dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $2{,}501 \cdot 10^{-3}\ Om^{-1}\ sm^{-1}$. Eritmaning qarshiligi 300 Om bo'lsa, idish sig'imini hisoblang.

Yechish: $C_{idish\ sig'imi} = \chi \cdot R_X = 2{,}501 \cdot 10^{-3} \cdot 300 = 0{,}75\ sм^{-1}$

3. 0,001n KNO_3 eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $1{,}25 \cdot 10^{-4}\ Ом^{-1}\ см^{-1}$. K^+ va NO_3^- ionlarining harakatchanliklari mos ravishda 64,6 va 62 $Om^{-1}sm^2$. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini va dissotsiatsiya darajasini hisoblang.

Yechish:

$$\lambda_v = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = 1{,}25 \cdot 10^{-4} \frac{1000}{0{,}001} = 125\ Ом^{-1} g-ekv^{-1} см^2$$

$$\lambda_\infty = \lambda_K + \lambda_a = 64{,}6 + 62 = 126{,}6$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{125}{126{,}6} = 0{,}987 \quad \text{yoki} \quad 98{,}7\ \%.$$

4. 291 K da kumush yodidning to'yingan eritmasi uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik $5{,}144 \cdot 10^{-8}\ Ом^{-1}\ см^{-1}$. Suvning shu haroratdagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $4{,}0 \cdot 10^{-8}\ Ом^{-1}\ см^{-1}$. Kumush yodidning konsentratsiyasi va eruvchanlik ko'paytmasini **(EK)** hisoblang.

Yechish: AgJ ning to'yingan eritmasini cheksiz suyultirilgan deb hisoblash mumkin. χ va λ_∞ ni hisoblab, konsentratsiyani aniqlaymiz:

$$\lambda_\infty = \lambda_{K^+} + \lambda_{a^-} = 54{,}36 + 66{,}5 = 120{,}86\ Om^{-1}sm^2 / g-ekv$$

$$\chi_{AgJ} = \chi_{eritma} - \chi_{H_2O} = 5{,}144 \cdot 10^{-4} - 4{,}0 \cdot 10^{-6} = 1{,}44 \cdot 10^{-4}\ Om^{-1}sm^{-1}$$

$$C_{AgJ} = \frac{\chi \cdot 1000}{\lambda_\infty} = \frac{1{,}44 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{120{,}86} = 9{,}53 \cdot 10^{-6}\ mol/l$$

$$EK = [Ag^+][J^-] = 9{,}53 \cdot 10^{-6} \cdot 9{,}53 \cdot 10^{-6} = 9{,}08 \cdot 10^{-15}$$

5. Sirka kislotasining $3{,}6 \cdot 10^{-15}$ g-ekv/l konsentratsiyali eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblang. Kislotaning dissotsiatsiya konstantasi $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Yechish:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{3{,}6 \cdot 10^{-3}}} = 0{,}71$$

$$\lambda_\infty = 35 + 315 = 350$$

$$\chi_{CH_3COOH} = \frac{\lambda_\infty \cdot C}{1000} = \frac{350 \cdot 3{,}6 \cdot 10^{-5}}{1000} = 1{,}26 \cdot 10^{-5}\ Om^{-1}sm^{-1}$$

6. Qiyin eriydigan tuzlarning (A moddaning) to'yingan eritmasini solishtirma qarshiligi 298 K da (ρ)ga teng. Shu haroratdagi suvning solishtirma qarshiligi $\rho_{H_2O} = 1 \cdot 10^4 (Om \cdot m)$ bo'lsa:

1) A moddaning toza suvdagi eruvchanligi aniqlansin;

2) A moddaning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlang (eritma o'ta suyultirilgan va $\gamma_\pm$=1 ga teng deb qaralsin);

3) A moddaning 0,01 mol B modda saqlagan eritmadagi eruvchanligi aniqlansin;

4) A moddaning 0,01 mol C modda saqlagan eritmadagi eruvchanligi aniqlansin. Bunda **A, B, C** moddalar to'liq dissosiyalangan deb qaralsin.

$\rho_{H_2O} = 1 \cdot 10^4 (Om \cdot m)$	Moddalar		
	A	B	C
0,333	AgCl	HCl	Na_2SO_4

Yechish: $\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0{,}333 \cdot 10^4} = 3{,}003 \cdot 10^{-4}$.

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- = 38{,}6 + 53{,}5 = 92{,}1.$$

$$\lambda_v = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \frac{3{,}003 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{C} = 92{,}1$$

$$C = \frac{3{,}003 \cdot 10^{-1}}{92{,}1} = 0{,}00325$$

$S_{eruv.}$=1000 – 0,00325

100 – x

x=0,000325.

$$\Pi_{P_{AgCl}} = 0{,}000325 \cdot 0{,}000325 = 1{,}05 \cdot 10^{-7}.$$

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i^2 = \frac{1}{2}\left(0{,}01 \cdot 1 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1 \cdot 1^2\right) = 0{,}01$$

$$\lg\gamma_\pm = -0{,}508 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I} = -0{,}508 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}02} = -0{,}0718 = \bar{1}{,}9282$$

$$\gamma_\pm = 8{,}472 \cdot 10^{-1} = 0{,}8472.$$

$$\Pi_P = 1{,}73 \cdot 10^{-10}; \qquad [AgCl] = \sqrt{\frac{1{,}73 \cdot 10^{-10}}{0{,}8472 \cdot 0{,}8472}} = 1{,}55 \cdot 10^{5}.$$

C modda uchun:

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i^2 = \frac{1}{2}\left(0{,}01 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1 \cdot 2^2\right) = 0{,}03$$

$$\lg\gamma_\pm = -0{,}508 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I} = -0{,}508 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \sqrt{0{,}03} = -0{,}176 = \bar{1}{,}824$$

$$\gamma_\pm = 6{,}668 \cdot 10^{-1} = 0{,}6668.$$

$$\Pi_P = 1{,}73 \cdot 10^{-10}; \qquad [Na_2SO_4] = \sqrt{\frac{1{,}73 \cdot 10^{-10}}{0{,}6668 \cdot 0{,}6668}} = 1{,}97 \cdot 10^{5}.$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 0,01n KCl eritmasini 291 K da qarshiligi 408 Om ga teng, uning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0,1225 $Om^{-1}m^{-1}$. Shu haroratda 0,01n KNO_3 eritmasining qarshiligi 423 Om. Agar K^+ va NO_3^- ionlarining harakatchanligi mos ravishda 6,45 va 6,16 Om^{-1} m^2 bo'lsa, KNO_3 eritmasining solishtirma va ekvivalent elektr

o'tkazuvchanligi hamda elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti topilsin.

2. NH_4OH eritmasining qanday konsentratsiyasida dissotsiyalanish darajasi 2% bo'ladi? Bunda gidroksil ionlarining konsentratsiyasi qanday? NH_4OH ning elektrolitik dissotsiyalanish konstantasi $1{,}79 \cdot 10^{-5}$.

3. 291 K da 5% li $Mg(NO_3)_2$ eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $4{,}38 \cdot 10^{-2}$ Om^{-1} sm^{-1}, zichligi 1,038 g/sm^3 ga teng. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi hamda dissotsiyalanish darajasi topilsin.

4. 20°C da solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0,25 $Om^{-1}m^{-1}$ bo'lgan 0,02n KCl eritmasi bilan to'ldirilgan elektr o'tkazuvchanlikni o'lchaydigan idish 82,4 Om qarshilikni ko'rsatdi. 0,005n K_2S0_4 eritmasi bilan to'ldirilgan esa 326 Om ga teng. Idish doimiysi va K_2SO_4 eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

5. $KClO_4$ eritmasining 291 K dagi cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 122,8 Om^{-1} sm^2 $g\text{-}ekv^{-1}$. ClO_4^- ionining tashish soni 0,481. K^+ va ClO_4^- ionlarining harakatchanliklarini aniqlang.

6. Monoxlorsirka kislotaning $V = 32$ ml suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 77,2 Om^{-1} sm^2 $g\text{-}ekv^{-1}$, dissotsiatsiya konstantasi $K = 1{,}55 \cdot 10^{-3}$. Eritmaning 298 K da solishtirma va cheksiz suyultirishdagi elektr o'tkazuvchanliklarini hisoblang.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Qiyin eriydigan tuzlarning (A moddaning) to'yingan eritmasini solishtirma qarshiligi 298 K da (ρ)ga teng. Shu haroratdagi suvning solishtirma qarshiligi $\rho_{H_2O} = 1 \cdot 10^4 (Om \cdot m)$ bo'lsa:

1) A moddaning toza suvdagi eruvchanligini aniqlang;

2) A moddaning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlang (eritma o'ta suyul-tirilgan va $\gamma\pm=1$ ga teng deb qaralsin);

3) A moddaning 0,01 mol B modda saqlagan eritmadagi

eruvchanligi aniqlansin;

4) A moddaning 0,01 mol C modda saqlagan eritmadagi eruvchanligi aniqlansin. Bunda, A, B, C moddalar to'liq dissotsiyalangan deb qaralsin.

№	$\rho_{H_2O} = 1 \cdot 10^4 (Om \cdot m)$	Moddalar		
		A	B	C
1	0,0141	SrC_2O_4	$H_2C_2O_4$	Na_2SO_4
2	0,333	AgCl	HCl	Na_2SO_4
3	0,0550	$AgIO_3$	HIO_3	Na_2SO_4
4	0,330	$BaSO_4$	Na_2SO_4	KBr
5	0.0038	TiBr	KBr	Na_2SO
6	0,0248	$PbSO_4$	Li_2SO_4	KBr

Mavzuga oid test savollari

Variant - 1.

1. Elektrokimyo – fizikaviy kimyoning bir bo'limi bo'lib

A. Elektrolizni o'rganadi

B. Elektr va kimyoviy energiyalarning bir-biriga o'tish qonuniyatlarini o'rganadi

C. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'rganadi

D. Barcha javob to'g'ri

2. 2-tur o'tkazgichlar orqali tok o'tganda

A. Kompleks birikmalar harakat qiladi

B. Ionlar harakat qiladi

C. Modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi

D. Elektronlar tartibli harakat qiladi

3. χ -konsentratsiya ortishi bilan avval ortib, maksimumga yetgach, so'ngra kamayadi. Bunga sabab.....

1. Elektrolit miqdori ortishi bilan hajm birligidagi ionlar soni ortib boradi

2. Har bir ion o'z atrofiga qarama-qarshi zaryadli ionlarni tortib, ion bulutlarini hosil kiladi

3. Ionlar harakatchanligi pasayib ketadi

4. Hamma javob to'g'ri

A. 1,2. B. 3,4. C. 4. D. 2,4.

4. χ - uzunligi 1sm, ko'ndalang kesimi yuzasi $1sm^2$ bo'lgan modda ustunining elektr o'tkazuvchanligi. Bu yerda qaysi tur o'tkazgichlar haqida gap boryapti?

A. 1-tur o'tkazgichlar

B. 2-tur o'tkazgichlar

C. To'g'ri javob yo'q

D. A,V.

5. Ma'lum suyultirishdagi eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi:

A. $\lambda_v = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$ B. $\lambda_v = \frac{\lambda_\infty}{V \cdot 1000}$ C. $\lambda_v = \lambda_\infty \cdot V \cdot 1000$ D.

6. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikda:

A. Hajm bir xil ($1sm^3$) qolib, bu hajmdagi erigan modda miqdori o'zgaradi

B. Erigan modda miqdori bir xil (1gr/ekv) qolib, eritma hajmi o'zgaradi

C. Hajm ham, erigan modda miqdori ham o'zgarmaydi

D. to'G'ri javob yo'q

7. Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlash asosida:

A. Uitson ko'prigi deb nom olgan Kolraush usuli yotadi

B. Termik analiz usuli yotadi

C. Mikroskopik usul

D. EYuKni kompensatsiya usulida o'lchash

8. Kuchsiz elektrolitlarda λ_v/λ_∞ nisbat:

A. Elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deyiladi

B. Elektrolitlarning haqiqiy dissotsiatsiyalanish darajasini bildiradi

C. Cheksiz suyulgirishdagi elektr o'gkazuvchanlik deyiladi

D. Suyultirish sonini bildiradi

9. Konduktometrik titrlash usulining mohiyati:

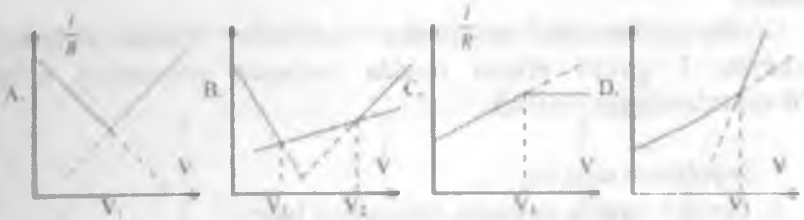
A. Indikator sifatida elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib, titrning ekvivalent nuqtasini topish

B. Indikator qog'ozlardan foydalanib, eritma konsentratsiyasini aniqlash

C. Qarshilikni o'lchash orqali ekvivalent nuqtani topish;

D. To'g'ri javob berilmagan

10. Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasining konduktometrik titrlash grafigi:



Variant - 2.

1. Elektr toki o'tkazish qobiliyatiga ko'ra barcha moddalar:

A. Ion tashuvchilariga bo'linadi

B. Dielektriklarga

C. Elektron tashuvchilariga

D. O'tkazgich, yarim o'tkazgich va izolyatorlarga

2. Harorat oshirilsa metallarning...

A. Elektr o'tkazuvchanligi va qarshiligi ortadi

B. Elektr o'tkazuvchanligi kamayadi, qarshiligi ortadi

C. Elektr o'tkazuvchanligi va qarshiligi kamayadi

D. Elektr o'tkazuvchanligi ortadi, qarshiligi kamayadi

3. Eritma qarshiligini aniqlashda o'zgarmas tokdan foydalanib bo'lmaydi – nima uchun?

1. Qarshilik ortadi

2. Elektroliz prosessi sodir bo'ladi

3. Erigan modda miqdori o'zgaradi

4. Moddalar elektrodlarda qutblanadi

A. 1,3,4. B. 2,3,4. C. 3,2,1. D. 1.

4. 2-tur o'tkazgichlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi deb –

A. Bir-biridan $1m^2$ masofada joylashgan, 2ta parallel elektrod orasidagi eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

B. Bir-biridan 1sm masofada joylashgan va har birining yuzasi $1sm^2$ teng bo'lgan ikkita parallel elektrod orasida joylashgan $1sm^3$ eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

C. Uzunligi 1m, $S=1m^2$ bo'lgan o'tkazgichning qarshiligiga aytiladi

D. Bir-biridan 1sm uzoqlikdagi elektrodlar orasida joylashib, tarkibida 1 gr/ekv erigan modda saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

5. Suyultirish soni bu –

A. 1gr/ekv modda saqlagan eritmaning hajmi

B. 1gr modda saqlagan eritmaning hajmi

C. 1gr modda saqlagan eritma konsentratsiyasi

D. 1gr/ekv modda saqlagan eritma konsentratsiyasi

6. Ionlarning harakatchanligi deb:

A. Ionlarning eritma ichida 1sekundda bosib o'tgan yo'liga aytiladi

B. Ion harakati absolyut tezligining Faradey soni (R=96500) ko'paytmasiga aytiladi

C. Ionlarni katoddan anodga, anoddan katodga tomon bosib o'ttan yo'liga aytiladi

D. Tashib o'tgan elektr tokining umumiy miqdoriga aytiladi

7. Elektr o'tkazuvchanlikka konsentratsiyaning ta'sirini yo'qotish uchun ..... tushunchasi kiritilgan.

A. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

B. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

C. Qarshilik

D. Ion tashish soni

8. Ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni to‘g‘ri ta’riflangan qatorni ko‘rsating

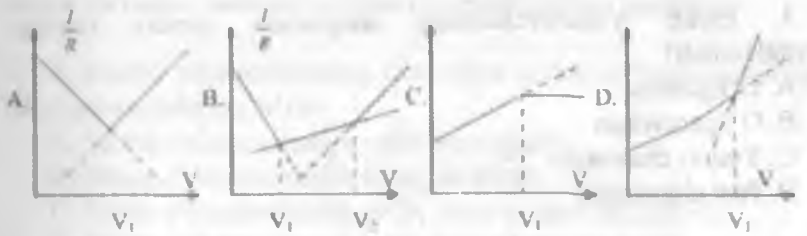
A. Kuchli elektrolit eritmasining elektr o‘tkazuvchanligi kation va anionlar harakatchanligining yig‘indisiga teng

B. Cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik kation va anion harakatchanligining yig‘indisiga teng

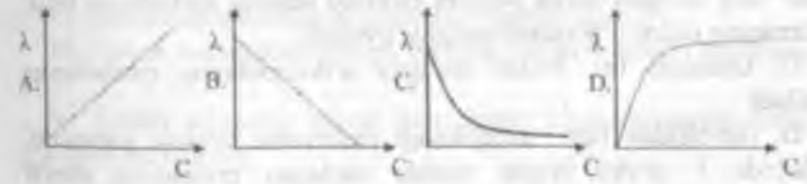
C. Kuchsiz elektrolit eritmasining elektr o‘tkazuvchanligi kation va anionlar harakatchanligining yig‘indisiga teng

D. Ani ionning elektr o‘tkazuvchanligi elektrolit tarkibidagi shu ion qaysi ion bilan birikkaniga bog‘liq emas

9. Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan konduktometrik titrlash grafigi:



10. Ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog‘liqlik grafigini ko‘rsating:



Variant - 3.

1. I-tur o'tkazgichlarga kiradi:

A. Eritmalar va elektrolit suyuqlanmalari

B. Oksidlar

C. Metall va metalloidlar

D. Organik birikmalar

2. 2 -tur o'tkazgichlarning harorat ortishi bilan...

A. Elektr o'tkazuvchanligi va qarshiligi ortadi

B. Elektr o'tkazuvchanligi kamayadi, qarshiligi ortadi

C. Elektr o'tkazuvchanligi va qarshiligi kamayadi

D. Elektr o'tkazuvchanligi ortadi, qarshiligi kamayadi

3. Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlashda qanday tokdan foydalaniladi?

A. O'zgarmas

B. O'zgaruvchan

C. Yuqori chastotalik

D. Past chastotalik

4. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deb –

A. Bir-biridan 1m masofada joylashgan ikkita parallel elektrod orasida joylashgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

B. Bir-biridan 1sm masofada joylashgan va har birining yuzasi $1sm^2$ teng bo'lgan ikkita parallel elektrod orasida joylashgan 1sm eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

C. Uzunligi 1m, $S=1m^2$ bo'lgan o'tkazgichning qarshiligiga aytiladi

D. Bir-biridan 1sm uzoqlikdagi elektrodlar orasida joylashib, tarkibida 1 gr/ekv erigan modda saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

5. Kuchli elekgrolit eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirish ortishi bilan

A. Avval tez ortadi, keyin ortishdan to'xtaydi

B. Avval ortadi, so'ng kamayib ketadi

C. Kamayib ketadi
D. Ortib boraveradi

6. Kuchsiz elektrolitlarning suyultirilgan eritmalari uchun Kolraush qonuni

A. Cheksiz suyultirilgan eritmalarda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (λ_e) anion va kation harakatchanligining ayirmasiga teng;

B. Cheksiz suyultirilgan eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi ionlarni qaysi ion bilan bog'langanligiga bog'liq

C. Cheksiz suyultirilgan eritmalarning λ_e kation va anion harakatchanliklari yig'indisiga teng

D. Cheksiz suyultirilgandagi elektr o'tkazuvchanlik qiymati anion va kation harakatchanliklari tenglashgandagi qiymat

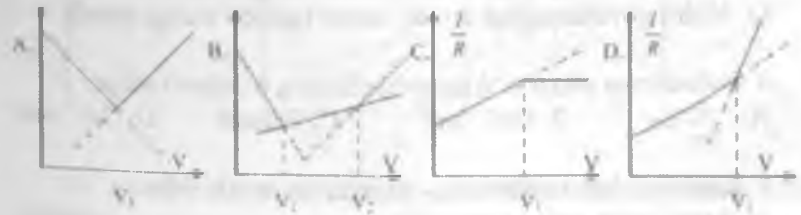
7. Kuchli elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligiga (λ_V) suyultirishning ta'siri:

A. Elektr o'tkazuvchanlik ortib boraveradi
B. Elektr o'tkazuvchanlik kamayib ketadi
C. Elektr o'tkazuvchanlik ortib, keyin o'zgarmay qoladi
D. Elektr o'tkazuvchanlik ortib, keyin kamayib ketadi

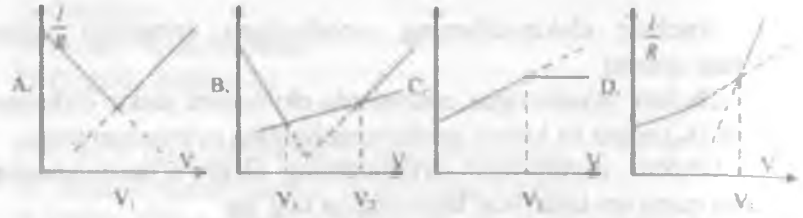
8. Ionlar harakatchanligi ..... bog'liq.

A. Modda tabiatiga, pH muhitiga, bosimga
B. Ion turiga, erituvchanning tabiatiga, haroratga
C. Muhitning qovushqoqligiga, konsentratsiyaga
D. Eritma konsentratsiyasiga, harorat, ion va erituvchi tabiatiga

9. Kuchli kislotani kuchli asos bilan konduktometrik titrlash grafigini ko'rsating:



10.Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan konduktometrik titrlash grafigi:



Variant – 4

1. 2-tur o'tkazgichlarga kiradi:
A. Eritmalar
B. Metallar
C. Metall va metalloidlar
D. Organik birikmalar

2. Elektr o'tkzuvchanlik moddalarning –
A. Elektr toki o'tkazish xususiyati
B. Elektr kuchlanish ta'sirida parchalanish
C. Disotsatsiyalanish miqdori
D. Elektr o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi

3. Harorat ortganda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ortishiga sabab:
A. Muhit qovushqoqligi kamayadi; ionlar harakat tezligi ortadi; ionlar gidratlanishi kamayadi.
B. Muhit qovushqoqligi ortadi; ionlar harakat tezligi kamayadi; ionlar gidratlanishi ortadi.
C. Muhit qovushqoqligi kamayadi; ionlar gidratlanishi ortadi.
D. Muhit qovushqoqligi ortadi; ionlar harakat tezligi ortadi.

4. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning o'lchov birligi:
A. $\frac{2}{Om}\ sm^2$ B. $Om^{-1}\ sm^{-1}$ C. Simens D. $Om^{-1}\cdot sm^2$

5. Kuchsiz elektrolitlarda λ_e - suyultirish ortishi bilan:
A. Avval ortib, so'ng kamayadi

B. Ortib boraveradi va eritmaning disotsatsiyalanish darajasiga to‘g‘ri proporsional bo‘ladi

C. Kamayib boradi

D. Avval tez ortadi, keyin ortishdan to‘xtaydi

6. Ionlarning harakatchanligi deb:

A. Ionlarning eritma ichida 1sekundda bosib o‘tgan yo‘liga aytiladi

B. Ion harakati absolyut tezligining Faradey soni (R=96500) ko‘paytmasiga aytiladi

C. Ionlarni katoddan anodga, anoddan katodga tomon bosib o‘tgan yo‘liga aytiladi

D. Tashib o‘tilgan elektr tokining umumiy miqdoriga aytiladi

7. Kuchsiz elektrolitlarda suyultirish balan ortishiga (λ_c) sabab:

A. Disotsatsiya darajasining ortishi

B. Ionlar harakat tezligining ortishi

C. Muhit qovushqoqligining kamayishi

D. Haroratning ortishi

8. Ionlarning harakat tezligi ..... bog‘liq

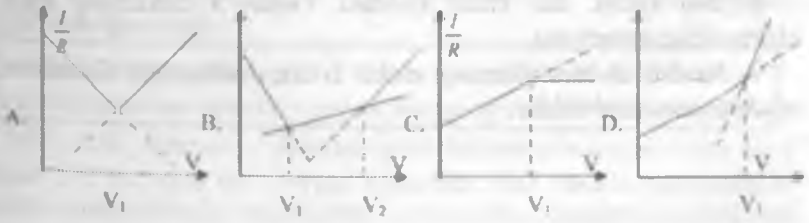
A. Modda tabiatiga, pH muhitiga, bosimga

B. Ion turiga, erituvchinning tabiatiga, haroratga

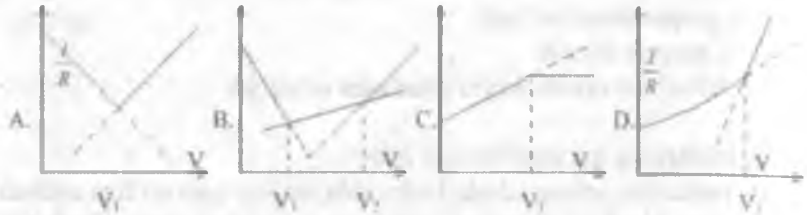
C. Muhitning qovushqoqligiga, konsentratsiyaga

D. Eritma konsentratsiyasiga, harorat, ion va erituvchi tabiatiga

9. Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasining konduktometrik titrlash grafigi:



10. Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan konduktometrik titrlash grafigi:



O‘z-o‘zini nazorat qiiish uchun savollar

1. Birinchi va ikkinchi tur o‘tkazgichlar. Elektr o‘tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday o‘lchov birliklarda o‘lchanadi?

2. Birinchi va ikkinchi tur o‘tkazgichlarning elektr o‘tkazuvchanligini aniqlash uslubida qanday farq mavjud? Elektrolit eritmalarning elektr o‘tkazuvchanligi qanday omillarga bog‘liq? Ikkinchi tur o‘tkazgichlarning qarshiligi qanday aniqlanadi?

3. Solishtirma elektr o‘tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday omillarga bog‘liq? Cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday omillarga bog‘liq?

4. Elektrolit eritmalarining disotsiatsiyalanish sabablari. Elektrolitik disotsiatsiyalanish nazariyalari (Arrenius, Kablukov va boshqalar)

5. Disotsiatsiyalanish darajasi. Uning konsentratsiya bilan o‘zgarishi. Dissotsiatsiyalanish konstantasi. Disotsiatsiyalanish konstantasining disotsiatsiyalanish darajasi bilan bog‘liqligi.

6. Ionlar harakatchanligi. Uning fizik ma’nosi. Kolraush qonuni.

7. Ostvaldning suyultirish qonuni. Bu qonun nimani ifodalaydi.

8. Ion kuchi. Ion kuchi qoidasi. Debay-Xyukkelning kuchli elektrolitlar nazariyasi.

9. Kuchli elektrolitlarning elektr o‘tkazuvchanligi. Katoforetik relaksatsion qarshiliklar.

VIII. ELEKTROD POTENSIALLARI. GALVANIK ELEMENTNING ELEKTR YURITUVCHI KUCHI (EYuK)

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

ELEKTROD POTENSIALLARI

Elektr toki kashf qilinmasdan ilgari, elektr razryadlarining ta'siri havoning tarkibida kuzatilgan. Shuning uchun 1756-yildayoq M.V. Lomonosov **"kimyosiz elektr toki hosil bo'lishining haqiqiy sababini topish yo'li yopiq"** – deb **kimyoviy va elektr energiyasi orasidagi o'zaro bog'liqlikni ko'ra bilgan.**

1800-yillarda **Volta** elektr tokining birinchi kimyoviy manbaini kashf qildi. Bu tok manbai **Volta ustuni** deb atadi. Volta ustuni – orasiga elektrolit eritmasi bilan ho'llangan latta qo'yilgan har xil metall plastinkalaridan iborat edi. **Voltaning izlanishlari har xil tabiatli metallar orasida yuzaga keladigan kontaktli potensiallar farqini kashf etilishiga olib keldi.** Yuzaga kelayotgan potensiallar farqini aniqlaydigan asbob sifatida – yangi so'yilgan baqaning muskulidan foydalandi.

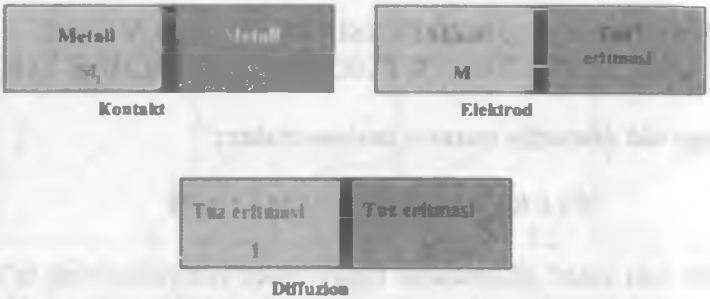
Keyinchalik italyan fiziologi **Galvani** va fizigi Voltalarning elektrokimyo sohasida olib borgan kuzatish va chuqur izlanishlari *galvanik elementlarning* kashf etilishiga sabab bo'ldi.

Kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga aylanish hodisasi – **galvanik elementlarda** yuz beradi. (Aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish hodisasi *elektroliz* vaqtida yuz beradi).

Gal'vanik elementlar **2 ta elektroddan tashkil topgan zanjirdan iboratdir.**

Bir-biriga tegib turgan 2 tur o'tkazgich – metall va elektrolit eritmadan tashkil topgan sistemaga elektrod deyiladi.

Ma'lumki, kimyoviy jihatdan yoki fizikaviy holatlari bilan farq qilgan 2 o'tkazgich bir - biriga tekkizilsa, ular orasida **potensiallar farqi** vujudga keladi. Chunonchi, turli metallar, metall va metall tuzi eritmasi hamda ikki xil elektrolit eritmalarida bu hol kuzatiladi.



Bu potensiallarning qiymati – o'tkazgichlarning shakli, o'lchami, tegib turgan yuzalarining kattaligiga bog'liq bo'lmasdan, faqat ularning **kimyoviy tabiatiga va fizikaviy holatiga bog'liq.**

Potensiallar farqini vujudga kelishi bir-biriga tekkizilayotgan materiallar tabiatiga bog'liqligining asosiy sabablari:

- zaryadlangan zarrachalar almashinuvi va uning natijasida sathlar chegarasining bir tomonida ma'lum zaryadli zarrachalarning ortib ketishi, ikkinchi tomonida esa yetishmasligidir. Zaryadlangan zarrachalarning almashinuvi qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi;

- ba'zan fazalar chegarasi orqali zaryadlangan zarrachalarning o'tishi mumkin emas (*m:* elektrolit eritmasi - havo, SFM eritmasi - havo). Bunday vaqtda potensiallar sakrashi satblar chegarasidagi erigan moddaning adsorbsiyasi tufayli sodir bo'ladi.

Tokning kimyoviy manbai va kontaktli potensiallar farqini kashf etilishi elektrokimyoviy hodisalarning rivojlanishida muhim rol o'ynadi.

1889-yilda Nernst elektrod potensiallari **osmotik bosim nazariyasini** kashf etdi. Bu nazariyaga muvofiq:

- agar biror metall plastinkasi suvga tushirilsa, D.I.Mendeleevning **gidratlar nazariyasiga muvofiq** sathda joylashgan metall kationlari suvning polyar molekulalari bilan gidratlanadi. Ajralgan gidratatsiya energiyasi **(Q)** metall kristall panjaralaridan ion bog'ini uzishga sarflanadi.

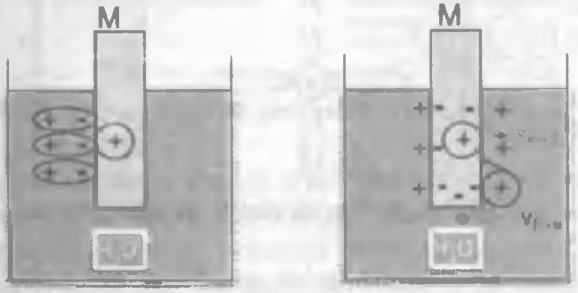
Metallarning kristall panjarasi qanchalik mustahkam bo'lsa, uning eritmaga o'tishi shuncha qiyin bo'ladi. Gidratlanish energiyasi

qancha katta bo'lsa, suv molekulalari metall kationlarini shuncha yaxshi gidratlaydi va ionlarning eritmaga o'tishi shuncha oson bo'ladi.

Natijada sathda joylashgan metall kationlari kristall panjaralardan uzilib, suv fazasiga o'ta boshlaydi, plastinkada **elektronlar saqlanib qoladi**. (Metalning bu xususiyati – uning eruvchanlik uprugosti yoki eruvchanlik qobiliyati deyiladi va ρ bilan belgilanadi).

$$Me \rightarrow nMe^{+} + ne^{-}$$

Oqibatda, metall plastinkasi **manfiy,** unga yaqin turgan suv qatlami esa **musbat** zaryadlanadi, ya'ni eritmaga o'tgan ionlar butun hajmga baravar taqsimlanmay metallga tortiladi va metall sirti yaqinida joylashib, **metall-suv sathlar chegarasida qo'sh elektr qavati** hosil bo'ladi va potensiallar farqi yuzaga keladi.



VIII.1-rasm. **a). metall plastinkaning gidratlanishi;**
b) metall-suv sathlar chegarasida qo'sh elektr qavati hosil bo'lishi

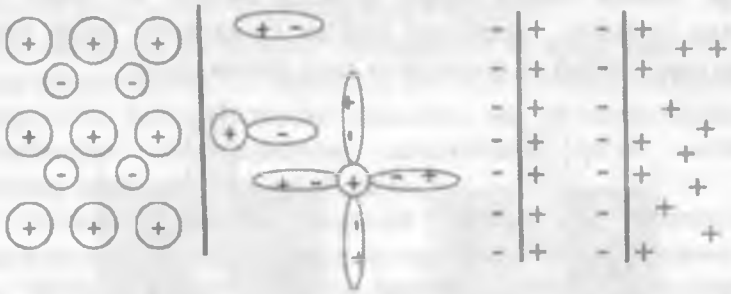
Bu **potensiallar farqi – elektrod potensiali** deyiladi. φ – bilan belgilanadi. Potensiallar farqi metallning bundan keyingi erishishga to'sqinlik qiladi va **sistemada muvozanat yuzaga keladi.** Muvozanat vaqtida metalldan eritmaga o'tayotgan ionlar soni bilan eritmadan plastinka yuzasiga cho'kayotgan ionlar soni tenglashadi.

Demak, potensiallar farqi metall–eritma sistemasining muvozanat holatini xarakterlaydi, shuning uchun sistemaning termodinamik xossasi hisoblanadi. Muvozanat potensial qiymati - metall va erituvchi tabiatiga, haroratga bog'liq.

QO'SH ELEKTR QAVAT HAQIDAGI NAZARIYALAR

Dastlab qo'sh elektr qavat yassi tuzilishga ega deb faraz qilindi. 1879 yilda **Gelmgolts** taklif qilgan nazariyaga muvofiq qo'sh elektr qavat **yassi kondensatorga** o'xshash bo'lib, qatlamlari orasidagi masofa bitta molekula diametriga teng (VIII.2 - rasm) hamda ular orasida faqatgina elektrostatik tortishish kuchlari ta'sir qiladi. Lekin, u eritma konsentratsiyasi va haroratning o'zgarishi bilan qo'sh elektr qavat xossalarining o'zgarishini hisobga olmadi.

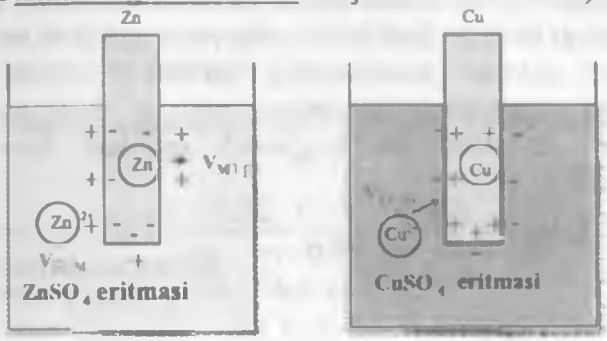
Zamonaviy nazariyaga muvofiq (**A.N. Frumkin**), eritmadagi ionlar qatlami *elektrostatik tortishish va issiqlik harakatlari* tufayli diffuziyalangan ko'rinishga ega:



VIII.2-rasm. **Qo'sh elektr qavat tuzilishi**

Issiqlik harakati ta'sirida qo'sh qavatdagi ionlaming bir qismi eritma ichiga o'tish uchun harakat qiladi va qo'sh qavatning *diffuzion sohasiga* o'tadi. Metall yuzasi bilan diffuzion qo'sh qavat orasidagi soha *Gelmgolts qavati* yoki qo'sh qavatning zich qismi (VIII.2-rasm) deyiladi. Bu qatlamning qalinligi taxminan ***ion radiusiga*** teng. Bu qatlamda potensial metall yuzasidan uzoqlashgan sari to'g'ri chiziq qonuniga muvofiq ravishda *kamayadi.* Diffuzion qavatda esa eksponensial qonun bo'yicha kamayadi. Bu qatlamning qalinligi ma'lum haroratda *ionlarning zaryadi va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib,* suyultirilgan eritmalarda bir necha angstremga, konsentrlangan eritmalarda bir necha o'n angstremga ($\mathring{A}$) yetadi. Metall eritma chegarasidagi potensiallar ayirmasi mana shu ikki qavatning potensiallari yig'indisiga teng bo'ladi.

Agar metall suvga emas, **o'zining tuzi eritmasiga tushirilgan bo'lsa**, elektrod potensialining vujudga kelishi kationlarni metaldan uning tuzi eritmasiga va aksincha eritmadan metalga qayta o'tishi bilan tushuntiriladi (***elektrod potensial*** «elektrod – eritma» chegarasida *ionlarning almashinshi* natijasida hosil bo'ladi).



π<ρ φ<0 π>ρ φ>0

VIII.3-rasm. **Elektrod potensiallarining hosil bo'lishi**

Bunda plastinkadan eritmaga o'tadigan Zn^{2+} kationlarining soni kamayadi va muvozanat tezroq yuzaga keladi. Bunday hollarda φ – potensial qiymati metall va erituvchi tabiatidan tashqari *eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga bog'liq*. Eritmadagi ionlar konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, metaldan ionlarning eritmaga o'tishi shuncha qiyinlashadi. Shu sababli metall potensialining (-) qiymati kamayib boradi.

Potensial qiymati metalning tabiatiga qarab har xil bo'ladi, chunonchi,

1) Mg, Al, Zn, Fe va hokazolar kimyoviy aktiv metallar bo'lib – sath eruvchanligi yuqoriligi bilan harakterlanadi. Bu metallar tuzlarida ozmi-ko'pmi baribir eriydi va elektrod potensiallari doimo (-) bo'ladi φ <0.

2) Nodir metallar yoki aktivligi past metallarning – Cu, Hg, As, Au, Pt – eruvchanligi juda past. Ularning kristall panjaralari juda mustahkam bo'lganligi uchun, o'zini tuzini saqlagan kontsentrlangan eritmaga tushirilsa, metall ionlari

eritmadan plastinka yuzasiga cho'ka boshlaydi. Rasmdagi holat uchun **Nernstning elementlarning osmotik bosim nazariyasiga ko'ra**, eritmadagi ionlarning elektrodga (metalga) o'tishi – eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib – **uni osmotik bosim kuchi deyiladi** va π bilan belgilanadi. Bunda metall (+) zaryadlangan bo'lib, eritma (-) zaryadlanadi. Bu holda **ham qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi**, lekin uning potensiali $\varphi > 0$ bo'ladi.

Nernst elektrod potensialining qiymati – metall tabiatiga, ionlarning eritmadagi konsentratsiyasi va haroratga bog'liq ekanligini ko'rsatdi. Bu bog'lanish quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \cdot \ell n \frac{\pi}{\rho}$$ Nernst tenglamasi **(VIII.1)**

φ – elektrod potensiali

π – osmotik bosim bo'lib, eritma konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional

$\pi = K*C$

ρ – metalning eruvchanlik qobiliyati

R – universal gaz doimiyligi

T – absolyut harorat

n – elektronlar soni.

F – Faradey soni (96500 kulon)

$\pi = K*C$ qiymatini (VIII.1) tenglamaga qo'ysak

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \cdot \ell n \frac{K \cdot C}{\rho}$$ **(VIII.2)** bo'ladi,

bundan

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ell nK + \frac{RT}{nF} \ell nC - \frac{RT}{nF} \ell n\rho$$ **(VIII.3)** kelib chiqadi.

O'zgarmas haroratda – **R** bilan **K** doimiy, ρ – har bir metall uchun o'zgarmas bo'lganligi uchun:

$$\frac{RT}{nF}\ell nK - \frac{RT}{nF}\ell n\rho = \varphi^0 \qquad \textbf{(VIII.4)}$$ bo'ladi va

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ell nC \qquad \textbf{(VIII.5)}$$

bu yerda φ^0– **normal elektrod potensial** bo'lib(yoki normal potensial), u eritmadagi metall ionlarining aktivligi **1 g-ion/l** bo'lgandagi potensialni ifodalaydi.

$$\ell n \to 2{,}303\ell g$$

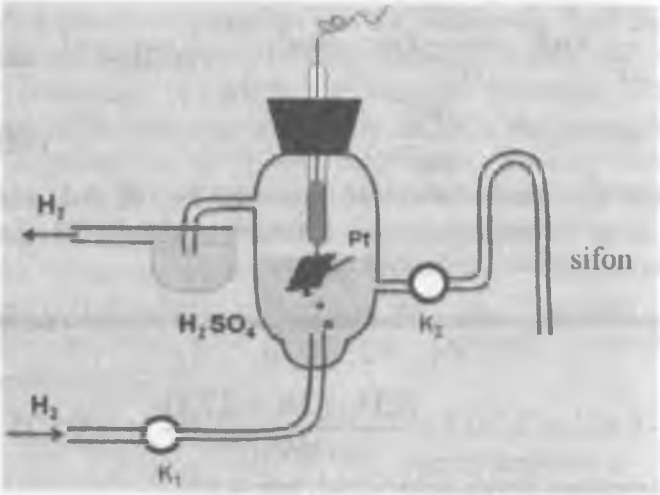
$$\frac{RT}{nF}\ell nC = 2{,}303 \cdot \frac{8{,}31 \cdot (25+273)}{n \cdot 96500} = 0{,}0591$$

Unda formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}0591}{n}\ell gC \qquad \textbf{(VIII.6)}$$

Metallarning normal potensiallari nisbiy kattalik bo'lib, absolyut qiymatlari ma'lum emas. **Barcha normal elektrodlar potensiali normal vodorod elektrodiga** (VIII.5–rasm) **nisbatan o'lchanadi, chunki uning potensial qiymati shartli ravishda nolga teng deb qabul qilingan.**

Normal vodorod elektrodini tayyorlashda platina plastinkasi elektroliz usulida g'ovak platina qatlami bilan qoplanadi. Bundan asosiy maqsad – platina sathini oshirib vodorod gazining yaxshi adsorbsiyalanishini ta'minlashdir.



VIII.4 – rasm. **Vodorod elektrodi**

Gaz holidagi vodorod shimdirilgan platina plastinkasi – vodorod plastinkasi vazifasini bajaradi. Uning tuzi eritmasi sifatida odatda sulfat kislotaning 1mol/l eritmasi ishlatiladi. Platina sathiga yutilgan vodorod molekulasi qisman ionlarga dissotsiatsiyalanadi:

$$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

va potensiallar farqi $H_2 | 2H^+$ chegarasida hosil bo'ladi.

Elektroddagi vodorod gazining bosimi 1 atm. va vodorod ionining konsentrasiyasi 1_2-ion/l bo'lgan vodorod elektrodi bo'lib, uning normal vodorod elektrod potensiali deyiladi.

Agar $\pi > 1$ bo'lsa, platina vodorod gazini ko'p yutadi va ko'proq ionlarini eritmaga yuboradi. Natijada elektrodning manfiy zaryadi ham ko'p bo'ladi. Elektrodning potensial qiymati Nernst tenglamasi yordamida hisoblanadi: (T=298 k)

$$\varphi_{H_2} = \varphi^0_{H_2} + \frac{0{,}0591}{n} \ell g\left[H^+\right] \Big/ \sqrt{P_{H_2}} \qquad \text{(VIII.7)}$$

$\varphi^0_{H_2} = 0$ deb qabul qilingan, bundan

$$\varphi_{H_2} = 0{,}0591\ \ell g[H^+] \Big/ \sqrt{P_{H_2}}$$

Quyidagi jadvalda ayrim elektrodlarning normal elektrod potensial qiymatlari keltirilgan (**298 K**):

7 – jadval

Suvli muhitdagi normal elektrod potensiallari

Elektrod	Elektrod jarayoni	φ^0, V
Li^+, Li^0	$Li^+ + e \leftrightarrow Li^0$	- 3,24
Zn^{2+}, Zn^0	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn^0$	- 0,762
Fe^{2+}, Fe^0	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe^0$	- 0,441
Cd^{2+}, Cd^0	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd^0$	- 0,403
Sn^{2+}, Sn^0	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn^0$	- 0,140
$2H^+, H_2$	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,000
Hg^+, Hg^0	$Hg^+ + 2e \leftrightarrow Hg^0$	0,789
Fe^{3+}, Fe^{2+} /(Pt)	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,771
Ag^+, Ag^0	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag^0$	0,799
Cl_2, Cl^- (Pt)	$Cl_2 + 2e \leftrightarrow Cl^-$	1,36

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, elektrodlarni normal potensial qiymati ortib borishiga qarab joylashtirilsa, **metallarning kuchlanish qatori** hosil bo'ladi. Metallarning kuchlanish qatoridan galvanik elementlar tuzishda, metallar bilan kislota va tuzlar orasidagi ta'sirlarni o'rganishda foydalaniladi.

ELEKTROD TURLARI

Elektrodlar bir necha turga bo'linadi:

1. **I - tur elektrodlar**
2. **II - tur elektrodlar**
3. **Oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodlari.**

I - tur elektrodlar:

Bular o'z eritmasiga tushirilgan metall va metalloidlardan iborat elektrodlar. **$Me|Me^{n+}$**

Masalan: **$Cu|CuSO_4$; $Zn|ZnSO_4$, $Ag|AgNO_3$**

Bunday elektrodlar potensiali faqat kation konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi va **kationga nisbatan qaytar** bo'ladi. Ularning potensiali Nernst formulasi bo'yicha:

$$\varphi_{Me} = \varphi^0_{Me} + \frac{0,0591}{n} \ell g[Me^{n+}] \qquad \text{(VIII.8)}$$

Misollar:

$$\varphi_{Ag} = \varphi^0_{Ag} + \frac{RT}{nF} \ln[Ag^+] \qquad \varphi_{Cu} = \varphi^0_{Cu} + \frac{RT}{nF} \ln[Cu^{2+}] \qquad \text{(VIII.9)}$$

Agar kumush elektrodi uchun $\varphi^0_{Ag} = 0,80$ bo'lsa va uni 0,01n eritmasiga tushirilsa, unda potensial qiymati

$$\varphi_{Ag} = \varphi^0_{Ag} + 0,0591 \ell g[Ag^+] = 0,80 + 0,0591 \ell g 0,01 = 0,80 - 0,118 = 0,682 V$$

2n eritmasiga tushirilsa

$$\varphi_{Ag} = 0,80 + 0,0591 \ell g 2 = 0,80 + 0,002 = 0,802 \ V$$ bu

misollar yordamida potensial qiymatiga konsentratsiyaning ta'sirini tushuntirish mumkin.

Metalloid elektrodiga selen elektrodini misol qilish mumkin: **$Se|Se^{-2}$**

$$\varphi_{Se} = \varphi^0_{Se} - \frac{RT}{nF} \ln[Se^{-2}] \qquad \text{(VIII.10)}$$

Birinchi tur elektrodlarga gaz elektrodlari ham kiradi. Bunday elektrodlar inert metallarni biror bir gaz bilan to'yintirish va tegishli eritmaga tushirish natijasida hosil bo'ladi.

$Pt, H_2 | H^+$

$Pt, Cl_2 | Cl^-$

$Pt, O_2 | OH^-$

Gaz elektrodlariga asosiy talab – elektrod inert bo'lishi va gazni yaxshi yutishi lozim. Bo'lmasa potensial turg'un bo'lmaydi.

II - tur elektrodlar:

Bu elektrodlar – metall, shu metalning qiyin eriydigan tuzi va bir xil anionli yaxshi eriydigan tuzi eritmasidan iborat bo'ladi, umumiy holda

$Me/MeA, A^{n-}$

Masalan, **$Ag|AgCl, KCl$** – xlor kumush elektrodi

$Hg|Hg_2Cl_2, KCl$ – kalomel elektrodi

II-tur elektrodlarning potensial qiymati yaxshi eriydigan tuz anioni konsentratsiyasiga bog'liq va **anionga nisbatan qaytar bo'ladi.**

Ular oson tayyorlanadi va laboratoriyalarda **solishtirish elektrodi** sifatida ishlatiladi, chunki ularning elektrod potensiallari doimiy qiymatga ega.

Xlor kumush elektrodi quyidagicha tayyorlanadi:

-kumush sim AgCl bilan qoplanadi va KCl ning to'yingan eritmasi solingan idishga tushiriladi. Idish tubidagi mikroteshik orqali KCl tekshirilayotgan eritma bilan kontaktda bo'ladi. Potensial farqi Ag/Ag^+ chegarasida hosil bo'ladi.

Elektrodda ketadigan asosiy jarayon

$Ag^+ + e \Leftrightarrow Ag^0$ bo'lib, unga **kumush xloridning erishi va cho'kishi sabab bo'ladi:**

$$AgCg \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

$$AgCg + e^- \Leftrightarrow Ag^0 + Cl^-$$

AgCl bilan bir xil anionga ega bo'lgan KCl eritmasi kumush xloridning eruvchanligini kamaytiradi. Demak, berilgan haroratda va KCl ning ushbu konsentratsiyasida kumush ionlarining konsentratsiyasi doimiy. Bu xlorkumush elektrodining potensiali doimiyligiga sabab bo'ladi.

Bu elektrodning potensiali **xlor ioni konsentratsiyasiga bog'liq** bo'ladi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\varphi_{x.k.} = \varphi^0_{x.k.} \cdot \frac{RT}{nF} \ln[Cl^-] \qquad \varphi^0_{x.k} = 0{,}222\ V \qquad \textbf{(VIII.11)}$$

Kalomel elektrodining bir necha turlari mavjud:

1) normal kalomel elektrodi - [KCl] = 1n

2) to'yingan kalomel elektrodi

Yasalishi: - idish tagiga simob, uning ustiga Hg_2Cl_2 pastasi va **KCl** ning to'yingan eritmasi solinadi. Idish tubiga platina plastinkasi kavsharlangan, u mis simdan yasalgan o'tkazgichga ulanadi. Mis o'tkazgich shisha naychaga mahkamlangan. Platina plastinkasi elektron tashuvchi vazifasini bajaradi.

Elektrodda ketadigan asosiy jarayon:

$Hg_2Cl_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$ va elektrod potensiali

$\varphi_{kal} = \varphi^0_{kal} + \frac{RT}{nF} \ln[Cl^-]$ $\varphi^0_{kal} = 0{,}2438\ V$ yordamida hisoblanadi.

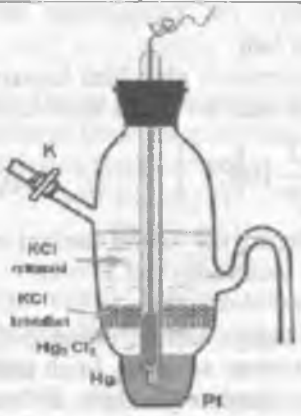
8 – jadval

KCl konsentratsiyasi	φ_{kal}, 291 K
0,1n	0,336
1n	0,2486(normal kalomel elektrodi)
to'yingan eritma	0,2503(to'yingan kalomel elektrodi)

Kalomel elektrodining **potensiali turg'un**. Harorat o'zgarishi bilan kam o'zgaradi:

9 – jadval

Harorat, K	φ_{kal}, V
286	0,2538
291	0,2503
293	0,2486
297	0,2463



VIII.5 – rasm. **Kalomel elektrodi**

Ularning potensial qiymati yillar tursa ham o'zgarmaydi.

Odatda to'yingan KCl eritmasini saqlovchi kalomel elektrodi ko'proq qo'llaniladi. Agar aniq o'lchashlar lozim bo'lsa, 1n KCl eritmasi ishlatiladi.

OKSIDLANISH-QAYTARILISH (REDOKS) ELEKTRODLARI

Muvozanatda turgan oksidlangan va qaytarilgan shakllarni saqlovchi bir yoki bir necha modda aralashmasining eritmasi – **redoks sistema** deyiladi. Bunday eritmalarda oksidlangan va qaytarilgan shakllar orasida muvozanat qaror topadi. **Chunki, biri elektron bersa, ikkinchisi elektron olishga intiladi.** *Misol:*

Fe^{3+}/Fe^{2+} $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)6]^{4-}$ Cr^{3+}/Cr^{2+}

Inert metall (**Au, Pt, Pd** singari) biror - bir moddaning oksidlangan-qaytarilgan shakllarini saqlovchi eritmaga tushirilishi natijasida hosil bo'lgan potensial - **oksidlanish-qaytarilish** yoki **redoks potensial** deyiladi, hosil bo'lgan elektrod esa **oksidlanish-qaytarilish elektrodi** deyiladi:

$Pt \mid Fe^{3}/Fe^{2+}$ φ_r $\qquad$ $Pt \mid Sn^{4+}/Sn^{2+}$ φ_r

Redoks elektrodlardagi inert metall eritma bilan **na kation va na anion almashmaydi,** faqat eritmadagi erigan moddalar orasida sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari uchun *elektron olish yoki berishni ta'minlab* beradi.

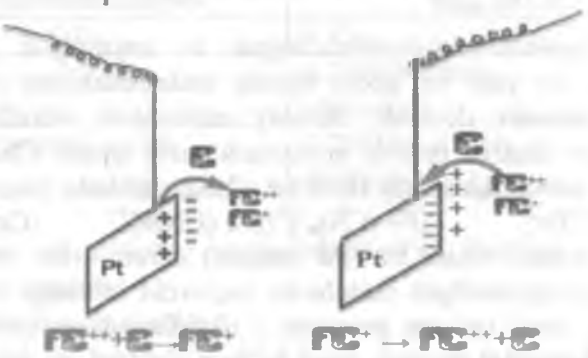
Qo'sh elektr qavat hosil bo'lish mexanizmi:

$FeCl_3 + e \rightleftarrows FeCl_2$ yoki $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$

Agar reaksiya chapdan o'ngga ketsa, reaksiyaning borishi uchun *elektron* kerak bo'ladi, aksincha, reaksiya o'ngdan chapga tomon borsa, elektron ajralib chiqadi. Reaksiyaning borishi uchun kerak bo'ladigan elektronni eritmaga tushirilgan *platina beradi* (VIII.6-rasm). *Masalan*, Fe^{3+} ioniga elektron platinadan o'tadi, sistemada *qaytarilish jarayoni* ketadi. Natijada platina ***musbat*** zaryadlanadi. Musbat zaryadli platina eritmadagi manfiy ionlarni o'ziga tortadi va qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Shunday qilib, platina bilan eritma chegarasida ***potensiallar farqi*** vujudga keladi.

Jarayon o'ngdan chapga borganda, *oksidlanish jarayoni* sodir bo'ladi. Eritmada borayotgan jarayon natijasida e^- ajralib chiqadi. Bu elektron eritmadan **Pt** ga o'tirib, uni **(-)** zaryadlaydi (VIII.6 –

rasm). **(-)** zaryadlangan **Pt** eritmadan musbat ionlarni tortib qo'sh elektr qavat hosil qiladi.



VIII.6-rasm. **Redoks elektrodlari**

Demak, oksidlanish - qaytarilish (redoks) potensiali elektrod bilan eritma chegarasida – elektroddan eritmaga yoki eritmadan elektrodga elektron o'tishi natijasida hosil bo'lar ekan. Umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\mathbf{Ox + ne^- \rightarrow Red}$$

Oksidlanish-qaytarilish potensialining qiymati, ya'ni elektrodning naqadar musbat yoki manfiy zaryadlanishi elektroddan olingan yoki berilgan elektronlarning soniga bog'liq. Bunday sistemalarda moddaning oksidlangan (Ox) va qaytarilgan (Red) shakllarining konsentratsiyalari nisbatlarining o'zgarishi bilan ularning potensiali ham o'zgaradi.

Redoks sistemalarning potensiali **Peters (1910) tenglamasi** orqali ifodalanadi:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[ox]}{[red]} \qquad \textbf{(VIII.12)}$$

Bu formulani istalgan redoks sistemaga qo'llash mumkin:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Cr^{+++}]}{[Cr^{++}]} \qquad \varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \qquad \textbf{(VIII.13)}$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \qquad \varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]} \quad \textbf{(VIII.14)}$$

bu yerda φ_r° - **normal redoks potensiali** bo'lib, olingan sistema tabiatiga bog'liq. Agar oksidlangan shaklning konsentratsiyasi qaytarilgan shaklning konsentratsiyasiga teng bo'lsa $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ hosil bo'lgan potensial – **normal oksidlanish-qaytarilish potensiali** deyiladi, chunki,

$$\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0 \quad \textit{teng bo'ladi, bundan } \varphi = \varphi^0 \textit{ kelib chiqadi.}$$

Ya'ni – normal redoks potensial deb, oksidlangan va qaytarilgan shakllarning aktivliklari 1ga teng bo'lgandagi eritmaga tushirilgan platina elektrodining potensialiga aylanadi.

Demak, redoks potensial qiymati:

1) redoks sistemaning tabiatiga;

2) haroratga

3) [Ox]

[Red] – nisbatiga bog'liq ekan.

Bunday sistemalar – **I tur redoks sistemalar** deyiladi.

Normal oksidlanish-qaytarilish potensiallarining *ahamiyati* katta. Maxsus lug'atlarda turli redoks sistemalarning normal potensial qiymatlari keltirilgan (10-jadval). Quyidagi jadvalda ularning ayrimlari keltirilgan.

10 - jadval

Normal redoks potensial qiymatlari

Elektrod	Elektrod jarayoni	φ_r^0, V
$Pt/Cr^{3+}, Cr^{2+}$	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	- 0,400
$Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}$	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	+ 0,153
$Pt/Cu^{2+}, Cu^{+}$	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^{+}$	+ 0,167
$Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0,771
$Pt/Mn^{3+}, Mn^{2+}$	$Mn^{3+} + e \leftrightarrow Mn^{2+}$	+ 0,51
$Pt/Co^{3+}, Co^{2+}$	$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	+ 1,817

Bu jadvalning ahamiyati – metallarni bir-biri bilan oksidlash mumkinmi-yo'qmi? – shuni oldindan aniqlash mumkin.

Ko'pgina **OX – Red** sistemalarning, ayniqsa, organik va biologik sistemalarning potensiallarining qiymati H^+ ning konsentratsiyasiga

yoki **pH muhitga** ham bog'liq. Potensial qiymati pH muhitga ham bog'liq bo'lgan sistemalar – **murakkab redoks sistemalar** yoki **II tur redoks sistemalar** deyiladi. Bunday sistemalarga organik moddalarga tushirilgan inert metallarni misol qilish mumkin:

$$Pt\left|C_6H_4O_2/C_6H_4(OH)_2\right. \qquad Pt\left|CH_2-\underset{OH}{CH}-COOH/CH_2-\underset{O}{C}-COOH\right.$$
$$\varphi_r \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \varphi_r$$

Murakkab redoks sistemalar uchun Peters tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[ox][H^+]}{[red]} \qquad \textbf{(VIII.15)}$$

Yoki umumiy tarzda:

$$\mathbf{Red - ne^- - mH^+ \leftrightarrow Ox}$$

GALVANIK ELEMENTLAR. DANIEL-YAKOBI ELEMENTI

Ma'lumki, kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga aylanish hodisasi – **galvanik elementlarda yuz beradi** (*aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish hodisasi elektroliz vaqtida yuz beradi).*

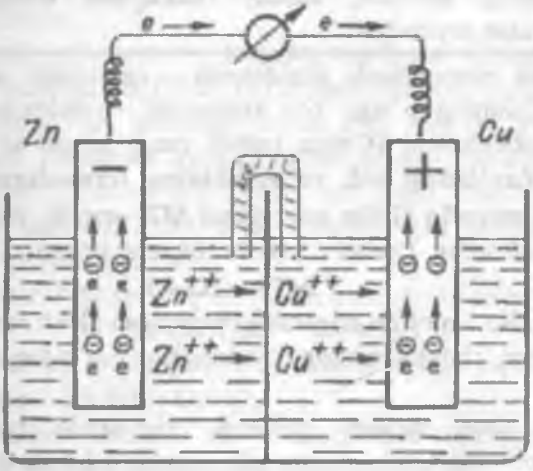
1836 yilda ingliz olimi Daniel (1840-yilda Yakobi) taklif qilgan element, ya'ni **Daniel – Yakobi elementi** galvanik elementlarda elektr toki hosil bo'lish sabablarini to'liq tushuntirib berdi.

O'z eritmasiga tushirilgan har qanday metall praktikada yarim o'tkazgich yoki elektrod deyiladi. **Har qanday element esa kamida 2 ta elektroddan tashkil topgan bo'ladi.** (Har bir galvanik element o'zini tashkil etuvchi metall plastinkasi va eritmasi konsentratsiyasiga qarab o'zining ma'lum EYuK ega bo'ladi). Daniel - Yakobi elementi misolida tok manbaini ishlash mexanizmini kuzatish qulay. VIII.7 – rasmda ko'rsatilganidek, bu element ikkita elektroddan tashkil topgan zanjir bo'lib, uning bir tomonida

-rux sulfat eritmasi ($ZnSO_4$ C=1 mol/l) ga rux plastinkasi .

-ikkinchi qismda esa mis sulfat eritmasi ($CuSO_4$ C=1 mol/l) ga tegishli mis plastinkasi tushirilgan bo'ladi.

Galvanik element ishlashi uchun metall plastinkalar sim orqali, eritmalar esa tuz ko'prigi orqali birlashtiriladi. Odatda, tuz ko'prigini tayyorlashda egilgan shisha naycha *agar-agar ivig'i* va **KCl** ning to'yingan eritmasi bilan to'ldiriladi.



VIII.7 – rasm. **Daniel – Yakobi galvanik elementi**

Element qutblari tashqi zanjir bilan ulansa, unda elektronlar rux plastinkasidan mis plastinkasiga o'ta boshlaydi va quyidagi reaksiya hisobiga elementda tok hosil bo'ladi:

Rux elektrodida $Zn^0 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $\Delta G^\circ_1 = -146$ kJ

Mis elektrodida $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$ $\Delta G^\circ_2 = -66$ kJ

Demak, Daniel-Yakobi elementida elektr yurituvchi kuch quyidagi *reaksiya energiyasi hisobiga* hosil bo'ladi va **elektr toki** – har ikkala oksidlanish-qaytarilish reaktsiyalar energiyalarining yig'indisidan iborat:

$$Cu^{2+} + Zn^0 \leftrightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = -212 \text{ kJ}$$

Bunday reaktsiyalar **elektrokimyoviy reaksiyalar** deyiladi.

yoki **pH muhitga** ham bog'liq. Potensial qiymati pH muhitga ham bog'liq bo'lgan sistemalar – **murakkab redoks sistemalar** yoki **II tur redoks sistemalar** deyiladi. Bunday sistemalarga organik moddalarga tushirilgan inert metallarni misol qilish mumkin:

$$Pt\left|C_6H_4O_2/C_6H_4(OH)_2\right. \qquad Pt\left|CH_2-\underset{OH}{CH}-COOH/CH_2-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-COOH\right.$$

Murakkab redoks sistemalar uchun Peters tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[ox][H^+]}{[red]} \qquad \textbf{(VIII.15)}$$

Yoki umumiy tarzda:

$$\textbf{Red} - ne^- - mH^+ \leftrightarrow \textbf{Ox}$$

GALVANIK ELEMENTLAR. DANIEL-YAKOBI ELEMENTI

Ma'lumki, kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga aylanish hodisasi – **galvanik elementlarda yuz beradi** (*aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish hodisasi elektroliz vaqtida yuz beradi).*

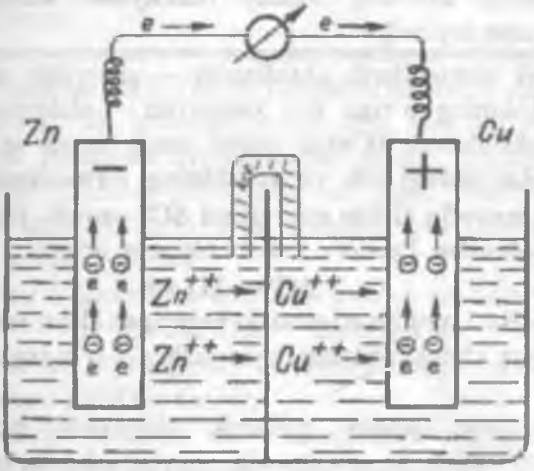
1836 yilda ingliz olimi Daniel (1840-yilda Yakobi) taklif qilgan element, ya'ni **Daniel – Yakobi elementi** galvanik elementlarda elektr toki hosil bo'lish sabablarini to'liq tushuntirib berdi.

O'z eritmasiga tushirilgan har qanday metall praktikada yarim o'tkazgich yoki elektrod deyiladi. **Har qanday element esa kamida 2 ta elektroddan tashkil topgan bo'ladi.** (Har bir galvanik element o'zini tashkil etuvchi metall plastinkasi va eritmasi konsentratsiyasiga qarab o'zining ma'lum EYuK ega bo'ladi). Daniel - Yakobi elementi misolida tok manbaini ishlash mexanizmini kuzatish qulay. VIII.7 – rasmda ko'rsatilganidek, bu element ikkita elektroddan tashkil topgan zanjir bo'lib, uning bir tomonida

-rux sulfat eritmasi ($ZnSO_4$ C=1 mol/l) ga rux plastinkasi .

-ikkinchi qismda esa mis sulfat eritmasi ($CuSO_4$ C=1 mol/l) ga tegishli mis plastinkasi tushirilgan bo'ladi.

Galvanik element ishlashi uchun metall plastinkalar sim orqali, eritmalar esa tuz ko'prigi orqali birlashtiriladi. Odatda, tuz ko'prigini tayyorlashda egilgan shisha naycha *agar-agar ivig'i* va **KCl** ning to'yingan eritmasi bilan to'ldiriladi.



VIII.7 – rasm. **Daniel – Yakobi galvanik elementi**

Element qutblari tashqi zanjir bilan ulansa, unda elektronlar rux plastinkasidan mis plastinkasiga o'ta boshlaydi va quyidagi reaksiya hisobiga elementda tok hosil bo'ladi:

Rux elektrodida $Zn^0 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $\Delta G^\circ_1 = -146$ kJ

Mis elektrodida $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$ $\Delta G^\circ_2 = -66$ kJ

Demak, Daniel-Yakobi elementida elektr yurituvchi kuch quyidagi *reaksiya energiyasi hisobiga* hosil bo'ladi va **elektr toki** – har ikkala oksidlanish-qaytarilish reaktsiyalar energiyalarining yig'indisidan iborat:

$$Cu^{2+} + Zn^0 \leftrightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = -212 \text{ kJ}$$

Bunday reaktsiyalar **elektrokimyoviy reaksiyalar** deyiladi.

Xuddi shu reaksiya probirkada ham ketadi. Lekin bunda hosil bo'lgan energiya (Q) **issiqlik energiyasiga aylanib tashqariga tarqalib ketadi**. Sabab, bunda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bir joyda ketadi va elektronlar qaytaruvchidan oksidlovchiga bevosita o'tadi. Shuning uchun bu elementlarning holati tartibsiz bo'lib, reaksiya natijasida ajralib chiqqan energiya issiqlik energiyasiga aylanadi, bunday **reaksiyalar oddiy kimyoviy reaksiyalar** deyiladi.

Galvanik elementlarda oksidlanish – qaytarilish reaksiyasining sodir bo'lishining o'ziga xos xususiyati – elektron qaytaruvchi **(Zn)**dan oksidlovchi **(Cu)**ga tashqi zanjir orqali o'tib, ish **(W)** bajaradi. **Zanjirdagi tok yo'nalishining termodinamikaning II qonuniga muvofiq Gibbs energiyasi $\Delta G°$ orqali– bashorat qilish mumkin**. *Masalan,* Daniel - Yakobi elementi uchun

$$\Delta G° = -212 \text{ kJ}$$

ga teng. Bu 1 mol Zn erigandagi bajarilgan elektr ishi. U manfiy qiymatga ega, chunki misning qaytarilishi o'z-o'zidan sodir bo'lyapti.

Demak, har qanday galvanik elementda bir elektrodda oksidlanish, ikkinchi elektrodda qaytarilish jarayoni boradi. Qaytarilish jarayoni borgan elektrod musbat qutb, oksidlanish jarayoni ro'y berayotgan elektrod manfiy qutb deb belgilanadi.

Agar ushbu galvanik elementga tashqaridan tok berilsa, **(EYuK=1,1V** dan ko'proq) qaytar reaksiya sodir bo'ladi:

$$Cu^0 + Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + Zn^0 \quad \Delta G° = 212 \text{ kJ}$$

Gibbs energiyasi bu jarayonda (+) qiymatga ega. Chunki, ish tashqaridan energiya berish hisobiga bajarilmoqda.

Bunday elementlar **qaytar galvanik elementlar** deyiladi.

Doimiy tok manbai sifatida akkumlyatorlardan foydalanishdan ilgari, tok manbai sifatida batareykalardan foydalanilgan. Kimyoviy reaksiya tugashi bilan batareykalarni ishlatish muddati ham tugagan. Ularni qayta tiklash mumkin bo'lmagan. Bunday galvanik elementlar **(Volta) – I tip galvanik elementlar** deb atalgan.

Demak, **Volta elementi qaytmas elementlarga** misol bo'ladi.

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \qquad 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H$$

Ya'ni, bunday elektrodlarda qaytmas reaksiyalar sodir bo'ladi.

Akkumlyatorlarni – ya'ni **II tip galvanik elementlarni** qayta tiklash mumkin. Daniel – Yakobi elementi akkumlyatorlar turkumiga mansubdir.

Galvanik zanjirni, unda sodir bo'layotgan reaksiyalarni yozishda **YuPAK** tomonidan **(1953 yil)** qabul qilingan quyidagi qoidalarga rioya qilish lozim:

1. Galvanik element - **ish bajaradigan elektrokimyoviy sistema** bo'lgani uchun, EYuK (+) qiymatli bo'lishi kerak;

2. Element EYuK hisoblash uchun o'ng elektrod potensialidan chap elektrod potensiali ayriladi(**«o'ng plyus»** qoidasi). Shuning uchun element sxemasi yozilganda har doim chap tomonga (-) (oksidlanish sodir bo'lgan), o'ng tomonga (+) (qaytarilish sodir bo'ladigan) elektrod yoziladi;

3. I va II tur o'tkazgichlar chegarasi bitta chiziq bilan ifodalanadi

$$Zn/ZnSO_4; \quad CuSO_4/Cu$$

4. Ikkita II tur o'tkazgichlar orasidagi chegara punktir chiziq bilan ifodalanadi $ZnSO_4 : CuSO_4$

5. Agar ikkita ikkinchi tur o'tkazgichlar elektrolitik ko'prik orqali ulansa, chegara ikkita chiziq bilan ifodalanadi

$$ZnSO_4||CuSO_4$$

6. Bitta faza komponentlari vergul bilan ajratiladi

$$Pt/Fe^{3+}/Fe^{2+};$$

$$Pt, H_2/HCl$$

7. Elektron tenglamasini yozishda **chapda oksidlangan**, o'ngda qaytarilgan shakl yoziladi

$$Cu^{2+}+2e=Cu$$

$$Cl_2+2e=2Cl^-$$

Umumiy tarzda $(-)Zn / ZnSO_4:CuSO_4 / Cu(+)$ yoki

$(-)Zn / ZnSO_4||CuSO_4 / Cu(+)$ yoziladi.

Daniel elementida 4 ta fazalar chegarasi bor:

1. $Zn/ZnSO_4$; $Cu/CuSO_4$ – I va II tur o'tkazgichlar orasidagi potensial – elektrod potensial (φ_{Cu} φ_{Zn});

2. Zn|Cu – ikkita I tur o'tkazgichlar orasidagi potensial – kontakt

potensial ($\varphi_k = 0{,}0033\,V$) ga teng. Buni yo'qotish uchun zanjir shunday yig'iladiki, ularning uchi bir tabiatli metall bilan tugasin. ya'ni ikkita qutbda bir xil metall bo'ladi:

Cu, Zn | $ZnSO_4$ ||$CuSO_4$| Cu yoki

Zn | $ZnSO_4$ ||$CuSO_4$| Cu, Zn

Bunday yig'ilgan galvanik zanjir to'g'ri ulangan hisoblanadi.

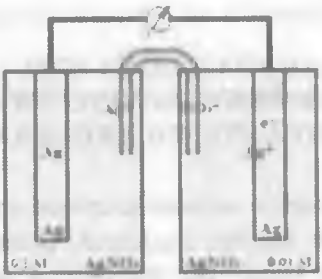
3. **$ZnSO_{4(eritma)}$:$CuSO_{4(eritma)}$** – 2ta II tur o'tkazgichlar orasida vujudga keladigan potensial – diffuzion potensial deyiladi. Diffuzion potensial φ_D anion va kation diffuziyasining tezligi turlicha bo'lishi bilan vujudga keladi. Diffuzion potensial hosil bo'lishi $\varphi_d = 0{,}0028$ V teng. φ_d muvozanat potensial emas, lekin ko'pincha doimiy bo'ladi. φ_d ni yo'qotish uchun 2ta II tur o'tkazgich orasiga ***tuz ko'prigi*** (solevoy mostik) o'rnatiladi. Elektrolitning kation va anionining diffuzion koeffitsiyenti bir xil bo'lishi kerak (*masalan* - KCl, NH_4NO_3).

Yuqoridagi qoidalarga muvofiq, galvanik zanjirning elektr yurituvchi kuchi – EYuK muvozanatdagi elektrokimyoviy sistemaning barcha fazalar chegarasidagi potensiallar farqi algebraik yig'indisiga teng:

$$E = \varphi_{Cu} + \varphi_{Zn} + \varphi_k + \varphi_d$$

Kimyoviy elementlardan tashqari **konsentratsion elementlar** ham mavjud. Bu toifa elementlarda ikkala (qutb) elektrod tabiatan bir xil bo'lib, faqatgina elektrod reaksiyasining bir yoki bir nechta ishtirokchisining aktivliklari bilan farq qiladi. Konsentratsion elementlar ion (elektrolit) ***tashuvchi*** va ***tashimasdan ishlaydigan zanjirlarga*** bo'linadi.

Elektrolit (ion) tashib ishlovchi konsentratsion elementlar - bir xil moddaning turli konsentratsiyalaridagi eritmalariga tushirilgan bir xil metall (modda) elektrodlardan iborat bo'ladi.



VIII.8 – rasm. **Konsentratsion galvanik element**

Tashuvchi kotsentratsion zanjirlarda 2ta bir xil metall o'zining bir xil tuzining turli kotsentratsiyadagi eritmasiga tushiriladi.

Masalan:

$$\mathbf{Ag / AgNO_3 // AgNO_3 / Ag}$$
$$\mathbf{C_1 \qquad C_2}$$

bunda, $\mathbf{C_1 > C_2}$

Kumush elektrodlarining potensiali bir xil emas. Kichik konsentratsiyali eritmada kumush eritmaga ko'proq kumush kationini beradi: $\mathbf{Ag \rightarrow Ag^+ + 1e^-}$. Elektrodda ortiqcha elektronlar hosil bo'ladi va u manfiy zaryadlanadi. Konsentratsiyasi yuqoriroq eritmaga tushirilgan elektrod esa, II yarim elementga nisbatan musbat zaryadlanadi. Bu elektrodlar sim orqali tutashtirilsa, potensiallar baravarlashishga intilib, natijada elektronlar musbatligi kamroq elektroddan musbatligi ko'proq elektrodga o'ta boshlaydi, natijada *elektr toki hosil bo'ladi* (VIII.8-rasm).

$$\mathbf{(-)\ Ag \rightarrow Ag^+ + e^- \quad (C_2)}$$
$$\mathbf{(+) Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag \quad (C_1)}$$

Kontsetratsion zanjirlar ishlaganda C_1 konsentratsiya kamayadi, C_2 esa ortadi. Pirovardida konsentratsiyalar $\mathbf{C_1=C_2}$ tenglashganda jarayon to'xtaydi, ya'ni EYuK $\mathbf{E=0}$ bo'ladi.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_0 + \frac{RT}{F}\ln C_1 - \varphi_0 \frac{RT}{F}\ln C_2 = \frac{RT}{F}\ln\frac{C_1}{C_2} = 0{,}058 \lg\frac{C_1}{C_2}; \qquad \textbf{(VIII. 18)}$$

Agar $C_1 = 0{,}1; \quad C_2 = 0{,}01$, bo'lsa,

$$E = 0{,}058 \ln\frac{0{,}1}{0{,}01} = 0{,}058 \lg 10 = 0{,}058B$$

Tajriba qismi:

7-LABORATORIYA ISHI.
7.1. GALVANIK ELEMENTLARNING EYuKni VIRTUAL LABORATORIYA STENDLARIDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Kimyo sanoatida eritmalarning pH qiymatini aniqlash, ulardagi ionlar faolligini o'lchash, potensiometrik titrlash muhim ahamiyat kasb etadi. Bu usullarning asosida esa elektr yurituvchi kuchni **(EYuK)** hamda elektrod potensiallarini(φ) o'lchash yotadi.

Kimyoviy reaksiya natijasida elektr energiyasi hosil qiladigan qurilma ***galvanik element*** deb ataladi. *Bunday asbobda kimyoviy energiya elektr energiyasiga aylanadi.* Galvanik elementda o'ziga xos **EYuK** paydo bo'ladi. **EYuK** elektrolitga tushirilgan metallar tabiatiga, elektrolit konsentratsiyasiga va haroratga bog'liq. **EYuK** metall bilan elektrolit chegarasida hosil bo'ladigan potensiallar farqiga tengdir: $E = \varphi_1 - \varphi_2$.

Bilimlarni kengaytirish va chuqurlashtirishga mo'ljallangan laboratoriya mashg'uloti bo'lib, maqsad talabalarni *axborot kommunikatsion texnologiyalardan* darslarda to'liq hamda to'g'ri foydalanishga o'rgatish. Bunda talabalar olgan bilimlarini kompyuterda mavzuga oid laboratoriya ishini bajarish bilan mustahkamlaydilar. **(2041kB).**

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *amaliy mashg'ulot olib boriladigan laboratoriyada 2V akkumlyator, normal Veston elementi, reoxord, kalomel va xingidron elektrodlari, PPTV – 1 yoki R – 375, R – 300 markali potensiometr, mis va rux elektrodlari (plastinkalari), elektrolitik ko'prik, kaliy xlorid, xingidron kukuni, mis(II) sulfati, rux sulfati eritmalari va distillangan suv bo'lishi lozim.*

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: elementlarning EyuK ni *kompensasion* moslama yordamida o'lchash mumkin. Moslama, o'zgarmas elektr toki manbai bo'lishi uchun **1,8-2,0V** kuchlanishli akkumulyatordan va normal **Veston elementidan** tashkil topgan. Veston elementi doimiy **EYuK** ga ega (25°C da **E=1,0183V**), faqat

tashqi harorat o'zgarganda bir muncha o'zgarishi mumkin (VIII. 9-rasm).

$$(-)(Hg)|Cd|CdSO_4||HgSO_4|Hg(+)$$

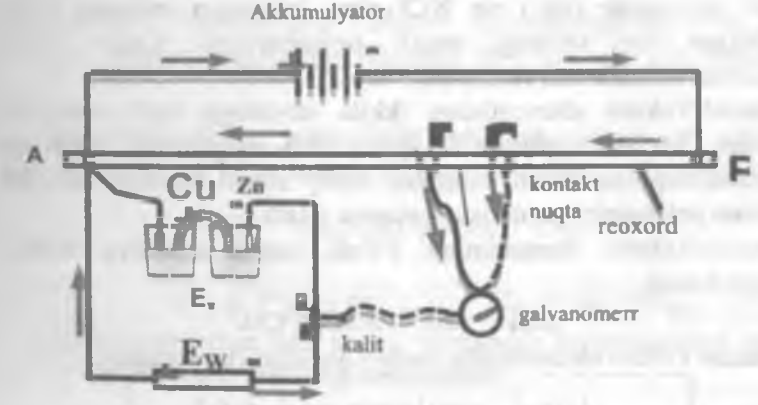


VIII.9 – rasm. **Normal Veston elementining tuzilishi**

Galvanik elementlarning EYuKni -

1. kompensatsion (yoki to'g'ridan – to'g'ri) usulda;
2. additivlik (yig'indi) qonunidan foydalanib ham aniqlash mumkin.

Daniel – Yakobi elementlarining EYuK ini aniqlash uchun quyidagi zanjir tuziladi (VIII.10–rasm):



VIII.10 – rasm. **EYuK o'lchashni kompensatsion sxemasi**

1-usul. Galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi **kompensatsion** usulda quyidagicha aniqlanadi:

- akkumlyator simlar orqali qarshilik ko'prigining A va B tomonlariga ulanadi, so'ngra qarshilik ko'prigining chap tomoni (A) Veston elementining *musbat qutbiga* ulanadi. Veston elementining *manfiy qutbi* esa galvanometr va telegraf kalit **(K)** orqali harakatchan kalit (*surgich* **C**) ga ulanadi.

Elektr yurituvchi kuchni o'lchash quyidagicha amalga oshiriladi:

galvanometr strelkasini qo'yib yuborib, knopka orqali uni **nol nuqtaga** keltiriladi. So'ngra akkumlyator ulanadi. Kalit orqali galvanometr ham ulanib, uni strelkasini harakati kuzatiladi. Agar qarshilik ko'prigining A qismidan tok o'tsa, galvanometr strelkasi suriladi. Shundan so'ng surgichni o'ng va chapga surib shunday holat topiladiki (**C- kompensatsiya nuqtasi**), bunda zanjirda tok bo'lmasin. Binobarin, bunday holatda galvanometr strelkasi ham nol nuqtada to'xtaydi.

Akkumlyator bevosita o'lchov vaqtidagina ulanib, boshqa vaqt uzib qo'yiladi.

Tekshiruvchi element sifatida Daniel-Yakobi elementi olinadi. Bu 1n rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux va 1n mis sulfat eritmasiga tushirilgan mis plastinkalaridan tashkil topgan. Eritmalar o'zaro *agar-agar ivig'i* va **KCl** ning to'yingan eritmasi bilan to'ldirilgan tuz ko'prigi orqali birlashtiriladi. Kaliy xlorid bog'lovchi o'tkazuvchi vazifasini o'taydi.

Daniel-Yakobi elementidagi ikkita bir-biriga tegib turuvchi eritmalar (*1n rux sulfat va 1n mis sulfat*) chegarasida **diffuzion potensial** vujudga kelishi mumkin. Kaliy xlorid eritmasi ana shu diffuzion potensialni yo'qotishga xizmat qiladi.

Daniel-Yakobi elementining EYuK ushbu reaksiya tufayli vujudga keladi:

$$Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$$

Daniel-Yakobi elementining *zanjiri* quyidagicha yoziladi.

$$(-)Zn \,|\, ZnSO_4 \,\|\, KCl \,|\, CuSO_4 \,|\, Cu(+)$$
$$\varphi_{Zn} \qquad\qquad \varphi_{Cu}$$

EYuK ni **to'g'ridan - to'g'ri** usulda aniqlash uchun, dastlab sxemaga normal ***Veston elementi*** ulanadi, uni EYuK ma'lum – E_w=1,0183 V ga teng:

$$(-)(Hg)|Cd|CdSO_4\|HgSO_4|Hg(+)$$

So'ngra, kompensatsiya nuqtasi (**AC**) topildi. Olaylik, u **AC** masofada joylashgan bo'lsin. Keyin normal Veston elementi o'rniga sxemaga Daniel-Yakobi elementi ulanadi va uning uchun ham kompensatsiya nuqtasi (AC_1) aniqlanadi.

Proporsiya orqali tekshiruvchi elementning EYuK aniqlaniladi:

$$\frac{AC_w - E_w = 1{,}0183}{AC_1 - E_x} \qquad X = E_x = \frac{1{,}0183 \cdot AC_1}{AC_w}$$

2 – usul. Daniel–Yakobi elementining EyuK ni ***additivlik (yig'indi)*** qonunidan foydalanib ham aniqlash mumkin. Buning uchun ***alohida olingan elektrod potensiallaridan*** foydalaniladi:

$$(-)Zn \,|\, \underset{\varphi_{Zn}}{} \, ZnSO_4|KCl|CuSO_4 \,|\, \underset{\varphi_{Cu}}{} \, Cu(+) \text{ bundan}$$

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$

Buning uchun taqqoslash elektrodi yordamida zanjir tuziladi.

Bu ishda taqqoslash elektrodi sifatida kalamel $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$ elektrodidan foydalaniladi. Kalamel elektrodining potensial farqi normal vodorod elektrodiga nisbatan 20°C da $\varphi_{kal} = 0.2486$ V ga teng.

Mis elektrodining potensialini aniqlash uchun rux elektrodi kalamel elektrodi bilan almashtirilib, quyidagicha zanjir tuziladi:

$$(-)Hg \,|\, \underset{\varphi_{kal}}{} \, Hg_2Cl_2|KCl|CuSO_4 \,|\, \underset{\varphi_{Cu}}{} \, Cu(+)$$

$$X = E_2 = \varphi_{Cu} - \varphi_{kal} \qquad \varphi_{Cu} = E_2 + \varphi_{kal}$$

Bu element uchun ham sxema yordamida kompensatsiya nuqtasi (AC_2) topiladi va EYuK (E_2) hisoblanadi:

$$\frac{AC_w - E_w = 1{,}0183}{AC_2 - E_2} \qquad X = E_2 = \frac{1{,}0183 \cdot AC_2}{AC_w}$$

Rux elektrodini potensialini aniqlash uchun, endi mis elektrod; o'rniga kalomel elektrodi ulanadi va zanjir tuziladi:

$$(-)Zn|ZnSO_4|KCl|Hg_2Cl_2\ |Hg(+)$$

Tuzilgan zanjir uchun kompensatsion nuqta **(AC_3)** topiladi va EYuK **(E_3)** hisoblanadi:

$$X = E_3 = \varphi_{m.e} - \varphi_{Zn} \qquad \varphi_{Zn} = \varphi_{m.e} - E_3$$

$$\frac{AC_w - E_w = 1{,}0183}{AC_3 - E_3} \qquad X = E_3 = \frac{1{,}0183 \cdot AC_3}{AC_w}$$

Aniqlangan φ_{Cu} va φ_{Zn} qiymatlari quyidagi formulaga q o'yilib. Daniel-Yakobi elementining EYuK hisoblab topiladi:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$

7.2. R-307 POTENTSIOMETR YORDAMIDA EYuK ni ANIQLASH

Galvanik elementning EYuKni har xil haroratlarda o'lchab turib, reaksiyaning ***termodinamik potensialini, entropiya va entalpiyasini*** aniqlash mumkin. Elementlarda sodir bo'layotgan reaksiyalarning termodinamik funksiyalarini aniqlash uchun qo'l ostidagi elektrodlardan galvanik element tuziladi.

Yarim elementlarni maxsus ushatgichlar yordamida harorati **0,1°C** aniqlikda sozlanadigan termostatga kerakli haroratda o'rnatiladi. Element issiqlik muvozanati qaror topguncha termostatda **10-15 minut** ushlab turiladi. So'ng elektrodlar tuz ko'prigi bilan birlashtirilib, **R-307** potensiometr yordamida potension usulda EYuK o'lchanadi.

Elementning EYuK bir xil haroratda har **5-6 minut** oralatib bir necha martta o'lchanadi. Qachonki uchta ketma-ket o'lchovlar bir xil

natija bersa, o'lchash tugatilib, boshqa haroratdagi o'lchovlarga o'tiladi. *O'qituvchi tomonidan berilgan haroratlarda o'lchovlar olib boriladi.*

Olingan natijalar asosida EYuK va uning harorat koeffitsiyenti hisoblanadi:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}$$

Harorat koeffitsenti manfiy yoki musbat bo'lishi mumkin.

Agar $(\frac{dE}{dT})$ning qiymati musbat bo'lsa, elementning EYuK harorat ko'tarilishi bilan oshadi, $T\Delta S > 0$ va element issiqlik yutilishi bilan ishlaydi. Galvanik elementda sodir bo'ladigan reaksiya endotermikdir.

Agar $(\frac{dE}{dT})$ning qiymati manfiy bo'lsa, elementning EYuK harorat ko'tarilishi bilan kamayadi va ish sistemaning ichki energiyasi kamayishi hisobiga bajarilib, issiqlik chiqadi. Demak, reaksiya ekzotermik.

Agar $(\frac{dE}{dT}) = 0$ bo'lsa, elementning EYuK haroratga bog'liq emas. Bunda elementning ishi faqatgina sistemaning ichki energiyasining kamayishi hisobiga borib, issiqlik chiqmaydi va yutilmaydi ham.

EYuKni qiymatini ikki xil haroratda aniqlab, quyidagi termodinamik funksiyalarni va reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab topish mumkin:

$$\Delta G = -nFE \qquad \Delta S = nF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \qquad \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta C_p = nFT\frac{d^2E}{dT^2} \qquad E = \frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \qquad \ln K_a = \frac{nFE^0}{RT}$$

n – reaksiyada ishtirok etayotgan elektronlar soni; F – Faradey doimiysi;

ΔH – reaksiyaning issiqlik effekti.

Amaliy mashg'ulot.
Mavzuga oid misollar

1. 150 ml da 1,2g rux sulfat saqlagan eritmaga tushirilgan rux elektrodining 25^0C dagi potensialini hisoblang. Rux sulfatning eritmadagi dissotsiatsiya darajasi 60% (0,6)

Yechish: Eritmaning molyarligini hisoblaymiz:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{150 \cdot M} \text{ yoki } \quad C = \frac{m}{0{,}150 \cdot M}$$

$$C = \frac{1{,}2}{0{,}150 \cdot 161{,}4} = 0{,}0496\ mol/l$$

Rux ionlarining konsentratsiyasi

$$C_{Zn^{2+}} = C \cdot \alpha = 0{,}0496 \cdot 0{,}6 = 0{,}02976\ g-ion/l$$

Elektrod potensialini hisoblaymiz: $\varphi_{Zn} = \varphi^0_{Zn} + \frac{0{,}0591}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$

$\varphi^0_{Zn} = -0{,}763$ (jadvaldan olinadi)

$$\varphi_{Zn} = -0{,}763 + \frac{0{,}0591}{2} \lg 0{,}02976 = -0{,}763 - 0{,}0746 = -0{,}8376\ V$$

2. 2 M mis sulfat eritmasiga tushirilgan mis elektrodi va 0,1 M rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux elektrodlaridan tuzilgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini 298 K da hisoblang.

Yechish: $(+)Cu \mid CuSO_4 \mid KCl \mid ZnSO_4 \mid Zn(-)$

$2M \qquad 0{,}1M$

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$

$\varphi_{Cu} = \varphi^0_{Cu} + \frac{0{,}0591}{2} \lg C_{Cu^{2+}}$; $\varphi_{Zn} = \varphi^0_{Zn} + \frac{0{,}0591}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$ larni o'rniga qo'ysak:

$$E = \varphi^0_{Cu} + \frac{0{,}0591}{2} \lg C_{Cu^{2+}} - \varphi^0_{Zn} - \frac{0{,}0591}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$$

$\varphi^0_{Cu} = 0{,}34V$; $\varphi^0_{Zn} = -0{,}763V$

$$E = 0{,}34 + 0{,}0295 \lg 2 + 0{,}763 - \lg 0{,}1 = 1{,}1 + 0{,}0295 \lg \frac{2}{0{,}1} = 1{,}1 + 0{,}0295 * 1{,}301 = 1{,}133\ V$$

3. Nitrat kislotasining 0,1 va 0,05 n eritmalariga tushirilgan vodorod elektrodlaridan tuzilgan konsentratsion zanjirning 291 K

dagi elektr yurituvchi kuchini aniqlang. Kislota to'la disotsiatsiyalanadi deb hisoblansin.

Yechish: konsentratsion zanjirning elektr yurituvchi kuchi

$$E = \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_1}{C_2} = 0{,}0577\lg\frac{0{,}1}{0{,}05} = 0{,}0577 \cdot 0{,}301 = 0{,}0174\ V$$

4. 298 K da xingidron – kalomel elektrodlaridan tuzilgan zanjirning elektr yurituvchi kuchi 0,106V. Eritmaning **pH** va vodorod ionlarining konsentratsiyasini hisoblang.

Yechish: Zanjir sxemasi

$$Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl \mid KCl \mid [H^+] = ? \mid Pt,\ xg$$

$$pH = \frac{0{,}4554 - E}{0{,}0591} = \frac{0{,}4554 - 0{,}106}{0{,}0591} = 5{,}91$$

$$pH = -\lg[H^+] \text{ dan}$$

$$\lg[H^+] = -5{,}91 = -6 + 0{,}09 = \lg 10^{-6} + \lg 1{,}230 = \lg 1{,}23 \cdot 10^{-6} \text{ yoki}$$

$$[H^+] = 1{,}23 \cdot 10^{-6}\ g - ion/l$$

5. 0,5n va 0,05n kumush nitrat eritmalariga tushirilgan kumush plastinkalaridan tashkil topgan *konsentratsion zanjirning* 291 K da elektr yurituvchi kuchini hisoblang. 0,05n eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 99, 5 Om^{-1} sm^2, g-ekv^{-1}, 0,5n eritma uchun 77, 5 Om^{-1} sm^2 g-ekv^{-1}.

Yechish: Cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni hisoblanadi:

$l_{Ag^+} = 53{,}2$ $\quad l_{NO_3^-} = 62{,}6$ (jadvaldan olinadi)

$$\lambda\infty = l_{Ag^+} + l_{NO_3^-} = 53{,}2 + 62{,}8 = 115{,}8\ Om^{-1}sm^2.$$

Har bir eritma uchun dissotsiatsiya darajasini hisoblanadi:

$$\alpha_{0{,}05} = \frac{\lambda_2}{\lambda_\infty} = \frac{99{,}5}{115{,}8} = 0{,}86 \quad \alpha_{0{,}05} = \frac{\lambda_2}{\lambda_\infty} = \frac{77{,}5}{115{,}8} = 0{,}67$$

Elementning elektr yurituvchi kuchi $E = 0{,}0577\lg\frac{C_1}{C_2}$

$$C_{Ag^+} = C_{AgNO_3} \cdot \alpha$$

$$E = 0{,}0577\lg\frac{0{,}5 \cdot 0{,}67}{0{,}05 \cdot 0{,}86} = 0{,}524\ V$$

6. Qarshiliklar ko'prigida 291 K da Veston elementiga to'g'ri keladigan masofa 70,2 sm. Kalomel va tekshiriluvchi eritmaga tushirilgan vodorod elektrodlardan tuzilgan galvanik element uchun 43,6sm. Eritma **pH** ini hisoblang.

Yechish: $pH = \frac{E - 0{,}2483}{0{,}0577}$ formuladan foydalanamiz. Avval E hisoblanadi:

$$E = E_{\cdot}\frac{43{,}6}{70{,}2} = 0{,}6324\,V$$

$$pH = \frac{0{,}6324 - 0{,}2483}{0{,}0577} = 6{,}66$$

7. m_1=0,1 va m_2=4 konsentratsiyali $AgNO_3$ eritmasiga Ag elektrodi tushirib konsentratsion galvanik element tuzilgan. 298 K da elementning EYUK ni aniqlang.

Yechish: Konsentratsion galvanik elementlar bir xil elektrolit moddaning turli konsentratsiyadagi eritmasiga tushirilgan bir xil metall (modda) elektroddan iborat bo'ladi. Bunda

$$Ag/AgNO_3,\quad AgNO_3/Ag$$
$$a_1 \qquad\qquad a_2$$

EYUK diffuziyalanish hisobiga hosil bo'ladi:

$$E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

Bu yerda a_1 va a_2 lar quyidagicha aniqlanadi:

$$a_1 = \gamma_{\pm}\cdot m_1 = 0{,}734\cdot 0{,}1 = 0{,}0734$$

$$a_2 = \gamma_{\pm}\cdot m_2 = 0{,}21\cdot 4 = 0{,}84$$

298 K da elementning EYUK quyidagiga teng:

$$E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} = \frac{8{,}31\cdot 298}{1\cdot 96490}\ln\frac{0{,}84}{0{,}0734} = 0{,}026\ \ln 11{,}444 = 0{,}0634\text{V}.$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Kadmiy ionlarining konsentratsiyasi 0,005g-ion/l bo'lgan eritmaga tushirilgan kadmiy elektrodining 298 K dagi potensialini hisoblang.

2. Kumush ionlarining konsentratsiyasi 0,03g-ion/l bo'lgan

eritmaga tushirilgan kumush elektrodining 291 K dagi qiymatini hisoblang.

3. Xingidron elektrodi tushirilgan 1n eritmani 100 martta suyultirilsa, uning potensiali qanchaga o'zgaradi?

4. Galvanik element o'zining 1 M li eritmalariga tushirilgan magniy va temir (II) plastinkalaridan tuzilgan. Elementning 25°C dagi elektr yurituvchi kuchini hisoblang. Element ishlaganda qaysi metall sarf bo'ladi? Reaksiyalarni ion ko'rinishida yozing.

5. Galvanik element vodorod ionlari nomalum bo'lgan eritmaga tushirilgan vodorod elektrodi va to'yingan *KCl* eritmali kalomel elektrodlaridan tuzilgan. Kompensatsion usulda Veston elementiga to'g'ri kelgan masofa 291 K da 50sm, tekshiriluvchi elementga to'g'ri keladigan masofa 25sm ekanligi topildi. pH va vodorod ionlari konsentratsiyasi hisoblansin.

6. 150 ml da 0,16g magniy sulfat saqlagan eritmaga tushirilgan magniy elektrodining 25°C dagi potensialini hisoblang. Dissotsiatsiya darajasi 65%.

7. Vodorod elektrodining potensiali – 0,145 V. Eritma pH va vodorod ionlari konsentratsiyasini hisoblang.

8. Xingidron elektrodini potensiali 0,4 V ga teng bo'lganda, eritmani pH ini toping.

9. 298 K da 0,1n $AgNO_3$ va 0,01n $AgNO_3$ dan iborat zanjirning EYuK topilsin. Shu haroratda 0,1n $AgNO_3$ eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 10,99 $Om^{-1}m^2/kg\text{-}ekv$, 0,01n $AgNO_3$ eritmasiniki esa 12,53 $Om^{-1}m^2/kg\text{-}ekv$ ga teng. Diffuzion potensial hisobga olinmasin.

10. 298 K Daniel - Yakobi elementining E=1,09337 V va dE/dT=0,000429 V ekanligi topildi. Reaksiyaning issiqlik effekti hisoblansin.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

m_1 va m_2 mol/1000g konsentratsiyali B elektrolit eritmasiga A metaldan yasalgan elektrod tushirib konsentratsion galvanik element tuzilgan. 298 K da elementning EYUK ni aniqlang. Termodinamik

aktivlik koeffisientining qiymati ma'lumotnomadan olinsin yoki suyultirilgan eritmalar uchun ion qoidasidan foydalanib topilsin.

№	Moddalar		m_1	m_2
	A	B		
1	Cu	$CuCl_2$	1	2
2	Cu	$CuCl_2$	0,2	0,05
3	Cu	$CuCl_2$	2	0,006
4	Cu	$CuCl_2$	0,02	0,6
5	Cu	$CuSO_4$	0,1	0,5
6	Cu	$CuSO_4$	0,01	1
7	Cd	$Cd(NO_3)_2$	0,2	0,61
8	Cd	$Cd(NO_3)_2$	2	0,7
9	Cd	$Cd(NO_3)_2$	0,05	6
10	Cd	$Cd(NO_3)_2$	1	7
11	Cd	$Cd(NO_3)_2$	0,2	8
12	Cd	$Cd(NO_3)_2$	7	8
13	Cd	$CdSO_4$	0,05	2
14	Cd	$CdSO_4$	1	0,2
15	Cd	$CdSO_4$	0,5	1
16	Cd	$CdSO_4$	3	4
17	Cd	$CdSO_4$	0,02	0,05
18	Cd	$CdSO_4$	0,1	3
19	Zn	$ZnSO_4$	1	7
20	Zn	$ZnSO_4$	0,2	8
21	Zn	$ZnSO_4$	7	8
22	Zn	$ZnSO_4$	0,05	2
23	Zn	$ZnSO_4$	1	0,2
24	Zn	$ZnSO_4$	0,5	1
25	Cd	CdJ_2	3	4
26	Cd	CdJ_2	0,02	0,05

Mavzuga oid test savollari

1. Qaysi holatda quyidagi reaksiya $Me^{n+} + ne \rightarrow Me$ sodir bo'ladi?
   p-elektrod elektrolitik eruvchanlik qobiliyati.
   π-eritma osmotik bosimi.

   A) $\pi > P$ B) $\pi = P$ C) $\pi < P$ D) A B E) A B C.

2. Daniel - Yakobi elementining EYuK ni hisoblash formulasi?

A) $E = \varphi_{Zn} - \varphi_{Cu}$ B) $\varphi_{Cu} = E - \varphi_{Zn}$ C) $E = \varphi_{Zn} + \varphi_{Cu}$ D) $E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$

3. Additiv usulda tajribada φ_{Zn} ni aniqlash

A) $E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$ B) $\varphi_{Zn} = \varphi_{max} - E$ C) $\varphi_n = \varphi_H^0 + \frac{0.059}{nF} lg a_{Me^{n+}}$

D) $\varphi_{Zn} = E + \varphi_{Cu}$ E) $\varphi_{Zn} = E + \varphi_{max}$

4. Nernst tenglamasi (1-tur elektrodlar uchun)

A) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} lna^{n+}$ B) $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} lna^{n-}$ C) $\varphi = \frac{RT}{nF} ln\frac{P}{\pi}$

D) $\varphi = \varphi^{0\frac{RT}{nF}} ln\frac{[ox]}{[Red]}$ E) $E = \varphi_1 - \varphi_2$

5. Nikel va kadmiy elektrodlaridan iborat galvanik elementningi EYuK hisoblansin. Agar $\varphi^0 = -0.403B$, $\varphi^0 = -0.25B$ bo'lsa

A) 0,153 B) 0,1 C) 0,2 D) 0,3

6. Konsentratsion galvanik element sxemasini ko'rsating?

A) $Cu|Cu^{2+}||Zn|Zn^{2+}$ B) $Pt|C_{H^+} = x|KCl|Hg_2Cl_2|Hg$ C) $Zn|C_M||C_{H^+}|Cu$

D) $Ag\left|\begin{matrix}AgNO_3\\C_1\end{matrix}\right|\left|\begin{matrix}AgNO_3\\C_2\end{matrix}\right|Ag$ E) $Pt|C_{H^+}$

7. Ushbu jarayon $Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ qaysi element ishlaganda sodir bo'ladi?

A) Daniel B) Volta C) Veston

D) Kalomel elektrodida E) rux-kalomel galvanik elementida

8. Elektrod potensiali:

1. Eritma-eritma chegarasida
2. Metall-metall chegarasida
3. Metall–eritma chegarasida
4. Inert metall-eritma chegarasida

5. Metall – simob chegarasida yuzaga keladi

A) 1,5 B) 2 C) 3,4 D) 3 E) 1,3

9. Volta elementi

A) qaytmas element B) standart element C) qaytar element

D) issiqlik elementi E) konsentratsion element

10. 1-tur konsentratsion (ion tashuvchili) galvanik element?

A) $Me\left(\frac{Hg}{a_1}\right)Me^{n+}\left(\frac{Hg}{a_2}\right)Me$ B) $\overset{(Pt)H_2}{p_1}\left|H^+\right|\overset{H_2(Pt)}{p_2}$ C) $(-)Ag\left|\overset{AgNO_3}{a_1}\right|\overset{AgNO_3}{a_2}\left|Ag(+)\right.$

D) $(-)Cd(Hg)\left|CdSO_4\right\|Hg_2SO_4\left|Hg(+)\right.$ E) A, B

11. Additiv usulda tajribada φ_{Cu} qanday aniqlanadi?

A) $\varphi_{Cu} = E + \varphi_{Zn}$ B) $\varphi_{Cu} = E - \varphi_{Zn}$ C) $\varphi_{Cu} = \varphi_{Zn} \cdot E$

D) $\varphi_{Cu} = E_2 + \varphi_{Zn}$ E) $\varphi_- = \varphi^0_{\frac{Cu}{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{2+}}$

12. Mis-kalomel galvanik elementi uchun qaysi jarayon ta'luqli?

A) $Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ B) $2Hg + Cu^{2+} \rightarrow 2Hg^+ + Cu^0$ C) $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

D) $ZnSO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + Zn$ E) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

13. Indikator elektrodlar:

1. Rux elektrodi; 2. Shisha elektrodi;
3. Kumush xlorid elektrodi; 4. Kalomel elektrodi;
5. Vodorod elektrodi; 6. Xingidron elektrodi;
7. Veston elementi.

A) 1.3 B) 2.4.5.6 C) 3.4 D) 2.5.6 E) 7

14. Redoks elektrod potensiali uchun Peters tenglamasi ?

A) $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi}{P}$ B) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ok}}{a_{qay}}$ C) $\varphi_x - 0.059pH$

D) $\varphi = \varphi^{\circ} \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[Red]}$ E) $\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[ox]}{[Red]}$

15. Vodorod elektrodining sxemasi:

A) $Pt\left|H^{+}\right| = 1$ B) $Pt\left|H^{+}\right| = x$ C) $Pt_{(H_2)}\left|H^{+}\right| = x$

D) $Pt[Hg]$ E) $Pt[Hg]Hg_2Cl_2|KCl$

16. II-xil redoks sistemalarni tanlang.

A) $Pt|SnCl_4$ B) $Pt\left|\frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}\right.$ C) $Pt\left|\frac{[xinon]\cdot[H^{+}]}{[gidroxinon]}\right.$

D) $Pt\left|\begin{matrix}FeCl_3\\FeCl_2\end{matrix}\right.$ E) $Pt\left|\begin{matrix}FeCl_3\\FeCl_2\end{matrix}\right.$

17. Xingidron-kalomel zanjiri bo'yicha pH ni hisoblash formulasi?

A) $pH = \lg[H^{+}]$ B) $pH = \frac{E - \varphi_{kal}}{0.059}$ C) $pH = \frac{\varphi_{x} - \varphi_{K}}{0.059}$

D) $pH = \frac{E - \varphi^{\circ}_{kal}}{0.059}$ E) $pH = \frac{\varphi_{x.g} - \varphi_{kal} - E}{0.059}$

18. Agar (π eritma osmotik bosimi, *p*-elektrodning elektrolitik eruvchanligi) $P > \pi$ bo'lsa

1) elektrod musbat zaryadga ega;

2) elektrod manfiy zaryadga ega;

3) elektrodda $Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{n+}$ sodir bo'ladi;

4) elektrodda $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$ sodir bo'ladi.

A) 1, 3 B) 2, 3 C) 2, 4 D) 1, 4

19. Kumush va kadmiy elektrodlaridan iborat galvanik elementning EYuK hisoblansin? Agar $\varphi^0_{Ag} = 0.800B$; $\varphi^0_{Cd} = 0.250B$ bo'lsa

A) 1.0 B) 1.05 C) 2.4 D) 1.4

20. Vodorod elektrodining konsentratsiya va bosimga bog'liqlik

potensiali qaysi formulada aniqlanadi?

A) $\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}}$ B) $\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}}$ C) $\varphi_{\circ} - 0.059 pH$

D) $\varphi = \varphi^{\circ} \frac{RT}{nF} ln \frac{[ox][H^+]}{[Red]}$ E) $ox + ne^- + mH^+ \rightarrow Red$

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Metallarning elektrolitik eruvchanlik qobiliyati nima?
2. Potensiallar farqining vujudga kelish sababi?
3. Qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi qanday tushuntiriladi?
4. Elektrod potensial uchun Nernst formulasi?
5. Metallarning kuchlanishlar qatori; normal elektrod potensialiga ta'rif bering.
6. Normal Veston elementi va uning tarkibi, kimyoviy zanjir sxemasi va bu elementning EYuK ni topishdagi vazifasi?
7. Taqqoslash elektrodlari. Ularni ushbu ishni bajrishdagi o'rni? Kompensatsiya nuqtasini aniqlash.
8. Galvanik elementlar termodinamikasi. Galvanik elementlar uchun Gibbs-Gelmgolts tenglamasi.
9. Galvanik elementlar uchun Vant-Goffning izoterma tenglamasi
10. Kimyoviy galvanik elementlar. Daniel - Yakobi elementi. Daniel-Yakobi elementining EYuKini aniqlash.

IX. KIMYOVIY KINETIKA

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASI

Kimyoviy reaksiyalarni tekshirishda ikki masala muhim ahamiyatga ega:

1. Reaksiyaning muvozanat qaror topgandagi unumi, ya'ni kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi haqida va uni qanchalik chuqur borishi haqida **termodinamika** bashorat qiladi;

2. Reaksiya tezligi, ya'ni jarayon qancha vaqt davom etishini; tezlikka ta'sir etuvchi omillarni esa **kimyoviy kinetika** o'rgatadi.

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiya tezligini, tezlikni turli omillarga 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 avtomatlashtirishda zarur*. Reaksiya tezligini oshirish va reaksiyaga halal beradigan qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish sanoatning ishlab chiqarish unumini oshirishga, xomashyodan to'laroq foydalanishga, kam vaqt ichida ko'p mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi. Turli dorilarni ta'sir kuchi ham ko'p jihatdan organizmda sodir bo'ladigan biologik jarayonlar tezligiga bog'liq.

Kimyoviy kinetika ikki bo'limdan iborat:

1) ***formal kinetika*** - reaksiya tezliklari va ularning matematik ifodalarini beradi.

2) ***molekulyar kinetika*** - kimyoviy reaksiyalarning mexanizmini o'rganadi.

Kimyoviy reaksiya tezligi turlicha bo'lishi mumkin. Masalan, portlash reaksiyasi sekundning milliondan bir ulushi mobaynida sodir bo'lsa, atmosferada temirning zanglashi oylar davomida, yer ostida qazilma boyliklarning hosil bo'lishi esa ko'p yillar mobaynida davom etadi.

Kimyoviy reaksiyalar xuddi darsliklarda tenglama tarzida ko'rsatilganidek, kamdan – kam bir bosqichda sodir bo'ladi. Kimyoviy reaksiya yozilganda, odatda, dastlabki va oxirgi holat ko'rsatiladi, xolos, ya'ni bu kimyoviy reaksiyaning 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.

Demak, reaksiyada reagentlar, mahsulotlar, oraliq mahsulotlar ham qatnashishi mumkin. Shuning uchun jarayon tezligi umumiy tarzda emas, balki biror-bir komponentga nisbatan aniqlanadi.

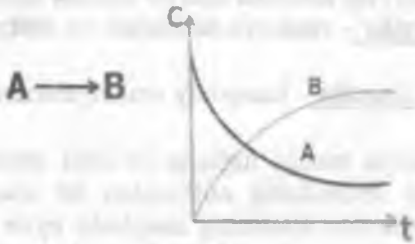
KIMYOVIY REAKSIYA TEZLIGI

Kimyoviy reaksiya tezligi deb, vaqt va hajm birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining o'zgarishiga aytiladi.

$$V = \frac{dC}{dt} \qquad \text{(IX.1)}$$

bu yerda, v - reaksiyaning kuzatilgan tezligi, C – konsentratsiya; t - vaqt.

Kimyoviy reaksiya tezligi vaqt funksiyasi bo'lib, vaqt o'tishi bilan uzluksiz o'zgarib boradi, ya'ni reagentlar **(A)** miqdori vaqt oralig'ida kamayib borsa, **(B)**-mahsulot esa ortib boradi. Natijada reaksiya tezligi ham har xil vaqtda turlicha bo'ladi. Bu o'zgarishlarning grafik ko'rinishi: (IX.1-rasm).



IX.1-rasm. **Reagent (A) va reaksiya mahsuloti (B) konsentratsiyalarining vaqt birligida o'zgarishi**

Moddalar ekvivalent miqdorda reaksiyaga kirishgani uchun reaksiya tezligini reaksiyaga kirishuvchi moddalardan yoki reaksiya natijasida hosil bo'layotgan mahsulotlardan birortasining konsentratsiyasini vaqtga qarab o'zgarishi bilan ifodalash mumkin. Odatda qaysi moddaning miqdorini aniq o'lchash (analiz qilish) oson bo'lsa, reaksiya tezligi ayni shu modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Reaksiya tezligi ***(υ)*** hamma vaqt musbat ishorali bo'ladi. Shu sababli, agar reaksiyaning tezligi dastlabki moddalardan birortasining konsentratsiyasini o'zgarishi orqali o'lchansa **dC/dt** oldiga manfiy (-), reaksiya mahsulotlaridan birining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan o'lchanganda esa musbat (+) ishora qo'yiladi. Shunday qilib: agar moddaning konsentratsiyasi t_1 dan t_2 ga qadar o'tgan ma'lum vaqt oralig'ida $\Delta C = C_2 - C_1$ ga qadar o'zgarsa, unda reaksiyaning **o'rtacha tezligi** Δt vaqt oralig'ida quyidagiga teng bo'ladi:

$$V_{o'r} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad \textbf{(IX.2)}$$

Modda konsentratsiyasining ***cheksiz qisqa vaqt*** ichida o'zgarishi reaksiyaning ***haqiqiy tezligi*** deyiladi

$$V = \pm\frac{dC}{dt} \qquad \textbf{(IX.3)}$$

Reaksiya tezligi moddalarning tabiatiga, haroratga, katalizatorga, konsentratsiya va boshqa omillarga bog'liq.

Reaksiya tezligi bilan modda konsentratsiyasi orasidagi bog'lanish **massalar ta'siri qonuni** bilan ifoda etiladi. Bu qonunga **1867** yilda **Guldberg** va **Vaagelar** ta'rif berishgan:

O'zgarmas haroratdagi kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsional.

Massalar ta'siri qonuniga muvofiq quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsa:

$$aA + bB = dD + gG$$

reaksiyaning tezligi quyidagicha qayd etiladi:

$$\upsilon = k[A]^a[B]^b \qquad \text{(IX.4)}$$

Bu yerda, k – proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, ***tezlik konstantasi*** deb ataladi va bu reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari 1 ga teng bo'lgan vaqtdagi tezlik.

Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalar har birining konsentratsiyalari birga teng bo'lsa:

$$\upsilon = k$$ bo'ladi.

Tezlik konstantasining qiymati – reaksiyaga kirishuvchi moddalarning *tabiatiga, haroratga va katalizatorga, erituvchining tabiatiga, pH* bog'liq bo'lib, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasiga (yoki partsial bosimga) bog'liq emas. ***k ning qiymati turli reaksiyalar tezligini solishtirish imkonini beradi.***

Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflarga ajratilishini (klassifikatsiyasini) dastlab **Vant-Goff** taklif qildi. Vant-Goff klassifikatsiyasida reaksiyaning normal borishiga halal beruvchi va uni murakkablashtiruvchi ta'sirlar (*reaksiya vaqtida chiqadigan issiqlik, avtokataliz, idish devorlarining ta'siri va boshqalar*) hisobga olinmagan.

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan **molekulyarligi va tartibi bilan xarakterlanadi**.

Kimyoviy reaksiya molekulyarligi deganda 1ta elementar aktda to'qnashgan molekulalar soni tushuniladi. Molekulyarligi bo'yicha

- **monomolekulyar;**
- **himolekulyar;**
- **uchmolekulyar reaksiyalar uchraydi.**

1. Monomolekulyar reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin: **A →B** yoki **A→ B+C**

Bu xildagi reaksiyalarga ba'zi *ajralish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta gruppalanishi, izomerlanish reaksiyalari misol bo'la oladi:*

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

$$CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CH_3N_2CH_3 = C_2H_6 + N_2$$

va gaz fazada boradigan J_2=**2J** reaksiyalari monomolekulyar reaksiyalar jumla-sidandir.Monomolekulyar reaksiyalarning tezligi:

$\upsilon = k \cdot C$ bilan ifodalanadi, yoki $-\frac{dc}{dt} = kc$ **(IX.5)**

Bu yerda, **C** – dastlabki modda konsentratsiyasi (*gazlardagi reaksiyalarda konsentratsiya o'rniga partsial bosim olinadi*).

Monomolekulyar reaksiyalarda ***k*** ning o'lchami **1/vaqt**, ya'ni t^{-1} bilan ifodalanadi. Demak, k-ning son qiymati vaqtning qanday o'lchov birligida olinishiga bog'liq.

k-ni topish uchun (IX.5) tenglamani *integrallash kerak:*

$-\frac{dc}{dt} = kc$ yoki $-\frac{dc}{c} = kdt$, bundan, $-\ln C = kt + A$ kelib chiqadi,

bu yerda, **A**–integrallash konstantasi, $t = 0$ bo'lganda $A = -\ln C_0$ bo'ladi. $\mathbf{C_0}$ - olingan moddaning dastlabki konsentratsiyasi; **C** esa t vaqtdagi konsentratsiya. **A** ning qiymatini o'rniga qo'ysak:

$$K = \frac{1}{t}\ln\frac{Co}{C}; \quad k = \frac{2{,}3}{t}\lg\frac{Co}{C}$$

Bundan, t – vaqtdagi konsentratsiya (**C**)

$$C = C_o e^{-kt} \quad \textbf{(IX.6)} \text{ kelib chiqadi.}$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning miqdorini ularning konsentratsiyasi bilan emas, balki olingan moddalarni ***mol soni*** bilan ifodalaylik. Reaksiyaning boshlanishida, ya'ni t =**0** bo'lganda, V hajmda a – mol modda bor deb faraz qilaylik. t vaqt o'tgandan so'ng X mol modda reaksiyaga kirishgan bo'lsin.

Demak, dastlabki moddaning t vaqtdagi miqdori **(a-x)** mol ga teng va:

$$C_0 = \frac{a}{V}; \qquad C = \frac{a-x}{V}; \qquad \frac{1}{V}\cdot\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{dt}$$

bo'ladi. Bu ifodalarni (IX.5) tenglamaga qo'ysak:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad \textbf{(IX.7)}$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaga hajm (V) kiritilgan emas, demak, *monomolekulyar reaksiyalarning tezligi suyultirishga bog'liq bo'lmaydi,* ya'ni reaksion aralashma suyultirilsa, tezlik o'zgarmaydi. Boshqacha qilib aytganda, reaksiyadan so'ng olingan moddaning miqdori gazlar uchun umumiy bosimga bog'liq emas.

Amaliy masalalar uchun k-ning qiymatini (IX.7) tenglamadan topish ancha qulay. Bu tenglama integrallansa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}; \qquad k = \frac{2{,}3}{t}\lg\frac{a}{a-x} \qquad \textbf{(IX.8)}$$

a va **x** o'z navbatida – reaksiya uchun olingan va reaksiyaga kirishgan moddaning miqdori

$$x = a\left(1-e^{-kt}\right) \qquad \textbf{(IX.9)}$$

2. Bimolekulyar reaksiyalarga

A+B→C yoki **2A→B** tipidagi reaksiyalar misol bo'ladi

$$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$$

$$AgNO_3 + KJ \rightarrow AgJ + KNO_3$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Reaksiya uchun **A** va **B** moddalardan ***a*** va **b** mol miqdorlarda olingan deb faraz qilaylik. Agar moddalarning ***t*** vaqt ichida reaksiyaga kirishgan miqdori ***x*** mol bo'lsa, bu paytda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi:

$$\frac{a-x}{V}\cdot\frac{b-x}{V}$$

bo'ladi, bu yerda, ***V*** – reaksiya uchun olingan moddalarning umumiy hajmi.

Demak,

$$\frac{1}{v}\frac{dx}{dt} = \frac{k^1}{V^2}(a-x)(b-x)$$

yoki

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k^1}{V}(a-x)(b-x)$$

Demak, bimolekulyar reaksiyalarning tezligi umumiy hajmga teskari mutanosib yoki gaz reaksiyalar uchun umumiy bosimga to'g'ri mutanosibdir.

$k = \frac{k^1}{\upsilon}$ deb olsak:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \qquad \textbf{(IX.10)}$$ bo'ladi:

Bimolekulyar (umuman, ko'p molekulyar) reaksiyalar tezligini suyultirishga bog'liqligi yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdi.

Hajm o'zgarmagandagina k o'zgarmas bo'ladi, uning qiymati (IX.12) tenglamadan topiladi.

Agar **A** va **B** moddalar ekvivalent miqdorda olinsa (a=b) (IX.10) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \qquad \textbf{(IX.11)}$$

IX.11 tenglama integrallansa:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right] \qquad \textbf{(IX.12)}$$

yoki

$$k = \frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)} \qquad \textbf{(IX.13)}$$

kelib chiqadi.

Agar **A** va **B** moddalarning ***dastlabki konsentratsiyalari har xil bo'lsa***, (IX.12) tenglama integrallanganda quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b}\left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x}\right]$$ va bu tenglama

integrallansa: $kt = \frac{1}{a-b}\left[\ln(a-x) - \ln(b-x)\right] + A$ kelib chiqadi.

A – integrallash doimiyligi

$$A = \frac{1}{a-b}\left[\ln b - \ln a\right] \qquad \textbf{(IX.14)}$$

Demak,

$$kt = \frac{1}{a-b}\left[\ln(a-x) - \ln(b-x) + \ln b - \ln a\right]$$

$$k = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad \textbf{(IX.15)}$$

(IX.13) va (IX.15) tenglamalardan **k** ning o'lchamini aniqlash mumkin:

$$[k] = \left[t^{-1}\cdot c^{-1}\right] \qquad \textbf{(IX.16)}$$

Demak, $k = \left[t^{-1}m^{-1}s^{3}\right]$ ya'ni **l/mol-sek** bilan ifodalanadi, bunda $c = \frac{m}{v}$

Bimolekulyar reaksiyalarning tezligi hajm o'zgarishi (suyultirish) bilan o'zgaradi.

3. **Uch molekulyar reaksiyalar** kamroq uchraydi

$$A + 2B \rightarrow C \qquad 2NO + 2O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

$$2SO + O_2 = 2SO_2$$

misol bo'la oladi. Lekin bu xil reaksiyalar ko'pincha *idish devorlari ishtirokida* boradigan jarayonlarda ko'proq uchraydi:

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M$$

M – idish devorlari.

Uch molekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasini yuqorida ko'rib o'tilgan usullar yordamida topish mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi o'zaro teng bo'lsa uch molekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasi:

$$k = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] \qquad \textbf{(IX.17)}$$

REAKSIYA TARTIBI

Reaksiya tartibi reaksiya tezligining qaysi darajadagi konsentratsiyasiga bog'liqligini ko'rsatadi, ya'ni reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqarilganiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tartibi o'sha darajani ko'rsatuvchi songa teng bo'ladi. Masalan, $V = kC_1^m C_2^n$ bo'lsa, ***p+t*** yig'indisi reaksiyaning tartibini bildiradi.

Kimyoviy reaksiyalar:

- birinchi tartibli $V = kC$
- ikkinchi tartibli $V = kC^2$ **(IX.18)**
- uchinchi tartibli $V = kC^3$

hatto **nolinchi** va **kasr tartibli** bo'lishi mumkin. Kasr tartib murakkab reaksiyalarda uchraydi. Ba'zi geterogen reaksiyalarda reaksiya tezligi konsentratsiyaga bog'liq bo'lmaydi. Ular nolinchi tartibli hisoblanadi **V=k.** Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o'zgarmasa, bunday reaksiya ham nolinchi tartibli bo'ladi. Radioaktiv moddalarning parchalanishi ham nol tartibli reaksiyalardir.

Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi ***oddiy bir bosqichli reaksiyalarda mos keladi***. Quyidagi ikki holda tartibi va molekulyarligi **mos kelmaydi**:

1. Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan biri yoki bir nechtasining konsentratsiyasi doimiy (o'zgarmas) bo'lsa; masalan, efirlarning gidrolizi:

$$C_2H_5COOCH_3 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COOH$$

Suvning miqdori deyarli o'zgarmaydi.

$V = KC_{CH\,COOC_2H_5} \cdot C_{H_2O} = K \cdot C_{efir}$ Reaksiya ikki molekulali, lekin birinchi tartibli.

2. Reaksiya bosqichma-bosqich borsa;

$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ bu **uch molekulali** reaksiya, 2 bosqichda boradi:

a) $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl_2$

b) $NOCl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$

Birinchi bosqich tez boradi va $NOCl_2$ beqaror modda. Ikkinchi bosqich sekin boradi va reaksiya tezligi shu bosqich tezligi bilan o'lchanadi:

$$V = kC_{NOCl_2} \cdot C_{NO}$$

Reaksiya uch molekulyar, lekin ikkinchi tartibli hisoblanadi.

Demak,bosqichli reaksiyalarning tezligi va tartibi ***eng sekin boradigan bosqich tezligi va tartibi bilan o'lchanadi.***

REAKSIYA TARTIBINI ANIQLASH USULLARI

Ko'rinishidan reaksiyalarning kinetik tartibi stexiometrik koeffitsiyentlarining yig'indisidan aniqlash mumkin. Aslida unday emas, aslida reaksiya tartibi faqat tajriba natijasida topiladi.

Reaksiya tartibini aniqlash, uning mexanizmini oydinlashtirishga imkon beradi. Xususiy va umumiy reaksiya tartiblari mavjud. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning faqat bittasining konsentratsiyasini o'zgarishi orqali tartibi aniqlansa, *u xususiy reaksiya tartibi* deyiladi. Xususiy reaksiya tartibi bir necha usullarda aniqlanadi:

1. **O'rniga qo'yish usuli** (*molekulyar tenglamalarga muvofiq kelish)*
2. **Yarim yemirilish davrini aniqiash**
3. **Grafik usul**
4. **Vant-Goff usullari**

1. O'rniga qo'yish usuli – bu usulning mohiyati shundan iboratki, unda olingan tajriba natijalari, ya'ni konsentratsiyalar qiymati va unga mos keluvchi reaksiya boshlangan vaqt har bir tartibli reaksiyaning kinetik tenglamalariga qo'yib tekshiriladi. Qaysi tartibli reaksiya tenglamasiga mos kelsa, o'sha tartibli bo'ladi. Agar tenglamalardan hech biriga mos kelmasa, reaksiya murakkabroq yo'l bilan sodir bo'layotganligidan dalolat beradi.

0 chi tartibli reaksiyalar uchun $\rightarrow K_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C)$;

I chi tartibli reaksiyalar uchun $\rightarrow K_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}$ yoki $K_1 = \frac{2,303}{t}\lg\frac{A}{A-X}$;

II chi tartibli reaksiyalar uchun $\rightarrow K_2 = \frac{1}{t}\cdot\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$;

III chi tartibli reaksiyalar uchun $\rightarrow K_3 = \frac{1}{t}\cdot\frac{(C_0^2 - C^2)}{2\cdot(C_0^2 \cdot C^2)}$ kinetik

tenglamalar.

2. Yarim ajralish vaqti usuli. Bu usulda reaksiya uchun olingan moddalarning yarmi reaksiyaga kirishishi uchun ketgan vaqt o'lchanadi. Dastlabki moddaning yarmi reaksiyaga kirishgan vaqtni $t_{1/2}$ bilan belgilaylik. Xning qiymati $\frac{a}{2}$ ni mono-, bi- va uch molekulyar reaksiyalarning tenglamalariga qo'ysak, quyidagi ifodalar kelib chiqadi:

$t_x = C_0 / K_0 \cdot 2$ - 0 chi tartibli reaksiyalar uchun

$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{C_0}{C_0/2} = \frac{1}{k}\ln 2 = \frac{0,693}{k}$ - monomolekulyar

reaksiyalar uchun

$t_{1/2} = \frac{1}{k}\cdot\frac{1}{a} = \frac{1}{k}a^{-1}$ yoki $t_{1/2} = \frac{1}{k}\frac{C_0 - 1/2C_0}{C_0 \cdot 1/2C_0} = \frac{1}{kC_0}$ **(IX.19)**

Demak, bimolekulyar reaksiyalarning yarim yemirilish davri boshlang'ich konsentratsiyaga teskari proporsional.

Shunday qilib, **birinchi tartibli reaksiya uchun** yarim yemirilish vaqti dastlabki moddaning boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Ikkinchi tartibli reaksiya uchun yarim ajralish vaqti konsentratsiyaning birinchi darajasiga teskari proporsional.

Uchinchi tartibli reaksiya uchun esa konsentratsiyaning (aktivlikning) ikkinchi darajasiga teskari proporsional:

$t_{1/2} = \frac{3}{k} a^{-2}$ yoki $t_{½} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{K \cdot C_0^2}$ - uch molekulyar reaksiyalar uchun.

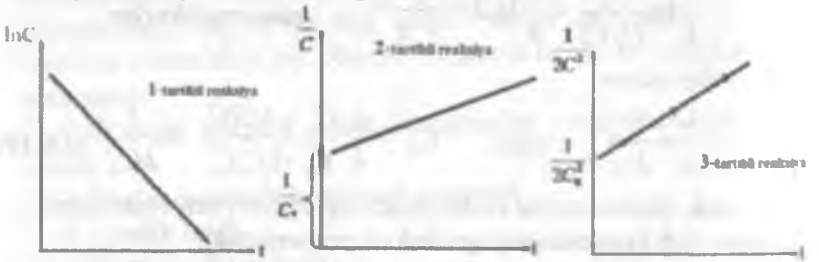
Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki $t_{1/2}$ bilan dastlabki konsentratsiya ***(a)*** orasida ma'lum bir bog'lanish bor. Bu bog'lanishni (*dastlabki moddalar ekvivalent miqdorda olinganda*) umumiy ko'rinishda quyidagicha ifoda qilish mumkin:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \qquad \textbf{(IX.20)}$$

bu yerda: ***n*** - reaksiya tartibi.

Bu usulda reaksiya tartibi aniqlanganda bir necha dastlabki konsentratsiyalar bilan tajriba o'tkaziladi. Olingan natijalar yuqorida keltirilgan tenglamalarning qaysi birini qanoatlantirsa, reaksiya shu tartibda boradi.

3.Grafik usul → grafik usulda konsentratsiyaning turli funktsiyalarini vaqtga bog'liqligini ifodalovchi grafiklar tuziladi. Qaysi grafikda bog'liqlik to'g'ri chiziq bilan ifodalansa, xuddi o'sha funksiya reaksiya tartibini belgilab beradi.



a) b) c)

IX.2-rasm. Reaksiya tartibini ifodalovchi grafiklar:

a) 1-tartibli reaksiyalar uchun;

b) 2-tartibli reaksiyalar uchun;

c) 3-tartibli reaksiyalar uchun.

4. Vant-Goff usuli → Vant-Goff usulida ikki xil boshlang'ich konsen-tratsiya C_1 va C_2 larda tajri-ba o'tkaziladi va tezliklari o'lchanadi. Natijalar quyidagi formulaga qo'yiladi

$$n = \frac{\lg\frac{\Delta C_1}{\Delta t} - \lg\frac{\Delta C_2}{\Delta t}}{\lg C_1 - \lg C_2}; \qquad \textbf{(IX.21)}$$

n=1 bo'lsa, birinchi tartibli; **n=2** bo'lsa, reaksiya ikkinchi tartibli bo'ladi.

REAKSIYA TEZLIGIGA HARORATNING TA'SIRI

Reaksiya borayotganda harorat ko'tarilgan sari reaksiyaning tezligi orta boradi va reaksiyaning tezlik konstantasi o'zgaradi hamda haroratning ta'siri sezilarli bo'ladi.

Ko'pchilik reaksiyalarda harorat har 10°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 2-4 marta ortadi (Vant-Goff qoidasi).

Haroratning reaksiyaga ta'siri miqdoriy jihatdan Vant-Goff-Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi.

Vant-Goffning izobarik tenglamasiga ko'ra:

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \textbf{(IX.22)}$$

bo'ladi. Bu yerda: K -muvozanat konstantasi; ΔH – issiqlik effekti; R – gazlarning universal doimiysi. $K = \frac{k_1}{k_2}$ bo'lganligidan issiqlik effekti (ΔH) ni E ga teng deb qabul qilsak:

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \qquad \textbf{(IX.23)}$$

(IX.23) tenglama integrallanganda:

$$\int d\ln k = \frac{E}{R}\int \frac{dT}{T^2} \qquad \textbf{(IX.24)}$$

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + c \qquad \textbf{(IX.25)}$$

hosil bo'ladi, bunda c – integrallash konstantasi. Agar $c=\ln k_0$ qabul qilinsa, u holda

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

yoki $$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

(IX.26)

k_0 – eksponenta oldidagi son bo'lib, *uning fizik ma'nosi reaksiyaning aktivlanish energiyasi nolga teng bo'lgandagi tezlik konstantasini qiymatini ifodalaydi.*

e – natural logarifm asosi.

Tezlik konstantasini haroratga bog'liqligini ifodalaydigan (IX.25) tenglama ***Arrenius-Vant Goff qonunining matematik ifodasi*** *hisoblanaadi.*

Agar reaksiyaning tezlik konstantalari qiymatlari T_1 va T_2 haroratlarda topilgan bo'lsa, unda reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblab topish mumkin.

$$\int_{k_1}^{k_2} \ln k = \frac{E}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \qquad \textbf{(IX.27)}$$

(IX.27) tenglamani T_1 dan T_2 gacha integrallasak:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \textbf{(IX.28)}$$

$$E = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} RT_1T_2}{T_2 - T_1} \text{ yoki } E = \frac{2{,}3 \lg \frac{k_2}{k_1} RT_1T_2}{T_2 - T_1} \text{ bo'ladi.} \qquad \textbf{(IX.29)}$$

E – ***aktivlanish energiyasi*** *kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun zarur bo'lgan eng kichik qo'shimcha energiyadir.* Aktivlanish energiyasi **1g-mol** modda uchun hisoblanadi va **joul**da o'lchanadi. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi qancha katta bo'lsa, reaksiyaning tezligi shuncha kichik bo'ladi, reaksiya sust boradi, aktivlanish energiyasi kichik bo'lgan reaksiyalar tez boradi.

Tajriba qismi:

8 - LABORATORIYA ISHI
KIMYOVIY REAKSIYALARNING TEZLIK KONSTANTASINI ANIQLASH

Ishning mavzusi va maqsadi: Atsetonning yodlash reaksiyasini tezlik konstantasini aniqlash. Kislotali muhitda atsetonni yodlash reaksiyasining tezlik konstantasi aniqlanadi.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *0,1n KJ eritmasi, 1n HCl, kolba, sekundomer, $Na_2S_2O_3$, atseton, kraxmal eritmasi, byuretka, shtativ, distillangan suv.*

1) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + OH^- \leftrightarrow CH_3\overset{O^-}{\overset{|}{C}}CH_2 + H_2O$

1. Atsetonni yodlash reaksiyasi
2. Anion yod bilan reaksiyasiga kirishadi:

2) $CH_3\overset{O^-}{\overset{|}{C}} = CH_2 + J_2 \rightarrow CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_2J + J^-$

Birinchi bosqich tezligi sekin, ikkinchi bosqich esa juda katta tezlik bilan oxirigacha boradi. Ma'lumki, bosqichma – bosqich boradigan jarayonlar tezligi eng sekin kechadigan bosqich tezligi bilan aniqlanadi.Shuning uchun jarayonning umumiy tezligi sekin boruvchi – birinchi bosqich tezligi bilan o'lchanadi. Binobarin, reaksiyaning tezligi atseton va vodorod ionlari (katalizator) konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Reaksiya davomida kislota (**HJ**) hosil bo'lishi, H^+ ionlarining ortib borishiga va reaksiyani yanada tezlashishiga olib keladi. Reaksiya davomida katalizator rolini bajaruvchi moddalar hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar **avtokatalik reaksiyalar** deyiladi.

Atsetonni yodlash reaksiyasining tezligi

$$-\frac{dc}{dt} = K\left(C^0_{ac} - C_x\right)\left(C^0_{kt} + C_x\right)$$ tenglama bilan ifodalanadi.

$(C^0_{H^+} + C_x)$da + - ishora reaksiya davomida H^+ ionlarning ortib borishini ko'rsatadi.

C^0_{atc} – atsetonning boshlang'ich normal konsentratsiyasi, mol/l

$C^0_{H^+}$ – vodorod ionlarining boshlang'ich konsentratsiyasi, mol/l

C_x – t vaqt ichida reaksiyaga kirishgan atsetonning konsentratsiyasi

Bunda: $K = \frac{2,303}{t(C^0_{atc} - C^0_{H^+})} \lg \frac{C^0_{atc}(C^0_{H^+} + C_x)}{C^0_{H^+}(C^0_{atc} - C_x)}$ **(IX.30)** kelib chiqadi.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: yodning **0,1n** eritmasidan pipetka yordamida **25 ml** olib **250 ml** hajmli o'lchov kolbasiga qo'yiladi. Unga **HCl** ning **1n** eritmasidan **25 ml** hamda distillangan suvdan **190 ml** qo'shiladi. Kolbani termostatga joylashtirib, 10 - 20 daqiqa o'tgach **2 ml** atseton **(zichligi 0,792 g/ml)** solinadi va kolbaning belgisigacha distillangan suv solib, tez chayqatiladi. *Yodning boshlang'ich konsentratsiyasi aniqlanadi.* Buning uchun pipetka yordamida **25 ml** aralashmadan olib oldindan titrlash kolbasiga solib qo'yilgan **(15 ml)** $NaHCO_3$ ning **0,1n** eritmasi ustiga quyiladi va **2-3** tomchi *kraxmal* ishtirokida $Na_2S_2O_3$ ning **0,01n** eritmasi bilan titrlanadi.

Bunda quyidagicha reaksiya boradi:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Bu reaksiya pH – qiymati **7 – 6 atrofida** bo'lganda sodir bo'ladi. pH – qiymati o'zgarsa, reaksiya boshqacharoq kechadi. Shu muhitni ta'minlash uchun $NaHCO_3$ qo'shiladi.

Aralashmadan analizga olish vaqti tajribaning boshlanish vaqti hisoblanadi va sekundomer yurgiziladi. Reaksiyaning borishini ma'lum vaqtlardan so'ng reaksion aralashmadagi yodning konsentratsiyasini yukorida aytilgan usul bilan ($Na_2S_2O_3$ bilan titrlab) aniqlash orqali kuzatiladi/

Reaksiyaga kirishgan atseton konsentratsiyasi quyidagi tenglama asosida

$$C_x = \frac{C_{Na_2S_2O_3}}{2} \cdot \frac{V_0 - V_t}{25}$$ hisoblanadi:

$V_o - Na_2S_2O_3$ eritmasining birinchi titrlashga sarf bo'lgan hajmi

(t=0da), ml.

$V_t - Na_2S_2O_3$ eritmasining ma'lum vaqtdan so'ng titrlashga sarf bo'lgan hajmi, ml.

$C - Na_2S_2O_3$ eritmasining normal konsentratsiyasi, mol/l

Tajriba natijalari jadvalga yoziladi. Bu ma'lumotlarni (IX.30) tenglamaga qo'yib «K» hisoblanadi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

Vaqt, Minutda	Titrlashga sarf bo'lgan $Na_2S_2O_3$ eritmasining hajmi, ml	C_x g-ekv/l	C^0_{str} g-ekv/l	$C^0_{H^+}$ g-ekv/l	Tezlik konstantasi, K
0				0,1	
15				0,1	
30				0,1	
45				0,1	

Arrenius tenglamasidan reaksiyaning tezlik konstantasi va faollanish energiyasi aniqlanadi. Agar tajriba 2 xil haroratda o'tkazilib, haroratning har qaysinisi uchun tezlik konstantasi aniqlansa, reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti (γ) ni hisoblab topish mumkin:

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t} \qquad \text{(IX.31)}$$

Indeks t shu konstantaga mos keladigan haroratni ko'rsatadi.

Birorta berilgan reaksiya tezlik konstantasini ikki xil haroratda aniqlab (*masalan*: 25 – 35°C), aktivlanish energiyasini (IX.29) tenglama yordamida hisoblab topish mumkin.

9 - LABORATORIYA ISHI
HJni VODOROD PEROKSID BILAN OKSIDLANISH REAKSIYASINING TEZLIK KONSTANTASINI VIRTUAL STENDDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: bilimlami kengaytirish va chuqurlashtirishga mo'ljallangan laboratoriya mashg'uloti bo'lib, maqsad talabalarni axborot kommunikatsion texnologiyalardan darslarda to'liq hamda to'g'ri foydalanishga o'rgatish. Bunda talabalar olgan bilimlarini kompyuterda mavzuga oid laboratoriya ishini bajarish bilan mustahkamlaydilar.

Laboratoriya ishining mazmuni: $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$ reaksiyaning tezlik konstantasini $(NH_4)_2MoO_4$ katalizator ishtirokida aniqlash.

Yuqoridagi reaksiyaning tezligi vodorod peroksidning konsentratsiyasiga bog'liq. Uning konsentratsiyasini o'zgarishi ekvivalent ravishda reaksiya natijasida hosil bo'ladigan yodning konsentratsiyasini natriy tiosulfat eritmasi yordamida titrlash orqali aniqlanadi.

Jarayon 3 bosqichda kechadi:

$2NaJ + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HJ$

$2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$

$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$

Bunda (1) va (3) reaksiyalar juda katta tezlik bilan ketadi. Shuning uchun jarayonning tezligi (2) reaksiyaning tezligiga bog'liq bo'ladi. Eritmada natriy yodid yodni natriy tiosulfat bilan titrlash jarayonida qayta hosil bo'lib, **NaJ** va **HJ** larning konsentratsiyalari amalda o'zgarmaydi. (2) reaksiyaning tezligi faqat vodorod peroksidning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib qoladi. *Reaksiya 1 – tartibli kinetik tenglama bo'yicha sodir bo'ladi.*

Reaksiya tezligini aniqlash reaksion aralashmaga ma'lum miqdorda tiosulfat eritmasi qo'shib borganda ajralib chiqayotgan yodni kraxmal rangini ko'kartirish vaqtini o'lchashga asoslangan.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: 200 ml kolbaga **25 ml** 0,4 massa ulushli (%) natriy yodid eritmasi va **2,5 ml** 2,0 mol/l sulfat

kislota eritmalaridan quyiladi. Agar reaksiya katalizator ishtirokida olib borilsa, **1-2 tomchi** 0,005 n ammoniy molibdat eritmasidan solinadi. So'ngra, kolbaga byuretkadan **0,5 ml** 0,025 mol/l natriy tiosulfat eritmasidan va **5 tomchi** 0,5massa ulushi (%) kraxmal eritmasidan qo'shiladi. Eng oxirida 0,025 mol/l konsentratsiyali H_2O_2 eritmasidan **5 ml** solinadi. Kolbadagi aralashma yaxshilab aralashtiriladi va ko'k rang hosil bo'lgach, sekundomer yurgiziladi va shu vaqt reaksiyaning boshlanish vaqti (t_0) deb hisoblanadi. Shu zahoti byuratkadan **0,5 ml** natriy tiosulfat eritmasidan qo'shiladi, eritma chayqatiladi. Bunda eritma rangsizlanadi. Eritma qayta ko'k rangga kirishi bilan sekundomer ko'rsatkichi (t_1) yozib olinadi. Sekundomerni o'chirmasdan turib shu tariqa, natriy tiosulfat eritmasidan **0,5 ml** dan qo'shishni **5 marotaba** qaytariladi.

Reaksiya oxirgacha borishini tezlatish uchun reaksion aralashmaga **5** tomchi ammoniy molibdat eritmasidan qo'shiladi. *Ajralib chiqqan yodni* byuretkadagi tiosulfat eritmasi bilan oqarguncha titrlanadi. Titrlash uchun sarf bo'lgan tiosulfat eritmasining umumiy hajmi (A) reaksiya uchun olingan peroksid hajmiga ekvivalent bo'ladi. Tajriba natijalari jadvalga yozib boriladi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

№	Ayni paytda qo'shilgan $Na_2S_2O_3$ hajmi, ml	Tajriba boshidan eritma ko'k rangga kirguncha		K, C^{-1}
		o'tgan vaqt, sekundda	qo'shilgan $Na_2S_2O_3$ hajmi, X ml	
1				
2				
3				
4				
5				
6	A=			

Olingan natijalar birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasiga qo'yib tezlik konstantalarining qiymati hisoblanadi

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{A}{A - X} \qquad \text{(IX.32)}$$

Amaliy mashg'ulot.
Mavzuga oid misollar

1. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi $3{,}3\cdot10^{-3}$ min^{-1}. 30 minutdan keyin dastlabki moddaning necha foizi parchalanadi va 50 % modda parchalanishi uchun qancha vaqt kerak?

Yechish: birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi

$$K_1 = \frac{2{,}303}{t}\lg\frac{a}{a-x} \quad \text{dan} \quad \frac{K\cdot t}{2{,}303} = \lg\frac{a}{a-x}$$

$$\frac{3{,}2\cdot10^{-3}\cdot30}{2{,}303} = \lg\frac{a}{a-x}$$

$$0{,}0417 = \lg\frac{a}{a-x}$$

$$\frac{a}{a-x} = anti\lg 0{,}0417 = 1{,}101$$

$$1{,}101a - a = 1{,}101x$$

$$0{,}101a = 1{,}101x$$

$$\frac{x}{a} = \frac{0{,}101}{1{,}101} = 0{,}0917 \text{ yoki } 9{,}17\ \%$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{3{,}2\cdot10^{-3}} = 2{,}166\cdot10^{2}\ \text{min}$$

2. Metilaminning 913K haroratda degidridlanish reaksiyasi $CH_3NH_2 \rightarrow HCN + 2H_2$ ning tezlik konstantasi $5\cdot10^{-3}$ s^{-1} ga teng. Qancha vaqtdan so'ng metilamin konsentratsiyasi 2 martta kamayadi?

Yechish: reaksiya birinchi tartibli ekanligini inobatga olib $t_{1/2} = \frac{0{,}693}{K}$ formuladan foydalanamiz:

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{5\cdot10^{-3}} = 136\ s$$

3. Etilatsetning ishqor bilan sovunlanish reaksiyasining tezlik konstantasi $5{,}4\ Kmol^{-1}\ min^{-1}\ m^3$. Agar efir va ishqorning

boshlang'ich konsentratsiyalari 0,02 Kmol/m^3 ga teng bo'lsa, 10 minut vaqt davomida reaksiyaga kirishgan efir miqdorini aniqlang.

Yechish: Tezlik konstantasining o'lchov birligidan ko'rinib turibdiki, ushbu reaksiya ikkinchi tartibli reaksiya. Reaksiya uchun olingan moddalar boshlang'ich konsentratsiyalari teng deb olinsa $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$ tenglamadan foydalanamiz:

$$5{,}4 = \frac{1}{10} \cdot \frac{x}{0{,}02(0{,}02-x)}$$

$$x = 0{,}0103 \text{ yoki } 51{,}9\ \%$$

4. Torfni qazib olish paytida yaxshi saqlangan qadimgi odam gavdasining qoldiqlari topildi. Qoldiqni tahlil qilish natijasida aniqlandiki, yarim ajralish davri $t_{1/2}$=9840 yilga teng bo'lgan aminokislotaning parchalanishi 24,5% ni tashkil etar ekan. Shu asosda qadimgi odamning vafot qilgan vaqti aniqlansin.

Yechish: tirik organizmdagi aminokislotalarning parchalanishi birinchi tartibli reaksiyaga misol bo'ladi. Parchalanish mahsulotlarini yig'ilib qolishi asosida parchalanishning davom etgan vaqtini hisoblash mumkin.

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{K} \text{ dan } K = \frac{0{,}693}{t_{1/2}}$$

$$K = \frac{0{,}693}{9840} = 7{,}04 \cdot 10^{-5}\ yil^{-1} \text{ va}$$

$$K = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \qquad a = 100\ \%\quad x = 24{,}5\ \%$$

$$t = \frac{2{,}303}{K} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2{,}303}{7{,}04 \cdot 10^{-5}} \lg \frac{100}{100-24{,}5} = 3{,}27\ 10^4 \lg \frac{100}{75{,}5} = 32713 \lg 1{,}3245 = 32713 \cdot 0{,}091 = 2992$$

Demak, qadimgi odam 2992-yil avval vafot etgan ekan.

5. Reaksiyaning tezlik konstantasi 300K da 0,04, 350K da 0,8 bo'lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

Yechish: $\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2{,}303 \cdot R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}$ dan foydalanmiz:

$$E = \frac{2{,}303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} = \frac{2{,}303 \cdot 8{,}31 \cdot 300 \cdot 350 \cdot \lg \frac{0{,}8}{0{,}04}}{350 - 300} = 52311 \text{ J/mol} =$$

52,31kJ/mol

6. 293K da katalizator berilgan reaksiyaning aktivlanish energiyasini 20 kJ/mol ga kamaytiradi. Katalizator ishtirokida reaksiya tezligi necha marta ortadi?

Yechish: Arrenius tenglamasidan foydalaniladi. Uni katalizatorsiz reaksiya va katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun yozib olamiz.

$\lg K_1 = \lg K_0 - \frac{E_1}{RT}$ katalizatorsiz reaksiya uchun

$\lg K_2 = \lg K_0 - \frac{E_2}{RT}$ katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun

$$\lg K_2 - \lg K_1 = \frac{E_2}{RT} - \frac{E_1}{RT}$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_2 - E_1}{2{,}303RT} = \frac{20}{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 293} = 3{,}565$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = 3{,}565$$

$\lg \frac{K_2}{K_1} = 3673$ marta ortadi.

7. Reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti 3 ga teng. Reaksiya tezligi 60 marta ortishi uchun haroratni necha gradusga oshirish kerak?

Yechish: $\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta T}{10} \lg \gamma$ dan foydalanamiz:

$10 \lg 60 = \Delta T \lg 3$

$$\Delta T = \frac{10 \lg 60}{\lg 3} = \frac{10 \cdot 0{,}7782}{0{,}4771} = 37{,}27^0$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. $2A+B \Leftrightarrow 2D$ reaksiya berilgan. A moddaning dastlabki konsentratsiyasi 1,5 mol/l, B moddaning 3 mol/l. Reaksiya tezlik konstantasi 0,4 $l^2\ mol^{-2}\ min^{-1}$. Reaksiyaning dastlabki vaqtdagi tezligi va A moddaning 75% reaksiyaga kirishgan vaqtdagi tezligini hisoblang.

2. Azot (I) – oksidning oltin sathida yuqori haroratda parchalanishi $2N_2O=2N_2+O_2$ tenglama bo'yicha kechadi. Reaksiyaning 900^0C dagi tezlik konstantasi $5\cdot10^{-4}\ l\cdot mol^{-1}$ min $^{-1}$. Azot (I) oksidning dastlabki konsentratsiyasi 3,2 mol/l. Reaksiyaning dastlabki va 0,8 mol azot (I) – oksid parchalangan vaqtdagi tezliklarini hisoblang.

3. Birinchi tartibli reaksiyada 3 soatda reaksiya uchun olingan moddaning yarmi reaksiyaga kirishdi. Xuddi shu sharoitda 75% modda reaksiyaga kirishishi uchun qancha vaqt kerak?

4. Berilgan haroratda 10 soat ichida 30% modda parchalandi. 99% modda qancha vaqtda parchalanadi?

5 Vodorod peroksidining parchalanishi birinchi tartibli reaksiya qonuniga bo'ysunadi. Reaksiyaning tezlik konstantasi 0,05081 min. Reaksiyaning yarim yemirilishi davri va 99,9 % modda parchalanishi uchun ketadigan vaqtni hisoblang.

6. Birinchi tartibli reaksiyada 25% modda 25 minutda reaksiyaga kirishdi. Reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblang.

7. Reaksiya tezligi 90 martta ortishi uchun haroratni necha gradusga ko'tarish kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 2,7.

8. Vodorod yodidning parchalanish reaksiyasining 356^0C dagi tezlik konstantasi $8{,}09\cdot10^{-5}s^{-1}$. Reaksiyaning 374^0C dagi tezlik konstantasini hisoblang. Harorat koeffitsiyenti 2.

9. Reaksiyaning tezlik konstantasi 298 va 323 K da mos ravishda $9{,}3\cdot10^{-3}$ va $8{,}06\cdot10^{-2}$ min^{-1}ga teng. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

10. Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini 60 kJ/mol dan 20 kJ/mol ga pasaytiradi. 300 K da katalizator harorat koeffitsiyentiga qanday ta'sir qiladi?

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Ikki xil haroratda aniqlangan tezlik konstantalari asosida reaksiyani aktivlanish energiyasini, T_3 haroratda tezlikni harorat koeffitsiyentini va moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi C_0 bo'lgan sharoitda t vaqtdan keyingi modda konsentratsiyasini aniqlang. *Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi mos keladi.*

№	Reaksiya	T_1	k_1,	T_2	k_2	T_3	t, min	C_0, mol/l
1	$H_2+Br_2\rightarrow 2HBr$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,09
2	$H_2+Br_2\rightarrow 2HBr$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	$H_2+J_2\rightarrow 2HJ$	599.0	0,00146	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	$H_2+J_2\rightarrow 2HJ$	683.0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2HJ\rightarrow H_2+J_2$	456,9	$0,0942*10^{-4}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	$2HJ\rightarrow H_2+J_2$	628,4	0,0000809	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2NO\rightarrow N_2+O_2$	525,2	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2NO_2\rightarrow N_2+2O_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2	65	1,75
9	$N_2O_5\rightarrow N_2O_4+1/2O_2$	298,2	0,00203	288,2	0,000475	338,2	32	0,93
10	$PH_3\rightarrow P_{(a)}+3/2H_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$SO_2Cl_2\rightarrow SO_2+Cl_2$	552,2	0,0000609	593,2	0,00132	688,2	35	2,5
12	$KClO_2+6FeSO_4+3H_2SO_4\rightarrow KCl+3Fe_2(SO_4)_3+3H_2O$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67
13	$CO+H_2O\rightarrow CO_2+H_2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$COCl_2\rightarrow CO+Cl_2$	655,0	0,0053	745,0	0,676	698,2	104,5	0,8
15	$C_2H_5ONa+CH_3J\rightarrow C_2H_5OCH_3+NaJ$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$CH_2OHCH_2Cl+KOH\rightarrow CH_2OHCH_2OH+KCl$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$CH_2ClCOOH+H_2O\rightarrow CH_2OHCOOH+HCl$	353,2	0,0000222	403,2	0,00237	423,2	26	0,50
18	$CH_3CO_2C_2H_5+NaOH\rightarrow CH_3CO_2Na+C_2H_5OH$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$CH_3CO_2CH_3+H_2O\rightarrow CH_3CO_2H+CH_3OH$	298,2	0,000653	308,2	0,01663	313,2	25	1,60
20	$CH_3CO_2CH_3+H_2O\rightarrow CH_3CO_2H+CH_3OH$	298,2	0,01609	308,2	0,3784	323,2	80	2,96
21	$CH_3CO_2C_2H_5+H_2O\rightarrow CH_3CO_2H+C_2H_5OH$	273,2	0,0002056	313,2	0,01094	298,2	67	3,55
22	$2CH_2O+NaOH\rightarrow HCO_2Na+CH_3OH$	323,2	0,0055	358,2	0,2940	338,2	5	0,5
23	$(CH_3)_2SO_4+NaJ\rightarrow CH_3J+Na(CH_3)SO_4$	273,2	0,029	298,2	1,04	285,8	100	3,89
24	$C_6H_5CH_2Br+C_2H_5OH\rightarrow C_6H_5CH_2OC_2H_5+HBr$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O\rightarrow 2C_6H_{12}O_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85
26	$2CH_2O+NaOH\rightarrow HCO_2Na+CH_3OH$	298,2	0,756	328,2	35,5	318,2	90	1,85

O‘z-o‘zini nazorat qilish uchun savollar

1. Kimyoviy kinetika. Kimyoviy reaksiya tezligi va unga ta’sir etuvchi omillar nimalar?
2. Kimyoviy reaksiyalar tartibi va molekulyarligi.
3. Oddiy va murakkab reaksiyalar qanday reaksiyalar?
4. Reaksiya tartibi deb nimaga aytiladi? Reaksiya tartibini aniqlash usullari.
5. Reaksiya tezligiga haroratning ta’siri qanday namoyoin bo‘ladi?
6. Aktivlanish energiyasi.
7. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o‘rganishning amaliy ahamiyati.
8. Kimyoviy reaksiyalarni molekulyar va kinetik jihatdan sinflanishi.
9. Kataliz tushunchasi. Kataliz nazariyalari. Fermentativ kataliz.
10. Gomogen va geterogen katalizlar.

FIZIKAVIY KIMYO FANI BO'YICHA AYRIM ATAMALARNI IZOHLI LUG'ATI

Kimyo – moddalarning tarkibi, tuzilishi, xossasi, o'zgarishi va ular bilan bog'liqlik haqidagi fan.

Termodinamik sistema – yetarlicha ko'p miqdordagi molekulalar (*struktura birliklari*)dan tashkil topgan tabiatning istalgan obyekti bo'lgan va tabiatning boshqa obyektlaridan haqiqiy yoki faraz qilingan sathlar chegarasi (*chegaralar*) bilan ajratilgan istalgan obyektga aytiladi.

Izolirlangan sistema – muhit bilan na modda na energiya ($\Delta m=0$, $\Delta E=0$) almashmaydigan sistemadir.

Yopiq sistema – muhit bilan modda almashmaydigan, biroq energiya almashinishi mumkin bo'lgan sistema ($\Delta m=0$, $\Delta E\neq 0$).

Ochiq sistema – muhit bilan ham modda, ham energiya almashishi mumkin bo'lgan sistema ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$).

Holat – sistema xossalarining majmuasi bo'lib, sistemani termodinamik nuqtai nazardan aniqlashga imkon beradi.

Muvozanat holat – ko'p vaqt sistemaning barcha xossalari doimiy bo'lib, unda modda va energiya oqimi bo'lmaydi.

Statsionar holat - vaqt mobaynida sistemaning xossasi o'zgarmaydi, lekin modda va energiya oqimi bo'ladi.

Jarayon (процесс) – sistemaning bir holatdan boshqasiga o'tishi.

Entalpiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (ΔH) izobar jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka (Q_p) teng.

Ichki energiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (ΔU) izoxor jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka teng(Q_v).

Ekzotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi kamayadi ($\Delta H<0$) va tashqi muhitga issiqlik chiqadi.

Endotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi ortadi ($\Delta H>0$) va sistema tashqaridan issiqlik (Q_p) yutadi.

Termokimyoviy reaksiya – issiqlik effekti ko'rsatib yoziladigan tenglama.

O'z–o'zidan sodir bo'ladigan jarayon – sistema o'z-o'ziga

qo'yib qo'yilganda hech qanday ta'sirsiz sodir bo'ladigan jarayon.

Termodinamik qaytar jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda barcha oraliq holatlar muvozanatda bo'ladi.

Termodinamik qaytmas jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda loaqal birgina oraliq holat muvozanatda bo'lmaydi.

Entropiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (ΔS) qaytar izotermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikni (Q) jarayon sodir bo'layotgandagi absolyut haroratga bo'linganiga teng ($\Delta S = \frac{Q}{T}$). Entropiya – sistemaning berilgan holatdagi ehtimolligining yoki tartibsizligining mezoni.

Yo'nalishi qaytar reaksiya – berilgan sharoitda o'z-o'zidan ham to'g'ri ham teskari yo'nalishda sodir bo'ladigan reaksiya.

Sistemadagi moddaning kimyoviy potensiali – berilgan sharoitda moddaning mol qiymatiga to'g'ri keladigan Gibbs energiyasi.

Eritma – ikki yoki ko'p moddadan iborat o'zgaruvchan tarkibli – muvozanat holatdagi gomogen sistema.

Eritma komponentlari – eritmani tashkil etuvchi moddalar.

Elektrolitlar eritmasi – sharoitga qarab ionlarga dissotsiyalanuvchi tuzlar, kislotalar va asoslar eritmasi.

Noelektrolitlar eritmasi – suvda qariyb dissotsiyaga uchramaydigan moddadar eritmasi.

Amfolitlar eritmasi – ham kislotali ham asosli dissotsiyalanadigan moddalar eritmasi.

Polielektrolitlar eritmasi – tarkibida ionlanishga qobiliyatli ko'p miqdorda funksional guruhlar saqlovchi yuqori molekulyar birikmalar eritmasi.

Erish issiqligi – 1mol moddani erishi natijasida ajralgan yoki yutilgan issiqlik.

Gomogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar bitta fazada bo'lgan reaksiya.

Geterogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar turli fazada bo'lgan reaksiya.

Oddiy reaksiya – reaksiya mahsuloti reagentlar molekulalari (*zarrachalari)* bevosita ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladigan reaksiya.

Murakkab reaksiya – oxirgi mahsulot ikki va undan ortiq oddiy reaksiyalar (*elementar aktlar*) natijasida oraliq mahsulotlar hosil qilib kechadigan reaksiyalar.

Murakkab reaksiyalar kinetik mexanizmi – ushbu reaksiya sodir bo'lishidagi barcha bosqichlar jamlamasi.

Kimyoviy reaksiya tezligi – vaqt birligida kimyoviy o'zgarishlar tezligining miqdoriy mezoni.

Konkurent reaksiyalar – bitta modda bir vaqtning o'zida bir yoki bir nechta reagentlar bilan ta'sirlashib, bir vaqtda sodir bo'ladigan reaksiyalarda ishtirok etadigan murakkab reaksiya.

Tutash reaksiyalar – shunday ikkita reaksiyaki, ularning bittasi sistemada ikkinchisini sodir bo'lishini ta'minlaydi, birinchi reaksiya bo'lmasa ikkinchisi ketmaydi.

Fotokimyoviy reaksiya – yorug'lik ta'sirida sodir bo'ladigan murakkab reaksiya.

Kataliz – kimyoviy reaksiya tezligini katalizator ta'sirida kerakli tomonga o'zgartirish.

Katalizator – reaksiyada ishtirok etib uning tezligini o'zgartiruvchi, lekin o'zining miqdori va tarkibini o'zgartirmaydigan moddalar.

Ijobiy kataliz – katalizator ishtirokida reaksiya tezligini oshirish.

Salbiy kataliz – reaksiya tezligini pasaytiruvchi jarayon.

Avtokataliz – tezligi reaksiya mahsuloti ta'sirida o'zgaradigan reaksiyalar.

Geterogen kataliz – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator turli fazada bo'ladigan reaksiyalar.

Gomogen kataliz – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bitta fazada bo'ladigan reaksiyalar.

FIZIKAVIY KIMYO FANI BO'YICHA AYRIM KATTALIKLAR

1-ilova

298 K dagi noorganik birikmalarning termodinamik xossalari

Modda va agregat holati	ΔH^0_f, kJ/mol	S^0, J/(mol K)	ΔG^0_f, kJ/mol
Ag (q)	0	42,5	0
Ag (suvli)	106	73	77
AgCl (q)	-127	96,1	-109,7
AgBr (q)	-100	107	-97
$AgNO_3$ (q)	-123	141	-32,2
Ag_2O (q)	-30,6	122	-10,8
Al (q)	0	28,3	0
Al^{3+} (suvli)	-525	-313	-481
Al_2O_3 korund	-1670	51	-1576
$Al_2O_3 \cdot H_2O$ (q)	-2568	140	-2292
B_2O_3 (q)	-1264	54	-1184
H_3BO_3 (q)	-1089	89,6	-963
H_3BO_3 (suvli)	-1068	160	-963
Ba^{2+} (suvli)	-538	12,6	-561
$BaCl_2$ (q)	-860	126	-811
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (q)	-1462	203	-1296
BaO (q)	-554	70	-525
$BaSO_4$ (q)	-1465	132	-1353
Br_2 (s)	0	152	0
Br_2 (g)	30,7	245	3,1
HBr (g)	-36,4	199	-53,5
C (grafit)	0	57	0
C (olmos)	1,9	24	2,9
CO (g)	-111	198	-137
CO_2 (g)	-393,5	214	-394,4
CO (suvli)	-413	121	-386
H_2CO_3 (suvli)	-700	187	-623
HCO_3^- (suvli)	-691	95	-587
CO_3^{2-} (suvli)	-676	-53	-528
CCl_4 (s)	-135	216	-65
CS_2 (s)	90	151	65
HCN (g)	135	202	125
HCN (s)	135	202	125
CN^- (suvli)	151	94	172
Ca^{2+} (suvli)	-543	-55	-553
CaO (q)	-636	40	-603
$Ca(OH)_2$ (q)	-987	76	-897
$CaSO_4$ (q)	-1432	107	-1320
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-1762	194	-1565
CaF_2 (q)	-1220	69	-1167

$CaCl_2$ (q)	-795	114	-750
$CaCl_2$ (suvli)	-878	55	-815
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (q)	-2607		
$CaBr_2$ (q)	-683	130	-664
$CaCO_3$ (q)	-1207	93	-1129
Cl_2 (g)	0	223	0
Cl_2O (g)	76	266	94
HCl (g)	-92,3	186,7	-95,3
HCl (suvli)	-167	55	-131
CrO_4^{2-} (suvli)	-863	38,5	-706
$Cr_2O_7^{2-}$ (suvli)	-1461	214	-1257
Cu (q)	0	33	0
Cu^+ (suvli)	71,7	41	50
Cu^{2+} (suvli)	64,4	99	65
CuCl (q)	-136	84,5	-118
$CuCl_2$ (q)	-206	108	-162
Cu_2O (q)	-169	93	-146
CuO (q)	-157	43	-130
$CuSO_4$ (q)	-770	113	-662
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (q)	-2278	305	-1880
F^- (suvli)	-329	-9,6	-276
HF (g)	-269	174	-271
Fe (q)	0	27,2	0
Fe^{2+} (suvli)	-88	-113	-85
Fe^{3+} (suvli)	-48	-293	-11
$Fe(OH)_3$ (q)	-824		
$FeCO_3$ (q)	-753	96	-680
$FeCl_3$ (q)	-405		
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (q)	-2226		
FeO (q)	-265	61	-244
Fe_3O_4 (magnetit)	-1118	146	-1015
Fe_2O_3 (gematit)	-842	87,4	-742
FeS (q)	-100	60	-100
FeS_2 (q)	-178	53	-167
$FeSO_4$ (q)	-923	108	-820
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (q)	-3007		
H_2 (g)	0	131	0
H^+ (suvli)	0	0	0
OH^- (suvli)	-230	-10,5	-157
H_2O (q)	-286	70	-237
H_2O (g)	-242	189	-229
H_2O_2 (s)	-188	110	121
H_2O_2 (suvli)	-191		
Hg (s)	0	77	0
Hg (g)	61	175	32
Hg^{2+} (suvli)	171	-32	164
Hg_2^{2+} (suvli)	172	84,5	153,5

$HgCl_2$ (q)	-224	146	-179
Hg_2Cl_2 (q)	-265	196	-211
HgO (q)	-90	73	-58,4
HgS (q)	-54	88	-48
J_2 (q)	0	116	0
J_2 (g)	62	261	19,3
J^- (suvli)	-55,2	111	-51,6
HJ (g)	26,5	207	1,7
K^+ (suvli)	-251	103	-282
KOH (q)	-425	79	-379
KOH (suvli)	-477	92	-441
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (q)	-6057	687	-5137
KF (q)	-576	66,6	-538
KBr (q)	-392	96	-379
KBr (suvli)	-372	183	-385
KCl (q)	-436	83	-408
KCl (g)	-216	239,5	-235
KCl (suvli)	-419	158	-413
$KClO_3$ (q)	-391	143	-290
KJ (q)	-328	104	-322
KJ (suvli)	-307	212	-334
KNO_3 (q)	-493	133	-393
KNO_3 (suvli)	-458	291	-393
$KMnO_4$ (q)	-813	172	-714
K_2SO_4 (q)	-1438	176	-1320
Li^+ (suvli)	-278	14	-294
LiOH (q)	-487	50	-444
Li_2CO_3 (q)	-1215	90	-1130
Mg^{2+} (suvli)	-462	-118	-456
$MgCO_3$ (q)	-1113	66	-1029
$MgCl_2$ (q)	-642	89,5	-592
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (q)	-2500	366	-1279
MgO (q)	-602	27	-570
$Mg(OH)_2$ (q)	-925	63	-834
$MgSO_4$ (q)	-1278	91,6	-1174
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (q)	-3384		
Mn^{2+} (suvli)	-219	-84	-223
$MnSO_4$ (q)	-1064	112	-956
N_2 (g)	0	191,5	0
NH_3 (g)	-46,2	192,5	-16,6
NH_3 (suvli)	-80,8	110	-26,6
NH_4^- (suvli)	-133	113	-79,5
NH_4Cl (q)	-315	94,6	-204
NH_4NO_3 (q)	-366	151	-184
$(NH_4)_2SO_4$ (q)	-1179	220	-900
N_2O (g)	81,5	220	103,6
NO (g)	90,4	210,6	86,7
NO_2 (g)	33,8	240,5	51,8
N_2O_4 (g)	9,7	304,3	98,3

N_2O_5 (q)	-43	178	114
N_2O_5 (g)	11	356	115
HNO_2 (suvli)	-119	153	-56
HNO_3 (s)	-174	155	-80
HNO_3 (suvli)	-207	146	-111
NO_3^- (suvli)	-207	146	-114
Na (q)	0	51	0
Na^+ (suvli)	-240	60	-262
Na_2O_2 (q)	-510	95	-447
Na_2CO_3 (q)	-1131	136	-1048
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (q)	-4077	2172	-3906
$NaHCO_3$ (q)	-948	102	-852
NaF (q)	-569	59	-541
NaCl (q)	-411	72	-384
NaBr (q)	-961	87	-349
NaJ (q)	-288	98,5	-286
$NaNO_2$ (q)	-359		
$NaNO_3$ (q)	-425	116	-366
NaOH (q)	-427	60	-380
Na_2SO_3 (q)	-1117	146	-1043
Na_2SO_4 (q)	-1384	149	-1267
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (q)	-4324	593	-3644
$Na_2S_2O_3$ (q)	-1117		
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (q)	-2602		
O_2 (g)	0	205	0
O_3 (g)	142	238	163
P_4 (aq)	0	44,4	0
P (qizil)	-17,4	22,8	-12
PH_3 (g)	5,4	210	13,4
PCl_3 (g)	-306	312	-286
PCl_5 (g)	-399	353	-325
H_3PO_4 (q)	-1279	110,5	-1119
H_3PO_4 (suvli)	-1277	-222	-1019
$H_2PO_4^-$ (suvli)	-1302	89	-1135
HPO_4^{2-} (suvli)	-1299	-36	-1094
PO_4^{3-} (suvli)	-1284	-218	-1026
$P_2O_7^{4-}$ (suvli)	-2276		
P_4O_{10} (q)	-2984	229	-2697
Pb^{2+} (suvli)	1,6	21,3	-24,3
PbO (q)	-218	69	-188
PbO_2 (q)	-277	77	-219
$Pb(CH_3COO)_2$ (q)	-964		
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	-1854		
S (rombik)	0	32	0
S (monoklinik)	0,3	32,6	0,1

SO_2 (g)	-297	249	-300
SO_3 (g)	-395	256	-370
H_2S (g)	-20	206	-33
H_2S (suvli)	-40	121	-28
H_2SO_4 (s)	-814	157	-690
H_2SO_4 (suvli)	-907	17	-742
HSO_4^- (suvli)	-886	127	-753
SO_4^{2-} (suvli)	-907	17,2	-742
SF_6 (g)	-1209	292	-1105
SiO_2 (kvarts)	-859	42	-805
Zn^{2+} (suvli)	-152	-106	-147
ZnO (q)	-348	44	-318
$ZnCl_2$ (q)	-416	108	-369
$ZnSO_4$ (q)	-979	125	-872
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (q)	-3076	387	-2560

2-ilova

298 K dagi organik birikmalarning termodinamik xossalari

Modda va agregat holati	ΔH_f^0, kJ/mol	ΔG_f^0, kJ/mol	S^0, J/(mol K)	ΔG_c^0, kJ/mol
Uglevodlar				
CH_4 (g)	-78,8	-50,7	186	-890
C_2H_2 (g)	+226	+209	201	-1300
C_2H_4 (g)	+52	+68	220	-1411
C_2H_6 (g)	-84,7	-32,8	230	-1560
C_3H_6 (g), propen	+20,4	+62,8	267	-2058
C_3H_6 (g), tsiklopropan	+53,3	+104,5	237,6	-2091
C_3H_8 (g)	-104	-23,5	270	-2220
C_4H_8 (g) buten-1	-013	+71,4	306	-2717
C_4H_8 (g), tsis-buten-2	-7	+66	301	-2710
C_4H_8 (g), trans-buten-2	-11,2	+63	297	-2707
C_4H_{10} (g), butan	-126	-17	310	-2878
C_5H_{12} (g),pentan	-146	-8,2	348	-3537
C_6H_6 (s),benzol	+49	+124	173	-3268
C_6H_6 (g) ,benzol	+83	+130	269	-3302
C_6H_{12} (s), tsiklogeksan	-156	+26,8	204	-3920
C_6H_{14} (s), geksan	-199	-4,4	296	-4163
$C_6H_5CH_3$ (g), toluol	+50	+122	321	-3953
C_7H_{16} (s), geptan	-224	+1,0	329	
C_8H_{18} (s), oktan	-250	+6,4	361	-5471
C_8H_{18} (s), izooktan	-255			-5461

$C_{10}H_8$ (t), naftalin	+78	201	167	-5157
$C_6H_4(CH_3)_2$ (s) n-ksilol	-24,4	110	248	-4553
$C_6H_5C_2H_5$ (s), etilbenzol	-12,5	120	255	
$C_6H_5C_2H_3$ (s), stirol	104	202	238	
$C_{14}H_{10}$ (t), antratsen	129	286	207	-7067
$C_{14}H_{10}$ (t), fenantren	116	272	212	-7050
Uglevodorodlarning galogenli xosilalari				
CH_3Cl (g)	-82	-59	234	
CH_2CH_2 (g)	-88	-59	271	
$CHCl_3$ (g)	-100	-67	296	
CCl_4 (g)	-107	-64	309	
CH_3Br (g)	-35,6	-26	246	
CH_2Br_2 (g)	-4,2	-5,9	294	
$CHBr_3$ (g)	25	16	331	
CBr_4 (g)	50	36	358	
Spirt va fenollar				
CH_3OH (s), metanol	-239	-166	127	-726
CH_3OH (g), metanol	-201	-162	240	-764
C_2H_5OH (s), etanol	-278	-175	161	-1368
C_2H_5OH (g), etanol	-235	-168	283	-1409
C_3H_7OH (s), propanol-1	-305	-171	193	-2010
C_3H_7OH (s), propanol-2	-319	-181	180	-1987
C_4H_9OH (s), butanol	-326	-161	226	-2672
$C_5H_{11}OH$ (s), pentanol	-358	-161	255	-3321
$C_3H_5(OH)_3$ (s), glitserin	-669	-477	204	-1661
C_6H_5OH (t),fenol	-165	-51	146	-3054
$C_6H_4(OH)_2$, gidroxinon	-363	-217	140	-2861
Aldegid va ketonlar				
HCHO (g), metanal	-109	-102,6	219	-571
CH_3CHO (s), etanal	-192	-128	160	-1166
CH_3CHO (g), etanal	-166	-129	250	-1192
C_2H_5CHO (g),propanal	-192	-130	305	
$CH_3C(O)CH_3$ (s), atseton	-248	-155	200	-1790
C_3H_7CHO (s), butanal	-239	-119	257	
$CH_3C(O)C_2H_5$ (s),butanon	-273	-151	239	
$C_6H_4O_2$, xinon	-187	-86	161	
Karbon kislotalari				
HCOOH (s), chumoli	-425	-361	129	-255
$HCOO^-$ (suvli)	-410	-335	92	
CH_3COOH (s), sirka	-485	-390	160	-875
CH_3COOH (suvli)	-486	-396	179	
$CH_3CO_2^-$ (suvli) atsetat – ioni	-486	-369	87	
C_2H_5COOH (s), propion	-511			
C_3H_7COOH (s), moy	-524	-377	255	

$C_{17}H_{35}COOH$ (t), stearin	-949			-11275
$H_2C_2O_4$ (t), oksolat	-830	-702	120	-254
C_6H_5COOH (t), benzoy	-385	-245	168	-3227
$CH_3CH(OH)COOH$ (t), sut	-694			-1344
$CH_3CH(OH)COOH$ (suvli)	686	-539	222	
Piruvat – ioni (suvli)	-596	-472	171,5	
Murakkab efirlar				
CH_3COOCH_3 (s), metilatsetat	-407			
$CH_3COOC_2H_5$ (s), etilatsetat	-479	-333	259	-2231
$C_2H_5COOCH_3$ (s), metilpropionat	-473			
$CH_3COOCH(CH_3)_2$ (s), izopropilatsetat	-519			
$CH_3COOC_2H_3$ (s), vinilatsetat	-350			
Uglevodlar				
$C_6H_{12}O_6$ (t), D-glyukoza	-1275	-911	212	-2810
$C_6H_{12}O_6$ (suvli) D-glyukoza	-1264	-917	270	
Glyukoza -1-fosfor kislatasi		-1790		
$C_6H_{12}O_6$ (t), D-fruktoza	-1266			-2827
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (t), saxaroza	-2222	-1543	360	-5645
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (suvli), saxaroza	-2215	-1551	404	
Boshqa kislorod saqlovchi birikmalar				
$C_2H_4O_1$, etilenoksid	-52,6	-13,1	242	-1306
CH_3OCH_3, dimetil efiri	-184	-113	267	
$C_2H_5OC_2H_5$ (s), dimetil efiri	-279	-123	253	-2727
$C_4H_8O_2$ (s), dioksan	-401	-236	197	-2317
$C_4H_6O_3$ (s), sirka angidridi	624	-489	269	
Azot saqlovchi birikmalar				
$CO(NH_2)_2$, (t) mochevina	-334	-197	105	-634
CH_3NH_2 (g), metilamin	-23	32,2	243	-1085
$(CH_3)_2NH$ (g), dimetilamin	-18,8	68	273	-1769
$(CH_3)_3N$ (g), trimetilamin	-24	99	289	-2443
C_5H_5N (s), piridin	140	190	283	-2755
$C_6H_5NH_2$ (s), anilin	31	149	191	-3396
$C_6H_5NO_2$ (s), nitrobenzol	16	146	224	-3093

Nitroglitserin	367			-1541
n-nitrofenol				-2884
Trinitrofenol	-238			-2593
Aminokislotalar va dipeptidlar				
Asparagin kislotasi (t)	-978	-731	174	
Glitsin (t)	-537	-378	103,5	-981
Glitsin (suvli)	-523	-380	169	
Leytsin (suvli)	-643	-352	208	
Sistein (t)	-533	-343	170	
Glitsilglitsin (suvli)	-734	492	231	
Leytsilglitsin (suvli)		-464		

3-ilova

Ayrim suyuqliklarning krioskopik va ebulioskopik konstantalari

Erituvchilar	t^0_{muz}, ^0C	K_{kr}	t^0_q, ^0C	E_{ebl}
Anilin	-6	5,87	184,4	3,69
Benzol	5,5	5,1	80,2	2,57
Suv	0	1,86	100	0,516
Nitrobenzol	5,7	6,9	210,9	5,27
Piridin	-4,2	4,97	115,4	2,69
Sirka kislotasi	16.65	3,9	118,4	3,1
Fenol	41	7,3	181,2	3,6
Uglerod (IV) xlorid	-23	2,98	76,7	5,3
1,4 –Dioksan	12	4,7	-	-
Kamfora	178,4	39,7	-	-
N – Ksilol	13,2	4,3		
Chumoli kislotasi	8,4	2,77		
Naftalin	80,1	6,9		
Temir	1530	13,18		
Sulfat kislota	10,5	6,17		
n - toluidin	43	5,2		
Siklogeksan	6,5	20,2		
Metilatsetat			56	1,5
Atseton			57,0	2,06
Metil spirti			64,7	0,84
Oltingugurt ikki oksidi			-10	1,45
Uglerodsulfid			46,3	2,29
Xloroform			61,2	3,88
Etilatsetat			77,2	2,79
Etil spirti			78,3	1,11
Etil efiri			34,5	2,0

4-ilova

Turli haroratdagi suvning ion konsentratsiyalarining ko'paytmasi $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ va neytral muhitdagi pK_{H_2O}, pH qiymatlari

t^0C	$K_w \cdot 10^{14}$	pK_{H_2O}	pH neytral muhit
0	0,1139	14,94	7,47
5	0,1846	14,73	7,37
10	0,2920	14,53	7,27
15	0,4505	14,35	7,17
18	0,5702	14,24	7,12
20	0,6809	14,16	7,08
21	0,742	14,13	7,06
22	0,802	14,10	7,05
23	0,868	14,06	7,03
24	0,948	14,02	7,01
25	1,008	14,00	7,00
30	1,469	13,83	6,92
35	2,089	13,68	6,84
40	2,919	13,53	6,77
45	4,018	13,40	6,70
50	5,474	13,26	6,63
55	7,297	13,14	6,57
60	9,614	13,02	6,51
100	59,9	12,23	6,11

5-ilova

Kuchsiz elektrolitlarning suvdagi dissotsiyalanish konstantasi (25^0C)

Elektrolitlar	K_d	pK
Chumoli kislota, HCOOH	$2,3 \cdot 10^{-4}$	3,64
Sirka kislota, CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Karbonat kislota, H_2CO_3 (I)	$4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
HCO_3^- (II)	$4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33
Fosfat kislota, H_3PO_4 (I)	$7,11 \cdot 10^{-3}$	2,15
$H_2PO_4^-$ (II)	$6,34 \cdot 10^{-8}$	7,20
HPO_4^{2-} (III)	$1,26 \cdot 10^{-12}$	11,90
Ammoniy gidroksid, NH_4OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$	4,75
Propion kislota, C_2H_5COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,87
Xlor sirka kislota, $ClCH_2COOH$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	2,86
Sut kislota, $C_3H_6O_3$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	3,84
Shavel kislota, $C_2H_2O_4$	$5,36 \cdot 10^{-2}$	1,27

Sianid kislota, HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Sulfid kislota, H_2S (I)	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
HS^- (II)	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14.0

6-ilova

Ayrim sistemalarning normal (standart) oksidlanish-qaytarilish potensiallari (*suvli eritma, harorat 25° C).*

№	Elektrod	Elektrod jarayoni		φ°, V
		Oksidlangan shakl	qaytarilgan shakl	
1	$Cr^{3+}, Cr^{2+} / Pt$	$Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$		- 0.41
2	$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$		+ 0.153
3	$Cu^{2+}, Cu^{+} / Pt$	$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$		+ 0.167
4	gidroxinon – *xinon* H^+ / Pt	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$		+ 0.6994
5	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$		+ 0.783
6	$Mn^{3+}, Mn^{2+} / Pt$	$Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$		+ 1.751
7	$Pb^{4+}, Pb^{2+} / Pt$	$Pb^{4+} + 2e \rightarrow Pb^{2+}$		+ 1.70
8	$Co^{3+}, Co^{2+} / Pt$	$Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$		+ 1.82
9	$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} / Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$		+0.486
10	Li^+ / Li	$Li^+ + e \rightarrow Li$		-3.045
11	Rb^+ / Rb	$Rb^+ + e \rightarrow Rb$		-2.925
12	K^+ / K	$K^+ + e \rightarrow K$		-2.925
13	Ba^{2+} / Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$		-2.90
14	Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$		-2.87

15	Na^+ / Na	$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	-2.714
16	Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	-2.37
17	AlO^-_2 / Al	$AlO^-_2 + 2H_2O + 3e \rightleftarrows Al + 4OH^-$	-2.35
18	Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	-1.70
19	ZnO^{2-}_2 / Zn	$ZnO^{2-}_2 + 2H_2O + 2e \rightleftarrows Zn + 4OH^-$	-1.216
20	Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	-1.18
21	SO^{2-}_4 / SO^{2-}_3	$SO^{2-}_4 + H_2O + 2e \rightleftarrows SO^{2-}_3 + 2OH^-$	-0.93
22	Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	-0.763
23	Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	-0.74
24	$Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + e \rightleftarrows Fe(OH)_2 + OH^-$	-0.56
25	Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	-0.440
26	$2H^+ / H_2 (pH = 7)$	$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	-0.414
27	Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	-0.41
28	$PbSO_4 / Pb$	$PbSO_4 + 2e \rightleftarrows Pb + SO^{2-}_4$	-0356
29	Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	-0.403
30	Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$	-0.250
31	Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	-0.136
32	$CrO^{2-}_4 / Cr(OH)_3$	$CrO^{2-}_4 + 4H_2O + 3e \rightleftarrows Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
33	Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	-0.126
34	$2H^+ / H_2 (pH = 0)$	$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	0.000

35	S/H_2S	$S+2H^++2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+0.141
36	Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+}+2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.15
37	Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0.153
38	$SO^{2-}{}_4/SO^{2-}{}_3$	$SO^{2-}{}_4+4H^++2e^- \rightleftharpoons SO^{2-}{}_3+H_2O$	+0.17
39	$AgCl/Ag$	$AgCl+e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.222
40	$SO_4^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$SO_4^{2-}+10H^++8e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-}+5H_2O$	+0.29
41	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
42	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}+e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36
43	SO_4^{2-}/S	$SO_4^{2-}+8H^++6e^- \rightleftharpoons S+4H^2O$	+0.36
44	$O_2/OH^-(pH=14)$	$O_2+2H_2O+4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	+0.401
45	H_2SO_3/S	$H_2SO_3+4H^++4e^- \rightleftharpoons S+3H_2O$	+0.45
46	$J_2/2J^-$	$J_2+2e^- \rightleftharpoons 2J^-$	+0.5355
47	$J_3/3J^-$	$J_3+3e^- \rightleftharpoons 3J^-$	+0.536
48	MnO_4^-/MnO_4^{2-}	$MnO_4^-+e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0.564
49	MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^-+2H_2O+3e^- \rightleftharpoons MnO_2+4OH^-$	+0.588
50	MnO_4^{2-}/MnO_2	$MnO_4^{2-}+2H_2O+2e^- \rightleftharpoons MnO_2+4OH^-$	+0.60
51	O_2/H_2O_2	$O_2+2H^++2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.682
52	$C_6H_4O_2/C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_4O_2+2H^++2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0.6998
53	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}+e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
54	$NO^-{}_3/NO_2$	$NO^-{}_3+2H^++1e^- \rightleftharpoons NO_2+H_2O$	+0.79

55	Ag^+/Ag	$Ag^++e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.799
56	$O_2/H_2O(pH=7)$	$O_2+4H_2+4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+0.815
57	Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0.864
58	ClO^-/Cl^-	$ClO^-+2H_2O+2e^- \rightleftharpoons Cl^-+2OH^-$	+0.89
59	$Hg^{2+}/Hg^{2+}{}_2$	$Hg^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Hg^{2+}{}_2$	+0.92
60	$NO^-{}_3/HNO_2$	$NO^-{}_3+3H^++2e^- \rightleftharpoons HNO_2+H_2O$	+0.94
61	$NO^-{}_3/NO$	$NO^-{}_3+4H^++3e^- \rightleftharpoons HNO_2+H_2O$	+0.96
62	HNO_2/NO	$HNO_2+H^++e^- \rightleftharpoons NO+H_2O$	+1.00
63	$Br_2/2Br^-$	$Br_2+2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.0652
64	$IO^-{}_3/I^-$	$IO^-{}_3+6H^++6e^- \rightleftharpoons I^-+3H_2O$	+1.09
65	$2IO^-{}_3/I_2$	$2IO^-{}_3+12H^++10e^- \rightleftharpoons I_2+6H_2O$	+1.195
66	$O_2/H_2O(pH=0)$	$O_2+4H^++4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
67	MnO_2/Mn^{2+}	$MnO_2+4H^++2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}+2H_2O$	+1.23
68	$Cr_2O^{2-}{}_7/2Cr^{3+}$	$Cr_2O^{2-}{}_7+14H^++6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$	+1.33
69	$Cl_2/2Cl^-$	$Cl_2+2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359
70	$ClO^-{}_3/Cl^-$	$ClO^-{}_3+6H^++6e^- \rightleftharpoons Cl^-+3H_2O$	+1.45
71	PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_24H^++2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}+2H_2O$	+1.456
72	$2ClO^-{}_3/Cl_2$	$ClO^-{}_3+12H^++10e^- \rightleftharpoons Cl_2+6H_2O$	+1.47
73	Au^{3+}/Au	$Au^{3+}+3e^- \rightleftharpoons Au$	+1.50
74	$MnO^-{}_4/Mn^{2+}$	$MnO^-{}_4+8H^++5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O$	+1.51

75	$PbO_2 / PbSO_4$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1.685
76	$MnO^{2-}{}_4 / MnO_2$	$MnO^{2-}{}_4 + 4H^- + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1.695
77	H_2O_2 / H_2O	$H_2O_2 + H^- + 2e^- \rightarrow H_2O$	+1.77
78	$S_2O^{2-}{}_8 / 2SO^{2-}{}_4$	$S_2O^{2-}{}_8 + 2e^- \rightarrow 2SO^{2-}{}_4$	+2.01
79	$F_2 / 2F^-$	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87
80	$F_2 / 2HF$	$F_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	+3.06

7-ilova

Turli haroratdagi kaliy xlorid eritmasining elektr o'tkazuvchanligi haqida ma'lumotlar, $Om^{-1} \cdot sm^{-1}$.

Harorat, °C	Kaliy xlorid eritmasi konsentratsiyasi, mol/l			
	1	0,1	0,02	0,01
15	0,09252	0,01048	0,002243	0,001147
18	0,0987	0,0112	0,002397	0,001225
21	0,104	0,01191	0,002553	0,001305
25	0,1118	0,01288	0,002765	0,001413

8-ilova

Cheksiz suyultirilgandagi ionlarning suvli eritmadagi harakatchanligi

Kationlar	18°C	25°C	Anionlar	18°C	25°C
H^+	315	349,7	OH^-	173,8	197,6
Na^+	43,2	50,1	Cl^-	65,2	75,5
K^+	64,2	74,5	NO_3^-	61,6	70,6
NH_4^+	64,3	74,5	CH_3COO^-	35,0	39,8
Ag^+	53,2	61,9	$0,5CO_3^{2-}$	60,5	69,3
$0,5Mg^{2+}$	45,0	53,7			
$0,5Ba^{2+}$	54,6	62,6			
$0,5Pb^{2+}$	61,0	70,0	$0,5SO_4^{2-}$	68,4	80,0

9-ilova

Turli haroratlardagi

$$\varphi = 2{,}303\frac{RT}{nF}$$ **qiymati (n=1)**

T, K	φ, V
273+18	0,0577
273+19	0,0579
273+20	0,0581
273+21	0,0583
273+24	0,0589
273+25	0,0591
273+30	0,0604
273+40	0,0621
273+45	0,0631
273+50	0,0641

Veston elementi EYuK

t,°C	E, V
18	1,01839
19	1,01834
20	1,0183
21	1,01826
22	1,01822
23	1,01817
24	1,01812
25	1,01807
28	1,01802
29	1,01792
30	1,01781

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. H.R.Rustamov, SH.P.Nurullayev. Fizikaviy kimyo. Darslik. - T.: Fan va tex-nologiya, 2011. – 375 bet.

2. SH.P.Nurullayev. Fizikaviy kimyo. Darslik. - T.: Iqtisodiyot va moliya, 2014. – 523 bet.

3. X.I.Akbarov, R.S.Tillayev, B.U.Sa’dullayev. Fizikaviy kimyo. Darslik. - T.: Universitet, 2014. – 436 bet.

4. H.R.Rustamov, B.H.Hasanov, SH.P.Nurullayev. Fizikaviy kimyodan masalalar to‘plami. O‘quv qo‘llanma. - T.: Ta’lim, 2009. – 400 bet.

5. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е., Физическая и коллоидная химия. - М., Высшая школа, 1990. – С 478.

6. S.N.Aminov, V.A. Popkov, M.M. Qurbonova. Fizik va kolloid kimyodan amaliy mashg‘ulotlar. O‘quv qo‘llanma. - T.: Fan, 2006. – 383 bet.

7. G‘.Raxmonberdiyev, T.Dustmurodov, A.Sidiqov. Fizik va kolloid kimyodan masalalar. O‘quv qo‘llanma. - T.: Fan va texnologiya, 2006. – 171 bet.

8. Fizik kimyodan amaliy mashg‘ulotlar. B.N.Afanas’ev va boshqalar. Tarjimonlar: X.I.Akbarov, R.S.Tillayev. – 4-ruscha nashr. Tarjima. – T.: O‘zbekiston, 1999. – 432 bet.

9. И.В.Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии. Учебное пособие. - М.: Высшая школа, 1991. – С 528.

10. O.M.Yoriyev, D.A.Karimova. Fizikaviy kimyo. O‘quv qo‘llanma. – T.: Tafakkur bo‘stoni, 2013. – 239 bet.

11. T.M.Boboyev, H.R.Raximov. Fizikaviy va kolloid kimyo. Darslik. - T.: “O‘AJBNT” Markazi, 2004. – 502 bet.

12. www.ziyonet.uz, www.bilimdon.uz, www.ref.uz, www.edu.uz, www.dpo-msu.ru, www.xumuk.ru.

Qaydlar uchun

MUNDARIJA

Kirish 3

I. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMOKIMYO

Kimyoviy termodinamikaning asosiy tushunchalari 5
Termodinamikaning birinchi qonuni 9
Termokimyo 11
Issiqlik sig'imi 18
Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi. Kirxgoff qonuni 19

Tajriba qismi

1-ish. 1.1. Tuzlarning integral erish issiqligini aniqlash 22
1.2. Sirka kislotaning neytrallanish issiqligini aniqlash 28

Amaliy mashg'ulot:

Mavzuga oid misollar 28
Mustaqil yechish uchun masalalar 33
Ko'p variantli masalalar 35
Mavzu bo'yicha tarqatma materiallar 37
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 40

II. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI. ENTROPIYA

Termodinamik jarayonlar 41
Entropiya. Termodinamikaning ikkinchi qonuning matematik ifodasi 51
Jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat sharti 58
Termodinamikaning III qonuni 60
Entropiyaning absolyut qiymati 64

Amaliy mashg'ulot:

Mavzuga oid misollar 67
Mustaqil yechish uchun masalalar 68
Ko'p variantli masalalar 70
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 71

III. KIMYOVIY MUVOZANAT

Muvozanat konstantasi 72

Tajriba qismi
2-ish. Gomogen reaksiyalarning muvozanat konstantasini aniqlash 77
Amaliy mashg'ulot:
Mavzuga oid misollar 80
Mustaqil yechish uchun masalalar 84
Ko'p variantli masalalar 85
Mavzuga oid test savollari 86
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 89

IV. FAZALARARO MUVOZANAT
Bir komponentli sistemalarda fazalar muvozanati 90
Gibbsning fazalar qoidasi 93
Bir komponentli sistemalarning holat diagrammasi 93
Tajriba qismi
3-ish. Individual suyuqlikning molyar bug'lanish issiqligini aniqlash 101
Amaliy mashg'ulot:
Mavzuga oid misollar 103
Mustaqil yechish uchun masalalar 108
Ko'p variantli masalalar 109
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 113

V. IKKI KOMPONENTLI KONDENSIRLANGAN SISTEMALAR
Qattiq va suyuq fazalar muvozanati. Termik tahlil 114
Tajriba qismi
4-ish. Ikki komponentli qattiq sistemalarning suyuqlanish holat diagrammasini tuzish 119
Mavzuga oid test savollari 121
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 124

VI. NOELEKTROLIT ERITMALAR
Suyultirilgan eritmalarning xossalari 125
Suyultirilgan eritmalarning qaynash va kristallanish haroratlari 129
Eritmalarning osmotik bosimi 132

Tajriba qismi
5-ish. Erigan moddaning molekulyar massasini krioskopik usulda aniqlash 135
Amally mashg'ulot:
Mavzuga oid misollar 138
Mustaqil yechish uchun masalalar 143
Ko'p variantli masalalar 144
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 145

VII. ELEKTROLIT ERITMALARINING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI
Elektr o'tkazuvchanlik turlari 146
Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik 148
Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik 152
Elektr o'tkazuvchanlikning amaliy ahamiyati. Konduktometriya 156
Tajriba qismi
Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlash 159
6-ish. 6.1. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiyalanish darajasi (α) va konstantasini (K_d) aniqlash 166
6.2. Kuchli elektrolit eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini suyultirish soniga bog'liqligi 170
Amaliy mashg'ulot:
Mavzuga oid misollar 172
Mustaqil yechish uchun masalalar 175
Ko'p variantli masalalar 176
Mavzuga oid test savollari 177
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 186

VIII. ELEKTROD POTENSIALLARI. GALVANIK ELEMENTNING ELEKTR YURITUVCHI KUCHI (EYuK)
Elektrod potensiallari 187
Qo'sh elektr qavat haqidagi nazariyalar 190
Elektrod turlari 195
Oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodlari 199
Galvanik elementlar. Daniel-Yakobi elementi 202
Tajriba qismi
7-ish. 7.1. Galvanik elementlarning EYuK virtual laboratoriya stendlarida aniqlash 208

7.2. R-307 potensiometr yordamida EYuK aniqlash 212
Amaliy mashg'ulot:
Mavzuga oid misollar 214
Mustaqil yechish uchun masalalar 216
Ko'p variantli masalalar 217
Mavzuga oid test savollari 218
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 222

IX. KIMYOVIY KINETIKA
Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi 223
Kimyoviy reaksiya tezligi 224
Reaksiya tartibi 231
Reaksiya tartibini aniqlash usullari 232
Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri 235
Tajriba qismi
8-ish. Kimyoviy reaksiyalarning tezlik konstantasini aniqlash 237
9-ish. HJni vodorod peroksid bilan oksidlanish reaksiyasining tezlik konstantasini virtual stendlarda aniqlash 240
Amaliy mashg'ulot:
Mavzuga oid misollar 242
Mustaqil yechish uchun masalalar 245
Ko'p variantli masalalar 246
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar 246
Fizikaviy kimyo bo'yicha ayrim atamalarni izohli lug'ati 248
Fizikaviy kimyo bo'yicha ayrim kattaliklar 251
Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati 266

Xabiba Salimovna Talipova
Abdujalol Sidikovich Sidikov
Oygul Soatovna Boboqulova
Jamshid Sayfullayevich Qayumov

FIZIKAVIY KIMYO

fanidan
laboratoriya va amaliy mashg'ulotlar

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan

Muharrir: *A.Tilavov*
Texnik muharrir: *Yu.O'rinov*
Badiiy muharrir: *I.Zaxidova*
Musahhih: *D.Kenjayeva*
Dizayner: *Yu.O'rinov*

Nash.lits. № AI 245. 02.10.2013.
Terishga 10.10.2015-yilda berildi. Bosishga 05.11.2015-yilda ruxsat etildi.
Bichimi: 60x84 1/16. Ofset bosma. «Times» garniturasi. Shartli b.t. 17,0.
Nashr b.t. 16,5. Adadi 500 nusxa. Buyurtma №78.
Bahosi shartnoma asosida.

«Sano-standart» nashriyoti, 100190, Toshkent shahri,
Yunusobod-9, 13-54. e-mail: sano-standart@mail.ru

«Sano-standart» MCHJ bosmaxonasida bosildi.
Toshkent shahri, Shiroq ko'chasi, 100-uy
Telefon: (371) 228-07-94, faks: (371) 228-07-95.

O.M.Yoriyev, D.A.Karimova

FIZIKAVIY KIMYO

Toshkent – 2013

Y-63

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIMI VAZIRLIGI

O. M. Yoriyev, D. A. Karimova

FIZIKAVIY KIMYO

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi oliy o‘quv yurtlari talabalari uchun o‘quv qo‘llanma sifatida tavsiya etgan

«TAFAKKUR BO‘STONI»
TOSHKENT–2013

y3432

UO'K:544(075)
KBK 24.5 ya 73
Y-63

Fizikaviy kimyo: o'quv qo'llanma /O.M.Yoriyev D.A.Karimova: O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.– Toshkent: Tafakkur bo'stoni 2013–240 b.

KBK 24.5 ya 73

Y-63

Taqrizchilar:

B. F. Muhiddinov –NDKI Ilmiy ishlar bo'yicha prorektor. k. f. d., prof.

N. A. Xolmurodov –NDPI «Kimyo va ekologiya» kafedrasi dotsenti, k. f. n.

F. E. Umirov–NDKI «Kimyo va kimyoviy texnologiya» kafedrasi mudiri, t. f. n., dots.

ISBN-978-9943-4237-70

Mazkur o'quv qo'llanmada termodinamika asoslari, Termodinamika I, II,III , qonunlari,Gibbs va gelmgols energiyasi eritmalar, kimyoviy kinetika va kataliz haqidagi ma'lumotlar to'liq yoritib berilgan, shunindek.pedogogik texnologiya elementlardan foydalanib, dars o'tish usullari, fanga oid tayanch iboralar, glossariylar ham bayon etilgan.

Ushbu «Fizikaviy kimyo» fanidan o'quv qo'llanmasi pedagogika oliy o'quv yurtlarining bakalavriat 5140300 «Kimyo» ta'lim yo'nalishi uchun mo'ljallangan.

UO'K:544(075)
KBK 24.5 ya 73

ISBN-978-9943-4237-70

© «TAFAKKUR BO'STONI»
nashriyoti,2013-y

SO'ZBOSHI

Kitobxonlar e'tiboriga havola etilayotgan ushbu o'quv qo'llanma «Ta'lim to'g'risida» gi Qonun, «Kadrlar tayyorlash milliy dasturi»da ko'zda tutilgan vazifalar asosida, ta'lim sohasida amalga oshirilayotgan islohotlarni e'tiborga olib hamda «Fizikaviy kimyo» fanidan tasdiqlangan namunaviy o'quv dasturi, «Davlat ta'lim standartlari» va O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2006-yil 30-noyabrdagi «Oliy va o'rta maxsus, kasb-hunar ta'limi muassasalarini zamonaviy o'quv adabiyotlar bilan ta'minlash to'g'risida»gi 5/3 Qarori talablari asosida yozildi.

O'quv qo'llanmada o'quv materiallarining ketma-ketligi, hajmi, bayon etilishi, nazariy jihatdan chuqurligi va amaliy tomondan talabalar tanlagan ixtisosligi doirasida egallashlari lozim bo'lgan bilim va ko'nikmalar hisobga olingan.

O'quv qo'llanmada fizikaviy kimyo va unda o'rganiladigan mavzular ketma-ket berilgan. Talabalarning o'zlashtirishlari oson va qulay bo'lishi hamda o'quv qo'llanmaning samaradorligini oshirish maqsadida jadvallar, ko'plab tasviriy vositalar (chizmalar, rasmlar), ilovalar va o'z-o'zini nazorat qilish uchun testlarga keng o'rin berilgan. Mavzularni yoritishda ilg'or pedagogik va axborot texnologiya elementlaridan foydalanilgan.

O'quv qo'llanma yetti bobdan iborat bo'lib, turdosh darslik va o'quv qo'llanmalardan farqli ravishda, fanlararo va Oliy ta'limning umumiy o'rta, o'rta maxsus, kasb-hunar ta'limlari orasidagi bog'lanishga ham yetarlicha e'tibor qaratilgan.

Ushbu o'quv qo'llanma aynan pedagogika oliy o'quv yurtlari talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, fandan lotin yozuviga asoslangan o'zbek alifbosida o'quv adabiyoti yo'qligini nazarda tutib, mualliflar o'zlarining uzoq yillar davomida Oliy o'quv yurtlarida «Fizik-kimyo» fanini o'qitishda to'plagan tajribalari asosida yozilgan.

O'quv qo'llanma asosan, Oliy ta'limning bakalavriat 5140300 «Kimyo» ta'lim yo'nalishi uchun mo'ljallangan bo'lib undan texnika va tabiiy fanlar ta'lim yo'nalishi talabalari ham foydalanishlari mumkin.

Mazkur o'quv qo'llanma lotin alifbosida ilk marta chop etilganligi bois, ayrim xato va kamchiliklardan xoli bolmasligi mumkin. Shu sababli o'quv qo'llanmaning mazmunini boyitishga qaratilgan har qanday fikr va mulohazalar mamnuniyat bilan qabul qilinadi

Mualliflar

KIRISH

FIZIKAVIY KIMYO FANINING PREDMETI. MAQSADI VA VAZIFALARI

Tabiiy ilmiy fanlar o'zining rivojlanish jarayonida inson faoliyatiga borgan sari ko'proq ta'sir ko'rsatmoqda. Mexanika, optika, elektromagnetizm qonunlarini tushunmay turib, rivojlanish taraqqiyotini ko'z oldimizga keltirishimiz qiyin. Matematik bazasiz texnika sohasida tajriba almashish mumkin emas. Shuningdek, biz yashab turgan davrda kimyo fanining va kimyoviy bilimlarning alohida ahamiyatga ega ekanligi hech kimga sir emas. Inson faoliyatining deyarli barcha sferalarini kimyolashtirish ilmiy-texnika taraqqiyoti rivojlanishining obyektiv qonunidir.

Fan-texnikaning hozirgi taraqqiyotida malakali kimyogar mutaxassislar kimyoning boshqa sohalari bilan bir qatorda fizikaviy kimyoni ham chuqur bilishlari talab etiladi. 1750-yilda Fizikaviy kimyo fani atom, molekula, moddalardagi hodisalar, kimyoviy o'zgarishlar va tuzilishlarni fizika usullarida o'rganib, fizika qonun-qoidalari asosida yechib beradigan fan sifatida vujudga keldi.

Ma'lumki, moddiy olamning harakat qonunlarini, jumladan, kimyoviy jarayonlarni, asosan, ikki usul bilan kuzatish-tajriba va fikrlash yo'li bilan o'rganish mumkin.

Kuzatish-tajriba usuli asosiy usul bo'lsa ham, uning vositasida turli kimyoviy jarayonlarni, ulardagi umumiylik, farqni va umumlashgan qonuniyatlarni bilib bo'lmaydi.

XVIII asrning o'rtalarida buyuk rus olimi M. V. Lomonosov tabiat sirlarini, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarni o'rganishda kuzatish tajriba usuli bilan bir qatorda fikrlash usulini ham tavsiya etdi va yuqorida bayon etilgan vazifalarni hal etuvchi «Nazariy

kimyo» fanining yaratilishi kerakligini, ya'ni kimyoviy jarayonlarni o'rganishda fizika qonunlari va usullariga asoslanish lozimligini maslahat berdi va bu yangi fanni «Fizikaviy kimyo» nomi bilan atadi.

Fizikaviy kimyoning nomi va uning vazifasi birinchi marta M. V. Lomonosov tomonidan 1755-yilda uning «Haqiqiy fizikaviy kimyo» kitobida berildi. Fizikaviy kimyo murakkab moddalarda sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarning sababini fizika qonunlari va tajribalari asosida tushuntiruvchi fandir. Shunday qilib, fizikaviy kimyo kimyoviy jarayonlarning umumlashgan qonunlari va ular orasidagi bog'lanishlarni aniqlaydigan fandir. Fizikaviy kimyo fani bu vazifalarni yechishda, asosan, termodinamika, molekular kinetik nazariya va kvant mexanika usulidan foydalanadi.

Termodinamika usuli termodinamikaning uch qonuniga asoslangan bo'lib, unda uzoq vaqt davomida to'plangan tajriba va kuzatish natijalari umumlashtirilgandir. Bu usulda termodinamikaning uch postulatidan foydalanib, aniq natijalar olinadi. Termodinamika usulida sistemadagi moddalar molekulalarining tuzilishini bilish shart emas. Ya'ni, bu usul vositasida jaryonning mohiyati oydinlashmaydi. Bu usulning yana bir xususiyati shundaki, unda sistemaning umumiy xossalari bilan ish ko'riladi.

Molekular kinetik yoki statistik usulda sistemani tashkil etuvchilarning xossalari tekshirilib jamlanadi. Bu usuldan foydalanish uchun, asosan, sistemaning tuzilishini bilish kerak. Biroq, bu usulda ko'pincha taxmin qilishga va soddalashtirishga yo'l qo'yiladi. Ushbu natijalarning bir oz noaniq chiqishiga sabab bo'ladi. Bu usulda jarayonning mohiyati oydinlashadi. Termodinamika va molekular kinetik usullar bir-birini to'ldiruvchi usullardir.

Kvant mexanika usuli, asosan, moddalarning tuzilishini o'rganishda qo'llaniladi. Fizikaviy kimyo sof nazariy fan bo'lib, unda faqat sof nazariy usullardan foydalaniladi, deyish noto'g'ridir. Chunki, fizikaviy kimyo fani kimyo fanining boshqa bo'limlari kabi tajribalarga tayanadi.

Fizikaviy kimyo mustaqil fan sifatida birinchi marta 1865-yil-

da Xarkov universtitetida N. N. Beketov tomonidan o'qitila boshlangan. Lekin uning ayrim qonunlari ancha ilgariroq kashf etilgan. Fizikaviy kimyo aniq fan bo'lib, nazariy qarashlarning eksperemental usullari fizikaning mantiq va matematik qonun va qonuniyatlaridan keng foydalanadi. Bu esa jarayonlarning qanday borishini va sodir bo'ladigan o'zgarishlarni oldindan aytib berish imkoniyatini beradi.

XX asrda fizikaviy kimyo fani juda katta sur'at bilan rivojlandi. Bunga sabab uning kimyo fani sanoatining asosiy talablariga to'la javob beradigan yo'nalishidir.

Ma'lumki, kimyo fanining anorganik kimyo bo'limi noorganik moddalarning organik kimyo bo'limi organik moddalarning olinish yo'llari va xossalarini analitik kimyo eritmalarning sifat miqdoriy tarkibini tekshiradi. Fizikaviy kimyo fani esa kimyoviy jarayonlarni har tomonlama va kimyoviy jarayon bilan yondosh boradigan fizikaviy jarayonlar bilan kompleks ravishda tekshiradi va o'rganadi.

Kimyoviy jarayonlarda qanday moddalar ishtirok etishidan qat'i nazar, fizikaviy kimyo qonunlari o'z kuchini saqlaydi. Kimyoviy jarayonlarning borish yoki bormasligi to'liq yoki noto'liq borishi uning bilan yondosh boradigan fizik hodisalar bilan bog'liqligini, borish tezligini, mexanizmini va hokazolarni o'rganadi. Ba'zan kimyoviy jarayon sistema aregat holatining o'zgarishi va fazalar bo'yicha taqsimlanishi bilan sodir bo'ladi. Fizikaviy kimyo reaksiyaning tezligiga turli omillarning ta'siri, reaksiyaning yo'nalishini tezlatish, xalal beruvchi yo'nalishini sekinlatish yo'llarini ko'rsatib beradi.

Bu sohadagi tekshirishlar reaksiyaning borish mexanizmini oydinlashtirib beradi. Bu sohadagi tekshirishlar reaksiyaning borish mexanizmini oydinlashtiradi. Moddalarning tuzilishini o'rganib moddalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati va bu qobiliyatlar yondosh holda ta'sir etuvchi kuchlarga ham bog'liq ekanligini tushuntiradi. Demak, fizikaviy kimyo reaksiyalarning nazariy va amaliy mohiyatini ochib beradi.

O'zbekiston FA akademigi, O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi, kimyo fanlari doktori, professor. 1937-yilda O'rta Osiyo Davlat universiteti (hozirgi O'zMU) ni muvaffaqiyatli tugatgan. 1937–1941-yillarda Rossiyadagi L. Ya. Karpov nomidagi fizik-kimyo institutida ishlagan.

K. S. Axmedov 1953-yildan Toshkent Davlat universitetida tashkil etilgan kolloid kimyo kafedrasida mudir bo'lgan. K. S. Axmedovning ilmiy ishlari tabiiy yuqori dispersli sistemalar va ularning kolloid-kimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan. Tabiiy yuqori dispersli sistemalarning elektrokinetik xossalarini o'rganish asosida O'zbekistondagi tuproq va grafitlarni boyitishning elektroforetik usulini taklif etdi. K. S. Axmedov paxta shulxasi va gidrolizatorlarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rgandi, lignin va g'o'zapoyani kislota bilan ishlash natijasida faol bo'lgan yirik teshikli adsorbent olindi, uning fizik-kimyoviy xossalari va adsorbsion qobiliyati atroflicha tekshirildi. Olim o'z xodimlari bilan birgalikda xalq xo'jaligi uchun ahamiyatga ega bo'lgan suvda eruvchi polimer preparatlarini olish ustida ishladi.

K. S. Axmedov rahbarlik qilayotgan laboratoriyada sintetik yuqori molekulali birikmalar asosida «K» seriyasidagi preparatlar sintez qilindi, bu preparatlarning tuproq strukturasini yaxshilashi aniqlandi hamda ma'lum bo'lgan «Krilium» amerika preparatlaridan barcha xossalari bilan ustun turishi tajribada isbotlandi. K. S. Axmedov rahbarligida olib borilgan ishlarning ikkinchi yo'nalishi sintetik polimerlarni va konsentrlangan eritmalarning struktura mexanik, fizik-kimyoviy hamda termokimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan. Sintetik va ba'zi bir tabiiy poli - merlarning erish va bo'kish jarayonlarini ham kuzatgan. Bu ishlarni bajarish jarayonida K. S. Axmedov yangi tahlil usullari, bo'kish va erishni yuqori haroratda tez uchuvchan eritmalardagi polimerlar - ning yopishqoqligini o'lchovchi asboblarni yaratdi. Bu asboblar esa turli laboratoriyalardan keng o'rin egalladi. K. S. Axmedov rahbarlik qilgan laboratoriyalarda xalq xo'jaligining ko'pgina tarmoqlari uchun zarur bo'lgan anion, kation va polimer sirt faol moddalar

sintezi hamda xossalari o'rganildi. Uning rahbarligida 21 nafar fan nomzodi va fan doktorlari yetishib chiqdi. U fanni rivojlantirishdagi va malakali kadrlar tayyorlashdagi xizmatlari uchun «El-yurt hurmati» ordeni bilan mukofotlangan.

«Kadrlar tayyorlash milliy dasturi»da uzluksiz ta'lim kadrlar tayyorlash tizimining asosi va kadrlar tayyorlash milliy modelining tarkibiy qismlaridan biri, deb ta'kidlanadi Uzluksiz ta'lim tizimi o'quv-tarbiya jarayonining hamma bosqichlarini qamrab oladi hamda har tomonlama yetuk barkamol avlodni yetishtirish uchun shart-sharoitlar yaratadi. Ta'lim jarayoni murakkab hamda ko'p qirralidir. Bu jarayonning muvaffaqiyatli va samarali natijasi ta'lim jarayonining qonun qoidalari, ya'ni ta'limga qo'yilgan didaktik talablarga qay darajada amal qilishlariga bog'liq.

Ta'lim jarayonida muvaffaqiyatlarga faqat bilim berishda o'quvchi, talabaning o'ziga xos shaxsiy xasusiyatlarini hisobga olganda erishish mumkin. Shuning uchun o'qituvchilarda bolalar psixologiyasiga tegishli bilimlar yetarli bo'lishi lozim.

Dars jarayonida shu sinf o'quvchilariga tegishli umumiy xususiyatlarni va har qaysi o'quvchiga tegishli xususiyatlar ta'limning har bosqichida e'tiborga olinishi kerak. Bunga erishish uchun o'qituvchi o'quvchilarni kuzatishi va ularning ruhiy olamini o'rganishi lozim. Faqat shundagina o'quvchidagi kamchiliklarlarning kelib chiqishi sabablari aniqlanadi va ularning bartaraf qilish uchun izlanishlar olib boriladi.

O'quv yurtlarida beriladigan bilim ilmiy xarakterga ega bo'lishi, texnika va fanning so'nggi yutuq va kashfiyotlarini o'zida ifoda etishi lozim. Shunday ekan, o'quvchi ilm fandagi yangiliklardan xabardor bo'lishi lozim.

Fizikaviy kimyo predmeti ham boshqa fanlar qatori hozirgi barkamol avlodni tarbiyalab voyaga yetkazishga xizmat qiladi. Bu buyuk maqsadni amalga oshirish uchun fizikaviy kimyo kursini o'qitishda uning ta'limiy, tarbiyaviy va rivojlantiruvchi funksiyalari birligini ta'minlash zarur.

Fizikaviy kimyo kursini o'qitish jarayonida quyidagilarni amal-

ga oshirish asosiy vazifa bo'lib hisoblanadi. Fanning eng muhim tayanch bilimlarini (tushuncha qonun nazariyalar yoki fanning asosini) o'quvchilar tushungan holda o'zlashtirib olishlariga erishish. Ilmiy materialistik dunyoqarashini shakllantirish.



O'quvchilarda hozirgi jamiyat rivojiga ijobiy munosabatda bo'lish, mehnatsevarlik fanga qiziqish tabiatga ehtiyotkorona munosabatda bo'lishni va asrash kabi hislatlarni tarbiyalash. O'quv - chilarda tafakkurni rivojlantirish fanni mustaqil holda faol egallash kabilarni uyg'unlashtirish. Ta'lim jarayonida bilmaslikdan bilishga, sayoz bilishdan aniq va chuqur bilishga tomon yoki oddiydan murakkabga boriladi. Ushbu o'quv qo'llanmani yozishda ana shu yuqorida aytilgan fikrlar e'tiborga olingan.

Fizikaviy kimyo fani kimyoning boshqa barcha sohalari, shu - ningdek, pedagogika, psixologiya, matematika, fizika, informatika, falsafa, ekologiya, mikrobiologiya va boshqa ko'pgina fanlar bilan birgalikda faoliyat yuritib, mazkur fanlarning yutuqlariga tayanadi.

Savol va topshiriqlar

1. Fizikaviy kimyo fani haqida nimalarni bilasiz?

2. Fizikaviy kimyoning tekshirish obyektlarini tushuntirib bering.

3. Rustamov H. R ning fizikaviy kimyoning rivojlanishidagi xizmatlari haqida bilasizmi?

4.Fizikaviy kimyo qaysi fanlar bilan bog'liq holda o'rganilishini tushuntib bering.

5. H. U. Usmonov va uning fandagi xizmatlari haqida nimalarni bilasiz?

I BOB. TERMODINAMIKA ASOSLARI. GAZ HOLATI TENGLAMALARI. IDEAL GAZ TUSHUNCHASI VA UNING AHAMIYATI

Tabiatdagi barcha moddalar sharoitga qarab turli holatda – qattiq, suyuq, gaz va plazma holatida bo'ladi. Bu holatlar modaning agregat holati, uni tashkil etuvchi zarrachalar orasidagi masofaga va bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchining katta-kichikligiga qarab aniqlaniladi.

Moddaning agregat holatiga tashqi sharoit – bosim va harorat katta ta'sir ko'rsatadi. Bosim va harorat o'zgarganda moddalarni tashkil etuvchi zarrachalar orasidagi masofa o'zgarib, natijada modda asta-sekin bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatiga o'tishi mumkin. Masalan, temir 1535°*C* da suyuq holatga o'tadi. Qay-nash haroratidan yuqori haroratga qadar qizdirilganda esa bug'ga aylanadi, ya'ni gaz holatiga o'tadi. Gaz holatidagi havoni kompressorlarda yuqori bosimda, past haroratgacha sovutish yo'li bilan suyuq holatga o'tkazish mumkin. Kimyo sanoatida ana shu yo'l bilan havodan azot va kislorod ajratib olinadi.

Suv normal atmosfera bosimida 0°*C* ga qadar qattiq holatda (muz), 0°*C* bilan 100°*C* orasida suyuq holatda va 100°*C* dan yuqori haroratda gaz holatida bo'ladi.

Ba'zi moddalar tashqi sharoit qancha o'zgartirilganda ham holatini o'zgartirmaydi. Masalan, kalsiy karbonat, asosan, qattiq holatda bo'lib, suyuq holatga ham, gaz holatiga ham o'tkazib bo'lmaydi. Chunki u qizdirilganda suyuqlanmasdan va bug'lanmasdan to'g'ridan to'g'ri kalsiy oksid bilan uglerod (IV) oksidga (CO_2) ajraladi. Moddalarning agregat holati o'zgarganda xossalari ham qisman o'zgaradi. Shuning uchun moddaning qanday sharoitda qaysi agregat holatda bo'lishini bilish katta ahamiyatga ega.

Moddaning agregat holati zarrachalarining harakatlanish xarak-

teri bilan farq qiladi. Zarrachalarning eng tartibsiz harakati plazma holatidagi moddalarda bo'ladi. Plazma juda yuqori haroratlarda hosil bo'ladi. Bunda modda molekula yoki atomlarning ionlari va elektronlar aralashmasiga aylanadi. Plazmaning o'ziga xos xususiyati shundan iboratki, u umuman elektroneytraldir (musbat zaryadlari soni manfiy zaryadlar soniga teng). Plazmani ko'pincha zaryadlarning ichki taqsimlanishi jihatidan bir jinsli neytral deb bo'lmaydi. Shuning uchun unda zaryadlarning tebranma harakati vujudga kelib natijada plazma elektromagnit tebranishlar manbayiga aylanadi. Yuqori haroratga ega ko'p kosmik jismlarda modda plazma holatida bo'ladi, plazma termoyadro jarayonlarini o'rganish paytida laboratoriya qurilmalarida ham hosil qilinadi.

I.1. Moddaning gaz holati

Gazlarni past bosim sharoitida *bir jinsli sistemalar* deb qarash mumkin. Gaz holatida moddaning zarrachalari (atomlar, molekulalar) orasidagi masofa ancha katta bo'ladi. Shu sababli ayrim zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari juda kam bo'lib, gaz holatidagi moddani istalgancha siyraklashtirishi yoki aksincha, suyuq yoki qattiq holatga o'tgunga qadar siqish mumkin.

Modda gaz holatida ikki, uch va undan ko'p zarrachlardan tarkib topgan komplekslar hosil qilishi mumkin. Gaz modda suyuq holatga o'tkazilganda uning hajmi minglab marta kamayadi. Bunda gaz molekulalarining hajmi o'zgarmaydi. Balki ular orasidagi masofa qisqaradi, xolos.

Gazlarda molekulalar orasidagi masofa katta va molekulalarning hajmi juda kichik bo'lganligi sababli gazlarga oid qonunlarni kel - tirib chiqarishda gaz molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini va molekulalari hajmini hisobga olmasa ham bo'ladigan gazlar ***ideal gazlar*** deb ataladi. Asosiy gaz qonunlari ana shunday ideal gazlar uchun keltirib chiqarilgan. Gazning holati, asosan, T, p, V bilan xarakterlanadi. Boyl–Mariott qonuni o'zgarmas haroratda o'z garmas gaz massasining hajmi va bosimi orasidagi bog'lanishni

ifodalaydi: *o'zgarmas haroratda (T = const) ma'lum miqdor gazning hajmi uning bosimiga teskari proporsional bo'ladi.* Agar p va V bilan gazning dastlabki bosim va hajmi p_1 va V_1 bilan gazning oxirgi bosim va hajmi ishoralansa. Boyl–Mariott qonuni quyudagicha ifodalanadi: *o'zgarmas haroratda (T = const) ma'lum gaz massasining hajmi uning bosimiga teskari proporsional bo'ladi:*

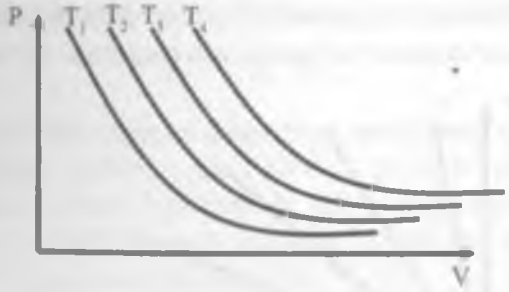
$$p \cdot V = const;$$

$$p \cdot V = p_1 \cdot V_1;$$

$$\frac{p}{p_1} = \frac{V_1}{V},$$

bunda. p – gazning bosimi; V – hajmi. Bu qonunni 1662-yil Boyl–Mariott ta'riflagan.

Fizikaviy kimyodan qonun-qoidalarni ifodalashning grafik usullaridan keng foydalaniladi. Bosimning hajmga bog'liqligini diagrammada tasvirlasak (masalan. ideal gaz uchun)) u holda ezoterma chiziqlari hosil bo'ladi (1-rasm).



1-rasm. **Ideal gazning izotermalari.**

Rasmdagi izotrmalar turli haroratdagi bir xil miqdor gazga taalluqlidir.Gazlarga doir Gey-Lyussak qonuniga muvofiq. o'zgarmas bosimda ma'lum miqdordagi gazning hajmi uning absolut haroratiga to'g'ri proporsional bo'ladi. ya'ni:

$$\frac{V}{T} = const,$$

bunda T = t+273,15° absolut harorat yoki

$$V = V_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{273,15^\circ}\right)$$

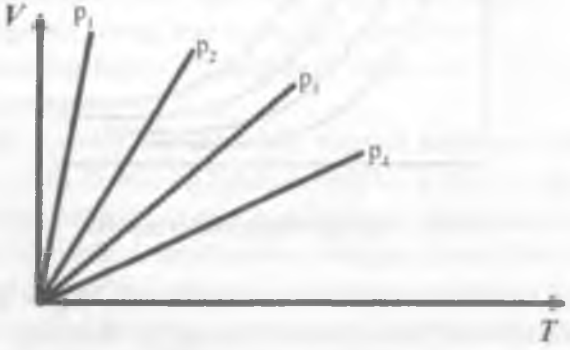
Bosim uchun

$$p = p_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{273,15^\circ}\right)$$

Agar hajm o'zgarmas bo'lsa, o'zgarmas miqdordgi gazning bosimi absolut haroratga to'g'ri proporsional ravishda o'zgaradi:

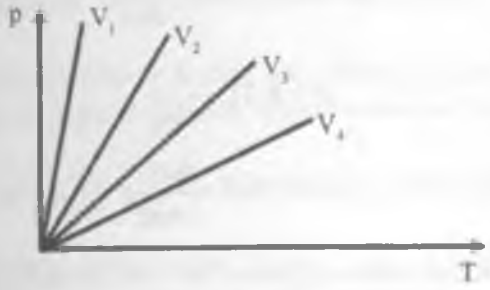
$$\frac{p}{T} = const.$$

Gey-Lyussak qonunini grafik tarzda quyidagicha ifodalash mumkin. Bosim o'zgarmas bo'lganda ideal gaz izobaralari (2-rasm), hajm o'zgarmas bo'lganda esa izoxoralar (3-rasm) deyiladi.



2-rasm. **Ideal gazning izobaralari.**

Gazlarning holati bosim, hajm va haroratga bog'liq bo'lgani sababli bu 3 kattalikni ifodalovchi tenglama gazning holat tenglamasi deyiladi. Bu tenglamni keltirib chiqarish va tushunish uchun Avogadro qonunini ham bilish kerak. Avogadro qonuniga ko'ra bir xil harorat va bir xil bosimdagi turli gazlarni teng hajmlardagi molekulalar soni o'zaro teng bo'ladi.



3-rasm. **Ideal gazning izoxoralari.**

Ideal gazning holat tenglamasi Boyl–Mariot va Gey-Lyussak qonunlarini birlashtirib, Avogadro qonunini hisobga olish yo'li bilan keltirib chiqarilgan. U quyidagicha ifodalaniladi:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T.$$

Bu tenglama ***Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi*** ham deyiladi. Bunda n gazning mollar sonini bildiradi. *R* esa bir mol gazga tegishli o'zgarmas koeffitsiyent bo'lib. uning qiymati gazning turiga va uning mavjud bo'lish shart-sharoitiga bog'liq emas. U koeffitsiyent Universal gaz doimiysi deyiladi:

$$R = \frac{p \cdot V}{T}$$

va bosim hamda hajm qanday birliklarda o'lchanishiga qarab quyidagi qiymatlarga ega bo'ladi:

TEXNOLOGIYA
45432

$$R = 0,08205 \frac{l \cdot atm}{mol}$$

$$62400 \frac{ml \cdot mm}{\cdot mol}$$

$$R = 8,313 \cdot 10^7 \frac{erg}{\cdot mol}$$

$$R = 8,31 \frac{J}{\cdot mol}$$

$$R = 1,987 \frac{kall}{\cdot mol}$$

Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi bir mol uchun ($n = 1$) quyidagi ko'rinishga ega:

$$p \cdot V = R \cdot T$$

bunda V – bir mol gazning hajmi.

Bu tenglamaga kiruvchi kattaliklardan ikkitasining qiymati ma'lum bo'lganida uchinchi kattalikni hisoblab topish mumkin. Ideal gazning holat tenglamasini keltirib chiqarishda molekulalar - ning hajmi va molekulalarning o'zaro ta'sir kuchlari hisobga olinmagan. Real gazlarga o'tilganda esa bularni e'tiborga olish kerak bo'ladi. Gaz va suyuqliklar nazariyasini rivojlantirishga katta hissa qo'shgan golland olimi Yan Diderik Van-Der-Vaals ideal gazning holat tenglamasiga ba'zi o'zgartirishlar kiritib, uni real gazlar uchun tatbiq etsa bo'ladigan holga keltirgan, shu sababli Van-der-Vaals tenglamasi deyiladi:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = R \cdot T$$

bunda a – berilgan gaz uchun o'zgarmas kattalik. $\frac{a}{V^2}$ – gaz molekulalarining ichki o'zaro tortishuv kuchi bo'lib, gazning ichki bosimi deyiladi.

b – molekulaning hajmiga bog'liq kattalik. lekin u molekula hajmiga teng emas b ning qiymati molekula hajmidan 4 marta katta bo'lishi aniqlangan. Gazning hajmi kichraygan sari $\frac{a}{V^2}$ kattalasha boradi. V kichrayganda V-b ning ham nisbiy qiymati kattalashadi. Aksincha hajmi katta bo'lganda, (past bosim va yuqori haroratlarda) $\frac{a}{V^2}$ nisbat kichik bo'ladi va V ning qiymati kattaligi sababli b ni hisobga olmasa ham bo'ladi. Katta hajm va kichik bosimlarda Van-der-Vaals tenglamasining bu ikki hadining ahamiyati qolmaganligi sababli yuqoridagi tenglama ideal gazning holat tenglamasiga aylanadi.

Gazlarning molekular kinetik nazariyasiga quyidagi prinsiplar asos qilib olingan:

1. Gaz zarrachalari to'xtovsiz betartib harakatda bo'ladi. Zarrachalar bir yo'nalishda harakatlanmaydi. Ularning hamma yo'nalishlarda harakatlanish ehtimolligi bir xil.

2. Zarrachalar harakatlanayotganda elastik sharlarqonuniga muvofiq bir-biriga va idish devorlariga uriladi, bu to'qnashuvlarda energiya almashinuvi sodir bo'lmaydi.

3. Zarrachalarning bir to'qnashuvdan ikkinchi to'qnashuvga o'tgan yo'li (erkin harakatlanish masofasi) zarrachaning o'lchamlaridan ancha katta bo'ladi. Shu sababli zarrachaning massasi m bo'lgan matematik nuqtalar sifatida qarash mumkin.

Kinetik nazariyaga ko'ra gaz bosimini zarrachalarning idish devorlariga urilishining yig'indisi deyish mumkin. Umuman olganda,

gaz molekulalari turlicha tezlik bilan harkatlandi, lekin har qaysi gaz uchun muayyan haroratda molekulalarning o'rtacha arifmetik tezligi o'zgarmas kattalikdir. O'rtacha arifmetik tezlik υ berilgan haroratdagi molekulalar tezliklari yig'indisini barcha molekulalar soniga bo'lish yo'li bilan topiladi:

$$\overline{\upsilon} = \frac{\upsilon_1 + \upsilon_2 + \upsilon_3 + \ldots + \upsilon_n}{n}.$$

Hisoblashlarda ko'pincha o'rtacha kvadrat tezlikdan foydalanishga to'g'ri keladi. O'rtacha kvadrat tezlik υ – molekulalar tezliklari kvadratining yig'indisini barcha molekulalar soniga bo'lib olingan natijani kvadrat ildizdan chiqarish yo'li bilan hisoblab topiladi:

$$\overline{\upsilon} = \sqrt{\frac{\upsilon_1^2 + \upsilon_2^2 + \upsilon_3^2 + \ldots + \upsilon_n^2}{n}}.$$

Gazdagi molekulalarning betartib harakatiga mexanik qonunlarni tatbiq etib, bosim bilan hajmni gaz molekulalari harakatining o'rtacha kvadrat tezligi bilan bog'laydigan asosiy tenglama olingan:

$$p \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \overline{\upsilon}^2.$$

Bunda N – gazdagi molekulalar massasi.

Bu tenglama 1 mol gaz uchun quyidagicha yoziladi:

$$p \cdot V = \frac{1}{3} N_0 \cdot m \cdot \overline{\upsilon}^2.$$

Bunda N_0 – Avogadro soni.

Bu tenglamadan foydalanib, ideal gazlarga oid barcha tenglamalarni keltirib chiqarish, molekulaning kinetik energiyasini, gaz molekulalarining o'rtacha harakatlanish tezligini va boshqa kattaliklarni hisoblab topish mumkin.

I.2. Gazlar aralashmasi

Tabiatda va texnikada ko'pincha gazlar aralashmasi bilan ish ko'rishga to'g'ri keladi. Masalan, o'simlik va hayvonlar havodan nafas oladi. Havo esa gazlar aralashmasidir. Tuproqdagi havo ham azot, kislorod, argon, uglerod (VI oksid) kabi gazlar aralashmasidan iborat.

Gazlar aralashmasida past va o'rtacha bosimlarda har qaysi gaz o'zining xossalarini saqlab qoladi. Gaz aralashmalari uchun parsial bosimlar qonuni (Dalton qonuni) katta ahamiyatga ega.

Gazlar aralashmasining umumiy bosimi uning tarkibiga kiruvchi gazlar parsial bosimlarining yig'indisiga teng. Aralashma tarkibiga kiruvchilar har qaysi gaz aralashma turgan hajmni egallaganda qancha bosimni ko'rsatsa, shu bosim ana shu gazning *parsial bosimi* deyiladi.

Bu qonun quyidagicha ifodalaniladi:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + ... + p_k \quad .$$

bu ifodaga gazning holat tenglamasini tatbiq etsa bo'ladi:

$$p = R \cdot T \cdot \left(n_1 + n_2 + n_3 + ... + n_k \right).$$

Gazlar aralashmasining tarkibini bilgan holda, bu qonundan foydalanib gazlar aralashmasining umumiy bosimini topish mumkin.

I.3. Moddaning qattiq holati

Moddaning qattiq holati agregat holatlarining biri bo'lib, u atomlarning (molekulalar, ionlarning) geometrik jihatdan batartib

joylashganligi bilan ajralib turadi. Qattiq holatda modda zarrachalari orasidagi masofa shu zarrachalarning o'lchamlariga deyarli teng bo'ladi.

Shu sababli zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari katta bo'lgani uchun, qattiq holatdagi moddalar muayyan shakl va hajmga ega bo'ladi. Qattiq moddalar ichki tuzilishiga, ya'ni zarrachalarning bir-biriga nisbatan qanday tartibda joylashganligiga qarab, kristall, amorf moddalarga bo'linadi.

Bir moddaning o'zi ham kristall, ham amorf holatda bo'lishi mumkin (masalan, kristall holdagi kvars bilan amorf holdagi qumtuproq), lekin kristall holat doimo amorf holatga qaraganda barqaror bo'ladi.

Moddaning amorf holati shakli, optik, mexanik, elektr va boshqa fizikaviy xossalarining anizotropiyasi (ya'ni yo'nalishga bog'liq bo'lmasligi) va suyuqlanish haroratining qat'iy muayyan bo'lmasligi bilan xarakterlanadi.

Tabiatda amorf holatdagi moddalar kristall moddalarga qaraganda kamroq uchraydi. Tabiiy va sun'iy smolalar doimo amorf holatda bo'ladi. Amorf jismlarning eng tipik vakili odatdagi silikat shishadir, shu sababli amorf holat *shishasimon holat* ham deyiladi.

Amorf moddalar tuzilishi jihatidan suyuqliklarga o'xshaydi va ulardan zarrachalarining harakatchanligi juda kamligi bilan farq qiladi. Shu sababli amorf moddalar o'ta sovutilgan suyuqliklarga o'xshatiladi.

Kristall holatining asosiy tashqi belgilari moddaning aniq muayyan haroratda suyuq holatga o'tishi va tashqi muayyan geometrik shaklga ega bo'lishidir. Undan tashqari, kristallning xossalari (masalan issiq o'tkazuvchanligi) hamma yo'nalishda ham bir xil bo'lavermaydi.

Kristall moddalarda zarrachalar ma'lum tartib bilan joylashgan bo'ladi va fazoviy kristall panjarani hosil qiladi. Fazoviy kristall panjaraning ko'p marta takrorlanib, jismning butun hajmini hosil qiladigan qismi ***elementar yacheyka*** deyiladi.

Kristall panjaralar zarrachalarning fazoda joylashish xarakteri

va zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir turiga qarab molekular, atomli, ionli va metall kristall panjaralarga bo'linadi.

Bu panjaralarning har biriga kristallik qattiq jismlarning ma'lum tipi muvofiq keladi.

Molekular kristall panjarali moddalarning kristall panjaralari tugunlarida neytral molekulalar bo'ladi. Agar molekulalar qutblangan bo'lsa, ular bir-biriga qarama-qarshi zaryadlangan qutblar bilan yondashib turadi. Molekulalar qutblanmagan bo'lganida ham ular muayyan tartibda joylashgan bo'ladi.

Molekulalarning bunday joylashuvini qutichaga to'ldirib qo'yilgan stol tennisi sharchalarining joylashuviga o'xshatish mumkin. Bunday kristall panjarada molekulalar o'zaro Van-der-Vaals kuchlari tufayligina tortishib turadi.

Shu sababli molekular panjara ancha bo'sh va unda molekulalar o'z xossalarini saqlab qolgan bo'ladi.

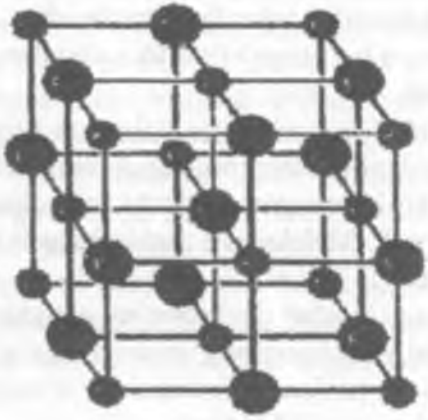
Azot, vodorod, kislorod kabi gazlar past haroratda qattiq holatga o'tganida molekular kristall panjara hosil qiladi. Oson suyuqlanadigan ko'pchilik organik moddalar kristallari ham molekular panjarali bo'ladi.

Kristall panjaraning ikkinchi tipi ionli kristall panjaradir. Ionli kristall panjara ionlardan tarkib topgan bo'ladi. Masalan, natriy xlorid (osh tuzi, NaCl) kristall panjarasini olib ko'raylik. Unda har qaysi natriy ioni (Na^+) oltita xlor ioni (Cl^-) bilan, har bir xlor ioni (Cl^-) esa oltita natriy ioni (Na^+) bilan qurshab olingan.

Natriy ioni musbat, xlor ioni esa manfiy zaryadli bo'lgani uchun, bu zaryadlangan zarrachalar o'zaro elektrostatik kuchlar bilan tortishib turadi.

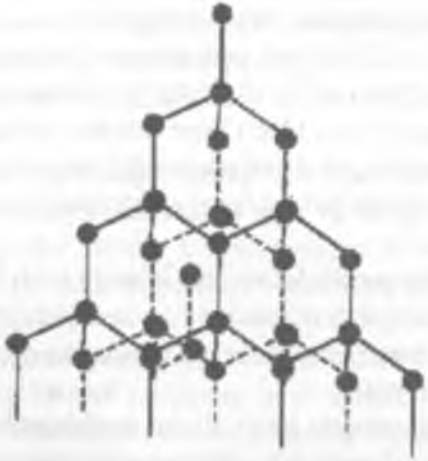
Demak, bunday moddalar molekulalarida ionli bog'lanish mavjud bo'ladi. Ion panjarali moddalarning suyuqlanish harorati yuqori bo'ladi. Deyarli barcha tuzlar, ba'zi oksidlar va asoslarning kristall panjaralari ionli bo'ladi.

Atomli kristall panjara hosil qilgan moddalarda panjara o'zaro puxta kovalent bog'lanish bilan bog'langan elektroneytral atomlardan tarkib topgan bo'ladi.



4-rasm. **NaCl ning kristall panjarasi.**

Masalan, olmosning kristall panjarasi atomli panjaradir. Unda har qaysi uglerod atomi boshqa to'rtta uglerod atomi bilan bog'langan. Kovalent bog'lanish ancha puxta bo'lganligi sababli bunday kristallar juda qattiq, suyuqlanish harorati yuqori bo'ladi.



5-rasm. **Olmosning kristall panjarasi.**

Metall kristall panjarada musbat ionlar tebranib turadi: musbat ionlar orasida erkin elektronlar barcha yo'nalishlarda harakatda bo'ladi. Bu elektronlar panjara ichida bir iondan ikkinchisiga bemalol o'tib yurganligi sababli ***erkin elektronlar*** deyiladi.

Metallarning elektr, issiqlik o'tkazuvchanligi magnit xossalari va metallar uchun xos bo'lgan boshqa xususiyatlari ana shu erkin elektronlar tufaylidir.

Elektronlar bir atomdan ikkinchi atomga o'tib yurib, go'yo ularni o'zaro bog'laydi, bunday bog'lanish ham anchagina puxta bo'lganligi sababli har qanday deformatsiyaga bardosh beradi. Shuning uchun metallarning bolg'alash, yupqa list qilib yoyish, ingichka sim tarzida cho'zish mumkin, bunda uning ichki tuzilishi o'zgarmaydi.

Kristallning har bir zarrachasini (molekula, atom yoki ionni) qurshab turadigan va u bilan o'zaro ta'sirlashadigan zarrachalar soni shu kristall panjaraning ***koordinatsion soni*** deyiladi.

Koordinatsion son, odatda, 3, 4, 6 va 8 ga teng bo'ladi. Kristall panjarani hosil qiluvchi ionlarning o'lchamlari bir-biridan qancha kam farq qilsa, panjaraning koordinatsion soni shuncha katta bo'ladi. Masalan, metallarda 12 gacha yetishi mumkin.

Kristall panjaraning puxtaligi va barqarorligi uni hosil qiluvchi ionlar, atomlar yoki molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlariga bog'liq bo'ladi. Zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari muayyan miqdor energiya bilan xarakterlanadi, bu energiya ***kristall panjaraning energiyasi*** deyiladi.

Panjara energiyasi qancha katta bo'lsa, kristall panjara shuncha puxta bo'ladi.

Tuproq tarkibida qattiq kristall moddalar gilsimon minerallar ko'p bo'ladi. Gilsimon minerallarning soni juda ko'p, lekin tuproqda eng ko'p uchraydigan va uning unumdorligiga ta'sir etadigan minerallar, asosan, uch guruhga bo'linadi:

– kaolinit;
– montmorillonit;
– gidrosluda.

Gilsimon minerallar bir-biridan tuzilishi bilan farq qiladi. Turli gilsimon minerallar kristall panjarasi bir xil element struktura birliklaridan tuzilgan. Bu birlikmalar kremniy-kislorodli tetraedr shuningdek, aluminiy-kislorodli oktaedr va vodorod atomlaridan tashkil topgan bo'ladi. Bundan tashqari, gilsimon minerallar tarkibiga temir, kaliy, magniy, marganes va boshqa elemnetlar ham kirishi mumkin. Gilsimon minerallar, asosan, qatlamli strukturaga ega bo'ladi.

I.4. Moddaning suyuq holati

Moddaning suyuq holati istalgan bosim va haroratda muayyan hajmni egallashi bilan gaz holatidan farq qiladi, ya'ni bosim va harorat o'zgarganda suyuqlikning hajmi deyarli o'zgarmaydi. Moddalar suyuq holatda oquvchan bo'ladi va qanday idishga solinsa shu idishning shaklini oladi.

Ularning molekulalari fazoda ma'lum tartibda joylashishga harakat qiladi. Demak, suyuqliklar xossalariga ko'ra qattiq jismlar bilan gazlar o'rtasida oraliq holatini egallaydi. Suyuqliklarning ichki tuzilishi gazlar va kristallarning ichki tuzilishiga qaraganda ancha murakkab. Suyuqliklarda molekulalar orasidagi masofa shu qadar kichikki, suyuqlikning xossalari ko'p holatda molekulalarning hajmiga va ular orasidagi o'zaro tortishuv kuchiga bog'liq.

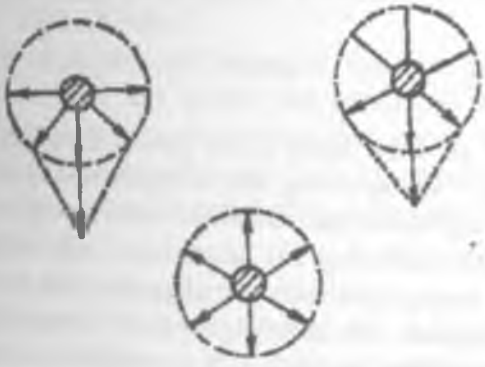
Qutblangan suyuqliklarning xossalari yuqorida aytilganlardan tashqari, turli molekulalarning ayrim qismlari orasidagi o'zaro ta'sirga ham bog'liq.

Qutblangan molekulalar bir-biriga turli ishorali qutblari bilan yaqinlashganda o'zaro tortilib ikki va undan ortiq molekulalardan iborat komplekslar hosil qiladi. Bunday kompleks- larning hosil bo'lish hodisasi ***assotsilanish*** deyiladi.

Assotsilangan suyuqliklar jumlasiga suv, spirtlar, atseton, suyuq ammiak va boshqalar kiradi. Assotsialanganda bog'lanish issiqligi ko'payadi, suyuqlikning uchuvchanligi kamaydi. Harorat ko'tarilishi bilan suyuqliklarning assotsilanish darajasi kamayadi.

I.5. Sirt tarangligi va uni aniqlash usullari

Suyuqlik molekulalari orasida o'zaro tortishuv kuchlari ta'sir etib turadi. Suyuqlik ichidagi molekula hamma tomondan boshqa molekulalar bilan qurshab olinganligi sababli unga ta'sir etadigan tortishuv kuchlari o'zaro muvozanatlashgan bo'ladi. Suyuqlik sirtidagi molekulalarga esa faqat pastki va yon tomondan tortishuv kuchlari ta'sir qiladi. Suyuqlikka tashqaridan ta'sir etuvchi kuchlar esa, tortishuv kuchlariga nisbatan juda kichik bo'lgandek bo'ladi. Shu sababli har qanday suyuqlik o'z sirtini kichraytirishga intiladi. Ya'ni suyuqlik sirti qancha kichik bo'lsa, uning holati shuncha barqaror bo'ladi. Suyuqlik tomchisining shar shaklida bo'lishiga sabab ana shudir. Chunki sharning sirti berilgan hajmda eng kichik bo'ladi. Suyuqlik sirtini oshirish uchun tashqaridan ish sarflash ya'ni uning sirt taranglik kuchini yengish kerak.



6-rasm **Suyuqlik sirtidagi va uning ichidagi molekulalarning qo'shni molekulalar bilan o'zaro ta'sirlanish sxemasi.**

Suyuqlik sirtini 1 sm^2 ga oshirish uchun sarflash lozim bo'lgan ish sirt taranglik koeffitsiyenti yoki ***to'g'ridan to'g'ri sirt tarangligi*** deyiladi.

Sirt taranglik grekcha σ (sigma) harfi bilan bilan belgilanadi. $\frac{N \cdot m}{m^2}$ yoki $\frac{N}{m}$ yoki $\frac{J}{m^2}$ larda o'lchanadi, bu kattaliklar bir-biriga teng:

$$1\ \frac{N \cdot m}{m^2} = 1\ \frac{N}{m}.$$

Chunki,

$$1\ J = 1\ N \cdot m$$

Suyuqliklarning sirt tarangligi uning tabiatiga va haroratga bog'liq bo'ladi:

$$\sigma = \frac{A}{S}.$$

$$A = \sigma \cdot S,$$

bunda A – 1 m^2 sirtni hosil qilish uchun zarur bo'lgan energiya miqdori, σ – suyuqlikning sirt taranglik koeffitsiyenti. S – sirt kattaligi. Suyuqlikda erigan moddalar ham uning sirt tarangligini o'zgartiradi. Suyuqlikning sirt tarangligini oshiradigan moddalar sirt faol. sirt tarangligini kamaytiradiganlari esa sirt nofaol moddalar, shu- ningdek, sirt tarangligiga ta'sir etmaydigan moddalar ***sirt befarq moddalar*** deyiladi. Sirt taranglikni aniqlashning ko'p qo'llaniladigan usullari ka- pillar ko'tarilish va ***stalogmometriya*** (tomchilarni sanash) usulidir. Suyuqlikning kapillar ichida ko'tarilish usuli ho'llaydigan suyuqliklarning sirt tarangligi tufayli kapillarlarda ko'tarilishiga asoslangan.

Kapillar suyuqlikka botirilganda suyuqlik kapillar devorlarini ho'llab sirt taranglik kuchi tufayli yuqoriga ko'tariladi.

Suyuqlikning kapillar nayda ko'tarilish balandligi h, nayning radius r va suyuqlik zichligi d bo'lsa. uning sirt tarangligi ushbu

formuladan topiladi:

$$\sigma = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot d \cdot g$$

bunda g – og'irlik kuchi tezlanishi.

Kapillarning radiusi qancha kichik bo'lsa, suyuqlik shuncha baland ko'tariladi. Qishda tuproq ezilib, zichlashganligi sababli radiusi kichik kapillarlar ko'payib ketadi va qishi bilan tuproqda to'plangan suv bahorda shu kapillarlar orqali tez ko'tarilib bug'lanib ketadi. Tuproqda namlikni saqlab qolish uchun yer erta bahorda boronalanadi. Bunda kapillarlar buzilib, suvning bug'lanishi kamayadi. Natijada tuproqda namlik ko'p saqlanib qoladi va ekinlardan yaxshi hosil olinadi.

Stalogmometriya (tomchilarni sanash) usuli. Kapillarlar uchidan oqib tushayotgan suyuqlik tomchisi sirt tarfnglik kuchi ta'sirida shar shaklini oladi.

Tomchining massasi sirt taranglik kuchini yenggandagina, tomchi uzilib tushadi. Bu usulda sirt tarnglikni aniqlash uchun muayyan hajmdagi stalogmometrdan avval suv so'ngra, tekshiralayotgan suyuqlik tomchilatib tushiriladi. Suv tomchilari soni (n_0) yozib olinadi. Sirt taranglik ushbu formulaga ko'ra hisoblaniladi:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot n_0 \cdot d}{n \cdot d_0}.$$

Bu formuladagi suvning zichligi (d_0), tekshiralayotgan suyuqlik zichligi (d) va toza suvning sirt tarangligi (σ_0) tajriba haroratida jadvaldan olinadi.

I.6. Suyuqliklarning qovushqoqligi

Suyuqlik qatlamlari harakatlanganda katta ichki ishqalanish vujudga keladi. Bunday ichki ishqalanish molekulalar orasidagi o'zaro

tortishuv kuchlariga bog'liq bo'ladi va *suyuqlikning qovushqoqligi* deyiladi.

Suyuqliklarning qovushqoqligi haroratga qarab o'zgaradi, harorat pasayganda qovushqoqlik juda ortib ketadi.

1-jadval

Suvning qovushqoqligi

T/r	Harorat, °C	Qovushqoqlik, sekund	Harorat, °C	Qovushqoqlik, sekund
1	0	0,00178	40	0,00066
2	15	0,00113	60	0,00048
3	20	0,00100	80	0,00035
4	25	0,0089	100	0,00029

Qovushqoqlik puazlarda ($1\ puaz = 1\ \frac{g}{sm \cdot sek}$) yoki santipuaz va mikropuazlarda o'lchanadi. Qovushqoqlik (h) bilan suyuqlikning solishtirma hajmi orasidagi bog'lanish A. I. Bachinskiy formulasi bilan ifodalaniladi:

$$\eta = \frac{C}{V - \omega},$$

bunda V – suyuqlikning solishtirma hajmi.



7-rasm. **Viskozimetr.**

C va ω haroratga ham, bosimga ham bog'liq bo'lmagan o'zgarmas kattaliklar. Fizik ma'nosi jihatidan ω Van-der-Vaals tenglamasidagi o'zgarmas kattalik ω ga o'xshaydi. Demak, V-ω suyuqlikning «Erkin hajmi» ni bildiradi. Harorat ko'tarilganda molekulalar orasidagi masofa kattalashib, suyuqlikning hajmi ortadi. Bunda yuqoridagi formulaga ko'ra, qovushqoqlik kamayadi. Qovushqoqlik viskozimetr yordamida o'lchanadi.

Qovushqoqlikga teskari kattalik ($\frac{1}{\eta}$) oquvchanlik deyiladi. Qovushqoqlikni bilish tibbiyotda tirik organizmlarda sodir bo'ladigan ko'pgina muhim jarayonlarning qanday borishini aniqlashda, masalan, oqsil, uglevod, yog'lar hamda organizmning turli suyuqliklarini (qon, siydik, limfa, oshqozon shirasi) o'rganishda qovushqoqlikni aniqlash muhim ahamiyatga ega.

I.7.Suyuqliklarning bug'lanishi va qaynashi

Suyuqlikda molekulalar doimo to'xtovsiz harakatda bo'ladi, lekin molekulalarning harakat tezligi bir-biridan farq qiladi. Suyuqlikning sirtqi qavatidagi molekulalar tezligi va demak, kinetik energiyasi katta bo'lganda molekulalararo tortishuv kuchlarini yengib, suyuqlik ustidagi fazoga ajralib chiqishi mumkin. Bunda suyuqlik bug'lanadi. Suyuqlikning bug'lanishi haroratga bog'liq. Past haroratlarda suyuqlik molekulalari orasidagi o'zaro tortishuv kuchlari molekulalarning o'rtacha kinetik enrgiyasidan ancha katta bo'ladi. Shu sababli juda kam molekulalargina suyuqlikdan ajaralib chiqa oladi.

Harorat ko'tarilishi bilan suyuqlik molekulalarining harakatlanish tezligi va demak, kinetik energiyasi ortib boradi. Va suyuqlikdan tobora ko'proq molekula ajralib chiqadi. Harorat ko'tarilishi bilan suyuqlik molekulalarining harakatlanish tezligi va kinetik energiyasi ortib, suyuqlikdan molekulalar ko'plab ajralib chiqa boshlaydi. Shu molekulalarning chiqib ketishi sababli suyuqlik soviydi. Suyuqlikning sirti qancha katta bo'lsa, undan shuncha ko'p molekulalar ajralib chiqadi, ya'ni bug'lanish tezlashadi. Suyuqlikning bug'lanishiga tashqi bosim ma'lum darajada qarshilik ko'rsatadi. Agar suyuqlik berk idishda turgan bo'lsa, suyuqlikdan chiqayotgan molekulalar bir-birga va idish devorlariga urilib, suyuqlik konden -satlanadi.

Dastlab, suyuqlik bug'langani sari bug'dagi molekulalar kon-

sentratsiyasi ortib boradi va natijada suyuqlikka qaytib tushadigan molekulalar soni ham ko'payadi. Ma'lum vaqtdan keyin suyuqlikdan chiqib ketayotgan molekulalar soni suyuqlikka qaytib tushayotgan molekulalar soniga tenglashadi, ya'ni muvozanatda bo'lgan bunday bug' to'yingan bug' u ko'rsatgan bug' bosimi esa suyuqlikning haroratiga bog'liq bo'ladi.

Har qanday moddaning o'zgarmas haroratdagi to'yingan bug' bosimi shu modda uchun xos o'zgarmas kattalikdir.

Suyuqlikning bug' bosimi tashqi bosimiga tenglashganda faqat suyuqlikning erkin sirtidan molekulalar ajralibgina qolmay balki uning butun hajmida bug' pufakchalari hosil bo'la boshlaydi va suyuqlikdan ajralib chiqadi. Bunday jarayon ***suyuqlikning qaynashi*** deyiladi.

Suyuqlik bug'langanda issiqlik yutiladi. 1 *g* suyuqlik muvozanat bug'langanida yutiladigan issiqlik solishtirma bug'lanish issiqligi. 1 *mol* suyuqlik bug'langandagisi esa ***molar bug'lanish issiqligi*** deyiladi.

Turli suyuqliklarning solishtirma bug'lanish issiqligi turlicha bo'ladi, shu sababli taqqoslash maqsadida ko'proq mol bug'lanish issiqligidan foydalaniladi. Turli suyuqliklardagi atmosfera bosimi qaynash haroratidagi molar bug'lanish issiqligi ($L_{qaynash}$) ularning absolut shkala bo'yicha olingan qaynash haroratiga ($T_{qaynash}$) to'g'ri mutanosib bo'ladi:

$$L_{qaynash} = K_{qaynash} \cdot T_{qaynash},$$

bunda $K_{qaynash}$ mutanosiblik koeffitsiyenti bo'lib, ko'pchilik suyuqliklar uchun taxminan 21–22. Agar bug'lanish issiqligi $\frac{kall}{g}$ hisobida olinsa, $K_{qaynash} = 21$ ga teng, agar $L_{qaynash}$ joullar bilan ifodalansa, $K_{qaynash} = 87{,}9$ ga teng bo'ladi:

$$\frac{L_{qaynash}}{T_{qaynash}} = 87{,}9.$$

I.8. Suv molekulasining tuzilishi

Suv o'simlik va hayvonlar organizmi hamda uning normal hayot kechirishi uchun juda muhim modda hisoblandi. Inson organizmida kishining yoshiga qarab 50–70% miqdorda suv bo'ladi. Ba'zi jonivorlarning 98% suvdan iborat.

Sabzavot va mevalar tarkibida 80% gacha suv bo'ladi. Suv oqsil kolloidlari tarkibiga kiradi va tirik hujayra hamda to'qimalarning tuzilishida bevosita ishtrok etadi. Shu sababli suvning xossalarini va ichki tuzilishi xususiyatlarini o'rganishning ahamiyati katta.

Ilgari suyuq holdagi suv oddiy H_2O molekulalar bilan bir qatorda qo'shaloq $(H_2O)_2$ o'lchamli $(H_2O)_n$ va undan murakkab zarrachalardan tarkib topgan assotsiatlardan iborat deb hisoblanar edi. Lekin, bu tajribada tasdiqlanmadi. Keyingi vaqtlarda rentgenostruktura analiz suyuq suvda molekulalar ma'lum darajada tartib bilan joylanganligini ko'rsatdi.

Odatdagi va yuqoridagi haroratlarda bunday tuzilish kvarsning strukturasiga o'xshab ketadi, 4°C dan past haroratda suvning zichligi kamayib, odatdagi muzning strukturasiga o'xshab qoladi.

Hozirgi paytda suyuq suvni o'zaro tetraedrik bog'langan molekulalar birlashmasi bilan qisman yoki batamom erkin bog'langan molekulalardan tarkib topgan deyish mumkin.

Bunday birlashgan molekulalar (ular o'zaro vodorod bog'lanish orqali birikkan), ayniqsa, suvning muz holatida ko'proq bo'ladi. Muzning harorati 0°C ga qadar ko'tarilganda ya'ni, u eriy boshlaganida issiqlik harakati tufayli suv molekulalari orasida vodorod bog'lanishlar uzila boshlaydi.

Lekin 0°C va undan past haroratlarda issiqlik harakat energiyasi muz kristalli molekulalari orasidagi barcha vodorod bog'lanishlarni uzishga yetarli bo'lmaydi.

Suvda dinamik muvozanat qaror topadi, bunda erkin molekulalar bilan bir qatorda o'zaro vodorod bog'lanish orqali bog'langan molekulalar ham bo'ladi. Muz eriganda issiqlik yutiladi, ya'ni kristall panjaraning buzilishi endotermik jarayon hisoblanadi.

sistemaning energiyasi ana shu vodorod bog'lanishlarni uzishga sarflanadi.

Muz eriganda hajm kichrayadi, bu esa suv molekulalarining muzdagi zichligi suyuq suvdagi zichlikdan kichik ekanligini ko'rsatadi. Muz strukturasida har qanday molekula o'ziga eng yaqin boshqa 4 ta molekula bilan vodorod bog'lanish orqali bog'lanib tetraedrik struktura hosil qiladi. Bunday struktura g'ovak bo'ladi. Muz eriganda esa bunday struktura buziladi.

Shu sababli muayyan miqdordagi suv muzlaganda uning hajmi kattalashadi. Suvning zichligi katta bo'ladi va 4°C' maksimum qiymatga yetadi. Suvning tabiatdagi eng muhim xususiyati uning boshqa moddalarning o'zida eritishdir. O'simliklar ham oziq moddalarning ko'pchiligini, asosan, suvda erigan holda o'zlashtiradi.

Savol va topshiriqlar

1. Fizikaviy kimyo fani nimani o'rganadi, uning rivojlanishi haqida nimalarni bilasiz?

2. Moddaning agregat holatlari nima?

3. Gaz, suyuqlik, qattiq jism va plazma tushunchalarini ayting.

4. Gaz holati qanday qonunlar bilan xarakterlanadi?

5. Gazlarning kinetik nazariyasi nimadan iborat?

6. Harorat tushunchasiga ta'rif bering.

7. Gazlarning kinetik nazariyasidan qanday xulosalar kelib chiqadi?

8. Suyuqliklarga umumiy ta'rif bering.

9. Suyuqlikning sirt tarangligi va sirt energiyasi haqida nimalarni bilasiz? U qaysi usullar bilan aniqlanadi?

10. Suyuqlikning qovushqoqligi nima?

11. Sirt-faol va sirt-nofaol moddalar haqida nimalarni bilasiz?

II BOB. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMODINAMIK SISTEMA

Olamdagi har qanday jismda istalgan haroratda molekula va atomlar to'xtovsiz harakatda bo'ladi. Ularning kinetik energiyalari yig'indisi jismning issiqlik energiyasini tashkil etadi. Molekulalar yoki jismning kristall panjarasidagi atomlarning o'zaro ta'sirlashuv potensial energiyasi uning kimyoviy energiya zaxirasidir.

Umuman sodda qilib aytganda, kinetik energiyani jismning harakatdagi ish bajarish energiyasi deyish mumkin. Energiyaning bu ikki turi, kinetik va potesial bir-biriga o'tib turishi mumkin.

Masalan, biror jism yuqoriga ko'tarilganda uning kinetik energiyasi kamayib, potensial energiyasi ortadi. Bunda yerning tortishish kuchiga qarshi ish bajarilgan sari kinetik energiya potensial energiyaga aylanadi.

Biz kundalik turmushda doimo bir turdagi energiyaning boshqa turdagi energiyaga aylanishiga duch kelamiz. Masalan, metall parmalanganda parma qiziydi, mexanik energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylanadi. Elektr toki motorni harakatga keltiradi. Elektr energiyasi mexanik energiyasiga aylandi. Ko'mir yonganda kimyoviy energiya issiqlik va yorug'lik energiyasiga aylandi va h. k. Ammo, bunda bir turdagi energiyaning qancha miqdori ikkinchi turdagi energiyaga aylanganini bila olmaymiz. Buni bilish uchun bizga termodinamika yordam beradi. Termodinamika turli jarayonlarda energiyaning bir turdan ikkinchisiga va sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga o'tishini va chegarasini o'rganadigan fandir.

Atrof-muhitdan fikran ajratilgan jism yoki o'zaro ta'sir etadigan jismlar to'plami termodinamikada ***sistema*** deyiladi. Termodinamik sistemaning bir holatdan boshqa holatga o'tishi termodinamikada jarayon deyiladi. Termodinamika grekcha «terme» – «issiqlik» va

«dinamis» – «kuch» (harakat) so'zlaridan olingan bo'lib, harorat issiqlik hamda issiqlik va ishning bir-biriga aylanishi haqidagi fandir. Demak, biz termodinamikani o'rganish uchun issiqlik va ishning o'zi nima ekanligini bilib olishimiz zarur.

M. V. Lomonosov issiqlikning mexanik nazariyasi asoschisi. Uzoq vaqtlarga qadar issiqlikning tabiati haqidagi ikki xil fikr hukm surmoqda edi. Birinchi gipotezaga ko'ra jism qizdirilganda u issiqlik oladi, sovutilganda esa issiqlik beradi, ya'ni jism shu jism moddasi bilan issiqlik aralashmasidan iborat.

Boshqacha aytganda, issiqlik ham modda. U istalgan jismga kira oladi va undan chiqa oladi. Bu fikrni 1613-yilda ilgari surgan Galiley issiqlik moddasiga flogiston, ya'ni teplorod deb nom berdi. Uning fikriga ko'ra flogiston jismlar orasida turlicha taqsimlanadi. Jismda u qancha ko'p bo'lsa, jism harorati shuncha yuqori bo'ladi.

Ikkinchi gipotezani 1620-yilda ingliz faylasufi F. Bekon ilgari surdi. U bolg'a bilan urilgan temir parchasining qizishiga va jismlar bir-biriga ishqalanganda uchqun hosil bo'lishiga asoslanib, issiqlik jismdagi nihoyatda mayda zarrachalarning harakat tezligi bilan aniqlanadi, degan xulosaga keldi. Bu nazariya fanda issiqlikning mexanik nazirayasi deb nom oldi. Uni asoslash va rivojlantirishga rus olimi M. V. Lomonosov katta hissa qo'shdi.

«Juda yaxshi ma'lumki, deb yozgan edi M. V. Lomonosov, issiqlik harakat tufayli vujudga keladi: qo'l bir-biriga ishqalanganda isiydi, yog'och alanga olib ketadi, tosh urilganda uchqun paydo bo'ladi, temirga tez-tez kuchli zarba tushirilib turilsa, zarba to'xtatilganda issiqlik kamayib nihoyat jism soviydi».

M. V. Lomonosov shunday xulosaga keladi: «Bularning hammasidan ravshanki, issiqlik uchun yetarli asos harakatdadir».

Harakat materiyasiz sodir bo'la olmasligi sababli issiqlik uchun yetarli asos biror materiyaning harakatida bo'lishi kerak. Jismlar ikki xil harakatda bo'ladi.

Umumiy harakat bunda materiyaning sezilmas zarrachalari o'z o'rnini o'zgartiradi. Umumiy harakat juda tez bo'lganda hamm issiqlik hosil bo'lishi kuzatilmaydi. Aksincha bunday harakat bo'lma-

ganida ham issiqlik paydo bo'lishi kuzatiladi. Demak, ravshanki issiqlik materiyaning ichki harakatidir. Keyingi o'tkazilgan tajribalar Lomonosovning issiqlik haqidagi bu fikrlari tomoman to'g'ri ekanligini ko'rsatadi.

Ish deganda nimani tushunamiz?

Mexanik ish bajarish uchun qarshilikni molekular kuchlarni og'irlik kuchini va boshqa kuchlarni yengish demakdir. Jismni qismlarga bo'lish yukni ko'tarish relslardan poyezdlarni tortish, prujinani siqish, bularning hammasi ish bajarish; ma'lum vaqt oralig'ida qarshilikni yengish demakdir. Gazni, suyuqlikni, qattiq jismni siqish ish bajarishdir.

Bu ishlar bir-biriga o'xshamasa ham ularda bitta umumiylik bor. ish harakat bilan bog'liqdir. Yuk ko'tariladi, poyezd siljiydi, porshen dvigatel silindrida sirpanadi. Harakatsiz ish yo'q, lekin ish tartibli harakat bilan bog'liq; yukning hammasi yuqori tomon siljiydi, porshen silindrda bir yo'nalishda harakatlandi.

Demak, ish tartibli harakatning bir sistemadan boshqa sistemaga uzatilishidan iborat. Issiqlik ham harakatning bir sistemadan boshqa sistemaga uzatilishidan iborat. Shu jihatdan ular bir-biriga o'xshaydi. Lekin, ular orasida prinsipial farq bor. Issiqlik-molekulalarning tartibsiz harakatining uzatilishi. Ish tartibli bir tomonga yo'naltirilgan harakatning uzatilishi.

Tartibsiz harakatning iloji boricha ko'p qismini qanday qilib tartibli harakatga aylantirish, issiqlik yordamida qanday qilib eng ko'p ish bajarish mumkin, termodinamikaning muhim vazifasi ana shu masalani hal etishdan iborat.

II.1. Sistemaning ichki energiyasi va issiqlik saqlami. Entalpiya

Istalgan termodinamik sistema ma'lum energiya zaxirasiga ega bo'lib, termodinamikada bu uning ichki energiyasi hisoblanadi. Ichki energiya harakatlanayotgan molekulalarning kinetik, potensial, elektronlar atom yadrolari energiysi va nur energiyasining

yig'indisidan iborat. Lekin, butunligicha olingan modda harakatining kinetik energiyasi va modda holatining potensial energiyasi uning ichki energiyasi yig'indisiga kirmaydi. Ichki energiya moddaning tabiati va miqdoriga, shuningdek, uning mavjud bo'lish sharoitlariga bog'liq.

Ichki energiya, odatda, U harfi bilan belgilanadi. Kimyoviy jarayonlarda ichki energiyaning hammasi to'liq namo - yon bo'lmaydi, shuning uchun biz real jarayonlarda ichki energiya zaxirasining o'zgarishinigina o'rganamiz. Ichki energiya jismning holati bilan aniqlanadi, ya'ni u holat funksiyasidir, shu jihatdan u ish bilan issiqlikdan farq qiladi.

Ish bilan issiqlik jarayonning qanday o'tganligiga bog'liq. Ichki energiyaning o'zgarishi esa, moddaning bir holatdan ikkinchi holatga qanday yo'l bilan o'tganligidan qat'i nazar, ana shu holatida ichki energiyasi U_1 oxirgi holatida U_2 bo'lsa, ichki energiyaning o'zgarishi

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

bo'ladi.

Shunday qilib, moddaning har qaysi holatiga muayyan ichki nergiya muvofiq keladi. Sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning ichki energiyasi ortishi yoki kamayishi mumkin. Shunga ko'ra ichki energiyaning o'zgarishi ΔU musbat yoki manfiy ishorali bo'ladi. ΔU musbat bo'lsa, sistemaga issiqlik yutilgan, manfiy bo'lsa, sistemadan issiqlik olingan (chiqarilgan) deymiz.

Bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashib turadigan, atrof-muhitdan fikran ajratilgan modda yoki moddalar guruhi ***sistema*** deyiladi. Ichida chegara sirti bo'lmagan va hamma nuqtalardagi xossalari o'zaro farq qilmaydigan sistema ***gomogen sistema***, ichida chegara sirti bo'lgan sistema esa ***geterogen sistema*** deyiladi.

Masalan, suyuq suv va muzdan iborat sistema geterogen sistema bo'ladi, chunki u ikki fazadan muz (qattiq) va suvdan (suyuq) tarkib topgan.

Gomogen sistema faqat bitta fazadan iborat bo'ladi.Tashqi muhit

bilan modda va energiya almashina olmaydigan va hajmi o'zgarmaydigan sistema ***izolatsiyalangan sistema*** deb qaraladi.

Ilgari aytib o'tilganidek, o'zgarmas hajmda boradigan jarayonlar ***izoxorik*** jarayon, o'zgarmas bosimdagi ***izobarik***, o'zgarmas haroratda boradiganlari ***izotermik*** jarayon deyiladi.

Izoxorik jarayonlardan boshqa har qanday termodinamik jarayonga energiyaning bir qismi kengayish ishiga sarflandi. Izoxorik jarayonda sistemaga berilgan energiya faqat uning ichki energiyasining o'zgarishiga sarflanadi. Izobarik jarayonlarni xarakterlash uchun entalpiya (H) degan funksiya kiritilgan:

$$H = U + pV.$$

Entalpiyaning absolut qiymatini yuqoridagi tenglama yordamida hisoblab bo'lmaydi. Shuning uchun amalda entalpiyaning o'zgarishi ΔH aniqlanadi:

$$\Delta H = H_2 - H_1.$$

Entalpiya ham ichki energiya kabi holat funksiyasidir. Uning o'zgarishi sistemaning faqat boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq. Ichki energiyaning o'zgarishi

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

bo'ladi yoki gaz holatdagi moddalar uchun

$$p\Delta V = RT\Delta n$$

bo'lganligi uchun,

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nR \cdot T$$

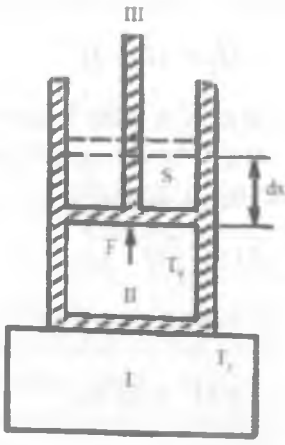
formula mavjud, bunda Δn jarayon vaqtida o'zgargan moddaning mollar sonini ko'rsatadi. Xulosa qilib aytadigan bo'lsak, ichki energiya va entalpiyaning qiymati qanday o'zgarishiga qarab, sistemaning (moddaning) kimyoviy energiyasi ortadi yoki kamayadi.

II.2. Termodinamikaning I qonuni

Termodinamikaning birinchi qonuni energiyaning saqlanish qonunining xususiy holi bo'lib, energiya, ish va issiqlik tarzida bir-biriga aylanadigan jarayonlarda energiyaning o'zgarishini ifodalaydi.

Har qanday termodinamik sistema holatining o'zgarishi, bu sistemaning ish bajarishi yoki tashqi kuchlarning bu sistema ustidan ish bajarishi bilan bo'ladi.

Bundan tashqari, termodinamik sistemaga biror issiqlik miqdori berib yoki undan olganda ham sistemaning holati o'zgaradi. Biror termodinamik sistemani, masalan, silindr va harakatlanuvchi porshen ostidagi gazni olaylik. Bu sistemaning ichki energiyasini U deb belgilaylik (8-rasm).



8-rasm. **Silindr va harakatlanuvchi porshendan iborat termodinamik sistema.**

Sistema atrofidagi jismlar bilan energiya almashinuvida bo'lsa, uning ichki energiyasi ΔU miqdorga o'zgaradi. Agar kuzatilayotgan T_0 haroratli II sistema boshqa T_1 haroratli I sistemaga tekkizilsa

($T_1 > T_0$), unda kuzatilayotgan I termodinamik sistemaga ΔQ issiqlik miqdori uzatiladi.

Bunda I sistemaning ichki energiyasi ΔU miqdorga ortadi va sistemaning holati o'zgaradi hamda uning hajmi ortadi va tashqi sistemalarni (III) mexanik harakatga keltiradi. Bu holatda II termodinamik sistema, tashqi kuchlarga (jismlarga) nisbatan A ish bajaradi. Unda energiyaning saqlanish qonunini quyidagi ko'rinishda yozamiz:

$$\Delta Q = \Delta U + A.$$

Bu termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasidir. Shunday qilib, termodinamik sistemaga berilgan issiqlik miqdori (ΔQ) uning ichki energiyasi (ΔU) ortishiga va sistemani tashqi kuchlarga nisbatan (A) ish bajarishiga sarf bo'ladi.

Yuqoridagi formulani, cheksiz kichik orttirishlar bilan almashtirsak, unda termodinamikaning birinchi qonuni quyidagicha yoziladi:

$$dQ = dU + dA.$$

Endi termodinamik sistema hajmining o'zgarishida bajarilgan ishni hisoblaymiz.

8-rasmda ko'rsatilganidek, gaz yuzasi S bo'lgan qo'zgaluvchan porshen bilan berkitilgan silindrga qamalgan bo'lsin. Sistema (gaz) atrofidagi jismlardan dQ issiqlik miqdori olsin, bu holatda sistema (gaz) ning harorati ortishi natijasida, porshenga tas'ir qilayotgan gaz molekulalarining bosim kuchi ham o'rtadi.

Ammo tashqi bosim o'zgarmas bo'lgani uchun porshen dx masofaga siljib, ya'ni sistemaning hajmi ortadi va gaz bosimi o'zgarmas holda qoladi. Sistema bunda dA ish bajaradi:

$$dA = Fdx = PSdx$$

bunda,

$$F = PS .$$

Sistema (gaz) ning porshenga ta'sir qilayotgan kuchi. p – gazning bosimi.

Yuqoridagi formulada Sdx kattalik gaz hajmining dV ga o'zgarishini beradi, ya'ni

$$dV = Sdx .$$

Unda sistemaning hajmi elementar kengayishlarida bajarilgan yuqoridagi ishni quyidagi ko'rinishda yozsak bo'ladi:

$$dA = pdV .$$

Demak, sistema hajmining o'zgarishida bajarilgan ish, gaz bosimi bilan hajm o'zgarishining ko'paytirilganiga teng. Yuqoridagi formulani e'tiborga olsak, u holda termodinamikaning birinchi qonunini quyidagi ko'rinishda yozamiz:

$$dQ = dU + pdV .$$

dA va dQ lar jarayon funksiyalaridir, dU esa to'liq differensialdir. Shu boisdan ichki energiya U sistema holatini bir qiymatli ravishda aniqlab ***holat funksiyasi*** deyiladi.

II.3. Termokimyo va Gess qonuni

Deyarli barcha kimyoviy reaksiyalarda issiqlik holidagi energiya yutiladi yoki ajralib chiqadi. Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar ***ekzotermik reaksiyalar***, issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalar ***endotermik reaksiyalar*** deyiladi.

Yutilgan yoki chiqarilgan energiya miqdori reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi. Kimyoviy termodinamikaning jarayonlarining issiqlik effektini, moddalarning issiqlik sig'imlarini o'rganadigan bo'limiga ***termokimyo*** deyiladi. Issiqlik effekti, odatda, reaksiya-

ga kirishayotgan 1 *mol* modda uchun olinadi va kilokalloriya yoki kilojoullarda ifodalaniladi. Oddiy moddalardan 1 *mol* murakkab modda hosil bo'lishida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik shu murakkab moddaning hosil bo'lishi issiqligi deyiladi. Issiqlik effekti tajribada ***kallorimetrlar*** yordamida o'lchanadi.

Termokiyo yordamida olingan ma'lumotlar kimyoviy ishlab chiqarishning optimal texnologik rejimlarini tanlashga, shuningdek, moddalarning energetik xarakteristikalari bilan ularning tuzilishi, tarkibi barqarorligi va reaksiyaga kirishish xususiyati orasidagi bog'lanishni aniqlashga imkon beradi.

Termodinamikada sistemaga berilgan yoki unga yutilgan issiqlik musbat, sistemadan olingan, ya'ni undan ajaralib chiqqan issiqlik esa manfiy ishora bilan belgilanadi.

Masalan.

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O+286{,}06kJ$$

$$CaCO_3=CaO+CO_2-179{,}2kJ$$

Bu reaksiyalarning birinchisida issiqlik yutiladi, shuning uchun musbat ishora qo'yilgan, ikkinchisida esa issiqlik ajralib chiqadi va unda manfiy ishora qo'yilgan. Bu reaksiyalarni termokimyoviy ifodalash talab qilinsa, quyidagicha bo'ladi:

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$$

$$\Delta H^0=-286{,}06kJ$$

$$CaCO_3=CaO+CO_2$$

$$\Delta H^0=179{,}2kJ$$

1 *mol* modda 300–400 *mol* erituvchida eriganda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik erish issiqligi deyiladi.

Erish issiqligi erigan modda bilan erituvchining nisbiy miqdoriga bog'liq bo'ladi. Qattiq modda suvda eritilganida moddaning

kristall panjarasi buziladi va bunda issiqlik yutiladi. Tuzlarning erish jarayoni 2 bosqichda kechadi:

1. **Tuzlarning kristall panjarasining buzilishi, ya'ni dissotsialanishi, bu ekzotermik jarayon bo'lib, sistemaga issiqlik yutiladi, bu issiqlik panjaraning buzilishiga sarflanadi,** $+\Delta H$,

2. Solvatlanish yoki gidratatsiya jarayoni, bunda sistemadan issiqlik ajralib chiqadi. Jarayon ekzotermik, $-\Delta H$.

Umumiy holda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\Delta H_{erish} = \Delta H_1 + (-\Delta H_2) .$$

Demak, erish issiqligi kristall panjaraning buzilish issiqligi bilan gidratlanish yoki solvatlanish issiqligining algebraik yig'indisidan iborat. Termodinamikaning I qonuni issiqlik effekti bilan sistema ichki energiyasining yoki entalpiyaning o'zgarishi orasidagi munosabatni aniqlash imkonini beradi. O'zgarmas hajmda boradigan, ya'ni izoxorik jarayonlar uchun

$$Q_v = \Delta U .$$

Ya'ni, bunday jarayonlarning issiqlik effekti sistema ichki energiyasining kamayishiga teng. Izobarik jarayonlar uchun esa

$$Q_p = \Delta H .$$

Ya'ni o'zgarmas bosimda boradigan jarayonlarning issiqlik effekti sistema entalpiyasining kamyishiga teng. U va H ning o'zgarishi sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lganligi uchun o'zgarmas bosim va hajmda boradigan jarayonlarning issiqlik effekti ham sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq emas. Uning qiymati sistemaning boshlang'ich hamda oxirgi holatlari bilan belgilanadi.

Reaksiya issiqlik effektining jarayon bosib o'tgan yo'liga bog'liq emasligini 1836-yilda rus akademigi Gess tajribada aniqladi. Gess qonuniga ko'ra kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlaridagina bog'liq, lekin boshlang'ich holatdan oxirgi holatga

qanday yo'l bilan o'tilganligiga bog'liq emas.

Masalan. uglerod kislorodda yondirilganda karbonat angidrid ikki xil yo'l bilan hosil bo'lishi mumkin:

1-usul:

$$C+O_2=O_2+Q$$

$$Q=393,5\ kJ$$

2-usul:

$$C+\frac{1}{2}O_2=O\ +Q_1$$

$$Q_1=110,5\,kJ$$

$$CO+O_2=CO_2+Q_2$$

$$Q_2=283\,kJ$$

Gess qonuniga ko'ra.

$$Q=Q_1+Q_2$$

$$Q=110,5+283=393,5\,kJ$$

Moddalarning hosil bo'lish issiqlik effektlari ma'lum bo'lsa. Gess qonuni yordamida reaksiyaning hosil bo'lish issiqlik effektini hisoblab topish mumkin. Masalan,

$$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O+Q$$

reaksiyada moddalarning elementlaridan hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:

$$C+2H_2=CH_4+74,555\ kJ$$

$$C+O_2=CO_2+393,768\ kJ$$

$$2H_2+O_2=2H_2O+285,96\ kJ$$

Reaksiyaning issiqlik effekti

$$Q=Q_{CO_2}+Q_{H_2O}=Q_{H_2}-Q_{CH_4}=890,95\ kJ$$

Demak. Gess qonuniga ko'ra reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishi issiqliklari yig'indisi bilan dastlabki moddalarning hosil bo'lishi issiqliklari yig'indisi orasidagi ayirmaga teng. Gess qonuni fiziologiyada katta ahamiyatga ega: organizmda ovqat mahsulotlari oksidlanganda qancha energiya chiqishi shu qonun asosida hisoblab topiladi va ovqatlarning kalloriyaligi hamda to'yimliligi aniqlanadi. Masalan, glukozaning bevosita oksidlanishida

$$C_6H_{12}O_6+6O_2=6\,CO_2+6H_2O+2817{,}716\ kJ$$

2817,7 *kJ* issiqlik chiqadi. Lekin organizmda glukozaning oksidlanishi bevosita yuqoridagi reaksiya asosida emas, balki bir qancha oraliq bosqichlar orqali boradi. Ammo shunday murakkab jarayonlar natijasida ham oxirida karbonbat angidrid va suv hosil bo'ladi.

Demak. Gess qonuniga ko'ra 1 *mol* glukozaning ana shunday murakkab jarayonlar orqali oksidlanishidan chiqqan energiyalar - ning umumiy miqdori 2817,7 *kJ* ga teng. Bu energiyaning ko'p qismi ishga aylanadi va oz qismigina tana haroratini bir me'yorda saqlab turishga sarflanadi.

Savol va topshiriqlar

1. Termodinamika nimalarni o'rganadi?

2. Sistemaning ichki energiyasi nima?

3. Termodinamik tushunchalarni birma-bir aytib bering va har birini ta'riflang.

4. Sistema, tashqi muhit, gomogen sistema, geterogen sistema, izolatsiyalangan sistema, ochiq va yopiq sistema, ekstensiv va intensiv parametrlar, energiya, ish tushunchalariga ta'rif bering.

5. Termodinamikaning birinchi qonuni qanday ta'riflanadi?

6. Reaksiyaning issiqlik effekti bilan uning entalpiyasi orasida qanday bog'lanish bor?

7. Gess qonunining 5 ta oqibati ma'lum, ulardan qaysilarini bilasiz?

8. Amalda Gess qonuni qayerlarda qo'llaniladi?

9. Birinchi xil abadiy dvigatel nima?

III BOB. TERMODINAMIK JARAYONLAR

Termodinamikaning birinchi qonuni termodinamik jarayonning energetik balansini tuzishga imkon beradi, ya'ni izolatsiyalangan sistemada energiyaning umumiy zaxirasi o'zgarmas ekanligini ko'rsatadi. Lekin bu qonun energiyaning uzatilish yo'nalishi, termodinamik jarayonining sodir bo'lish ehtimolligi va yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Tabiatda sodir bo'ladigan va ishlab chiqarishda amalga oshiriladigan jarayonlar faqat ma'lum yo'nalishdagina o'z-o'zicha bormaydi.

Masalan, eritma o'z-o'zicha hosil bo'ladi, lekin tashkil etuvchi komponentlariga o'z-o'zicha ajralmaydi. Issiqlik energiyasi faqat issiq jismdan sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi. Elektr energiyasi yuqori potensialli joydan past potensialli joyga o'z-o'zicha oqib tushadi. Boshqacha aytganda, energiya intensivlik omili kichikroq joyga o'z-o'zicha uzatiladi.

Qaytar va qaytmas jarayonlar. Agar sistema bir muvozanat holatidan ikkinchi holatga uzluksiz oraliq muvozanat holatlari orqali juda sekin o'tsa, bunday o'zgarish ***qaytar jarayon*** deyiladi. Bunda ikki muvozanat holat orasida holat parametrlari juda kam o'zgaradi va holat parametrlarini juda kam o'zgartirish yo'li bilan sistemaning avvalgi muvozanat holatiga qaytarish mumkin.

Qaytar jarayonlarga qattiq moddalarning suyuqlanshini suyuqliklarning bug'lanishi, kimyoviy birikmalarning dissotsiyalanishi va boshqalarni misol qilib keltirish mumkin. To'yingan eritmani kristallarga tushurishni amalda qaytar jarayon deb qarash mumkin, bunda bosim va haroratning salgina o'zgarishi ham hosil bo'lishi yoki kondensatsiyalanishiga va, demak, moddaning cho'kishiga sabab bo'ladi. Qaytar jarayonlardagi muvozanat qaror topadi. Shuningdek, har qanday jarayon muvozanatga keladi. Qaytar jarayonlar o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi.

Ularni amalga oshirish uchun tashqaridan energiya sarflash ke - rak. Qaytmas jarayonlarda muvozanat qaror topmaydi. Masalan, issiqlikning qaynoq jismdan sovuqroq jismga o'tishi o'ta sovutilgan suyuqlikning kristallanishi yoki o'ta qizdirilgan suyulikning bug'lanishi gazlar yoki suyuqliklarning o'zaro diffuziyalanishi va boshqalar.

Qaytar va qaytmas jarayonlarni xarakterlash uchun termodinamikada ko'p qo'llaniladigan intensivlik omili va sig'im omili tushunchalariga to'xtalib o'tamiz. Intensivlik faktori ayni turdagi energiyaning kuchlanishini boshqacha aytganda potensialini bildiradi. Masalan elektr energiyaning intensivlik omili bosim, harorat esa issiqlikning intensivlik omilidir. Energiyaning miqdorini bildiradigan sig'im omiliga elektr miqdori hajmiy energiyada moddaning hajmi, issiqlik uchun issiqlik sig'imi kiradi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga ko'ra izolatsiyalangan sistemalarda o'z-o'zicha boradigan jarayonlarning energiyaning yuqori darajadan past darajaga o'tish yo'nalishidagina borishi mumkin va jarayon sistemaning barcha qismlarida energiya teng - lashgunga qadar davom etadi. Ikkinchi qonunga shunday ta'rif be - rish mumkin: Har qanday sistema energiyaning intensivlik tenglashadigan muvozanat holatiga kelishiga harakat qiladi. Bu qoidani issiqlikka tatbiq etsak, shunday ifodalaniladi: issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zicha o'tishi mumkin emas.

Har qanday energiyaning miqdori intensivlik omilining sig'im omiliga ko'paytmasiga teng. Elektr energiyasi potensialining elektr miqdorining ko'paytmasiga, hajmiy energiya potensialining elektr miqdoriga ko'paytmasiga, issiqlik miqdori esa jism issiqlik sig'imining harorat ko'paytmasiga teng. Sistemaning ayrim qismlarida energiyaning intensivlik omili turlicha bo'lgandagina bu sistema jarayoni o'z-o'zicha boradi.

Ma'lumki, sistema ehtimolligi kamroq bo'lgan holatda o'z-o'zicha o'tishga harakat qiladi. L. Bolsman entropiya S sistema holati termodinamik ehtimolligi (W) ning logorifmiga mutanosib bo'lishini ko'rsatadi.

$$S = K \ln W$$

bunda K Bolsmon doimiysi ($K = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \frac{erg}{grad}$, bunda R Universal gaz doimiysi, N_A – Avogadro soni).

Statistik termodinamikaga ko'ra entropiya sistemadagi molekulalarning tartibsizlik o'lchovidir. Molekulalarning issiqlik harakati qancha yuqori darajada bo'lsa, sistemaning entropiya qiymati ham shuncha katta bo'ladi.

Shunday qilib, termodinamikaning ikkinchi qonuniga quyidagicha ta'rif berish mumkin: izolatsiyalangan sistemaning entropiyasi qaytmas jarayonlarda ortib boradi, qaytar jarayonlarda o'zgarmasdan qoladi. Lekin u hech qachon kamaymaydi.

Termodinamik potensiallar. Qaytar jarayonda berilgan sharoitlarda sistema bajargan ishni hisoblab topishga yordam beradigan sistemaning holatini aniqlovchi o'zgaruvchilar asosida olingan funksiyalar termodinamik potensiallar deyiladi.

Termodinamik potensiallar holat funksiyalaridir, ya'ni ularning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq lekin o'tilgan yo'lga bog'liq emas. Qaysi funksiya termodinamik potensial rolini o'ynashi sistema qanday sharoitda ekanligiga qarab belgilanadi. Termodinamik potensiallar jumlasiga izoxoro-izotermik potensial F, izobara-izotermik potensial Z, ichki energiya U va entalpiya H kiradi. Amalda izoxoro-izotermik va izobaro-izotermik potensiallar ko'p qo'llanilgani uchun biz shularning o'zgarishlarini batafsilroq ko'rib chiqamiz.

O'zgarmas harorat va hajmda boradigan jarayonlar uchun termodinamika ikkala qonunining birlashtirilgan ifodasini quyidagicha yozish mumkin:

$$A \le T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

yoki

$$A \le T(U_2 - TS_1) - (U_2 - TS_1)$$

bunda ham tenglik ishorasi qaytar jarayonga taalluqli va maksimal ish A ni ko'rsatadi. Funksiya U-TS ichki izoxoro-izotermik potensial deyiladi va F harfi bilan belgilandi:

$$F = U - TS .$$

F ichki energiya bilan bog'langan energiya (TS) ning ayrimasiga tengligi sababli ***erkin energiya*** ham deyiladi.

Yuqoridagi formulaga ko'ra izotermik jarayonda bajarilgan maksimal ish

$$A = -\Delta F .$$

O'zgarmas harorat va bosimdagi sistemalar uchun termodinamik potensial σ bilan iodalaniladi va ***izobaro-izotermik potensial*** deyiladi:

$$\sigma = U - TS + pV .$$

Bu potensialning o'zgarishi ham sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liq, ya'ni

$$\Delta G = \sigma_2 - \sigma_1 .$$

Izobaro-izotermik jarayonlarda bajarilgan maksimal ish shu potensialning o'zgarishiga teng:

$$A^1 = -\Delta\sigma .$$

Ikkala potensialning ifodasida entropiya minus ishorali bo'lgani uchun qaytmas jarayonlarda potensiallarning qiymati ortmaydi. Balki kamaydi va minimumga intiladi. Boshqacha aytganda, izobaro-izotermik jarayonlar izobar potensial σ ning kamayish yo'na - lishidagina o'z-o'zicha borishi mumkin. Jarayonning o'z-o'zicha borish chegarasi, ya'ni muvozanat sharti potensialning minimal qiymatiga yetishidan iborat bo'ladi. Izoxoro-izotermik jarayonlar uchun tegishli shart-sharoitlar izoxor potensial F ning o'zgarishi orqali ifodalaniladi.

III.1. Erkin va bog'langan energiya

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, jismdagi ichki energiyaning bir qismi ishga aylanadi, jism energiyasining o'zgarmas haroratda ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi uning erkin energiyasi, ishga aylana olmaydigan qismi esa bog'langan energiyasi deyiladi.

Har qanday sistema umumiy energiyasining o'zgarmas haroratda foydali ishga aylana oladigan qismi (F) ***erkin energiya*** deyiladi.

O'z-o'zicha boradigan jarayonlardagi energiya yuqori erkin enregiya deyiladi. O'z-o'zicha boradigan jarayonlarda energiya yuqori potensialli holatga o'tganligi sababli bunday jarayonlarda erkin energiyaning o'zgarishi F manfiy qiymatga ega bo'ladi:

$$\Delta F < 0 .$$

Bundan quyidagicha xulosa chiqarish mumkin: sistemaning erkin energiyasi berilgan sharoitda minimal qiymatga ega bo'lgandagina sistema barqaror muvozant holatida turishi mumkin. Demak, erkin energiya kamayadi.

O'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarni amalga oshirish uchun tashqaridan energiya sarflash kerak. Ana shu energiya sistema ichki energiyasining ortishiga sarflandi, bunda

$$\delta F > 0$$

Demak, erkin energiyaning ortishi bilan boradigan jarayonlar o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi.

Ichki energiyaning hech qanday sharoitda foydali ishga aylantirib bo'lmaydigan va faqat issiqlikka aylanib, tarqalib ketishi mumkin bo'lgan qismi (G) bog'langan energiya deyiladi. Bog'langan energiya entropiya o'zgarishining absolut haroratga ko'paytmasi (TdS) sifatida topiladi.

Har qanday sistemada erkin energiya potensial energiya sifatida bo'ladi. Sistemaning erkin energiyasi qancha ko'p bo'lsa, u shun-

cha ko'p ish bajaradi. Masalan, siyraklashtirilgan gazda shu haroratdagi siqilgan gaznikiga qaraganda erkin energiya kam, bog'langan enrgiya ko'p bo'ladi. Demak, siyraklashtirilgan gaz siqilgan gazga nisbatan kam ish bajaradi.

III.2.Termodinamikaning II qonuni

Termodinamikaning birinchi qonuni tabiatdagi jarayonlarning yo'nalishini aniqlab bermaydi. Masalan, ma'lum tezlik bilan harakatlanayotgan mashinaning kinetik energiyasi tormozlanish natijasida issiqlikka aylanadi va atrof-muhitga sochiladi. Mana shu sochilgan energiya o'z-o'zidan yig'ilib, mashinaning kinetik energiyasiga aylanmaydi.

Tajribalardan ma'lumki, issiqlik o'z-o'zidan hamma vaqt issiq jismdan sovuqroq jismga o'tadi, ammo teskari jarayon o'z-o'zidan amalga oshmaydi. Mana shunday jarayonlar termodinamikaning birinchi qonuniga zid emas, chunki bunda issiqlik va ish o'rtasida ma'lum bir munosabat bajariladi. Masalan, birdan-bir natijasi biror jismdan olingan issiqlikni unga ekvivalent bo'lgan ishga aylantiradigan jarayon termodinamika birinchi qonuniga zid emas.

Yuqorida keltirilgan va boshqa ko'p tajriba natijalariga asoslanib quyidagi xulosaga kelamiz, ya'ni abadiy ishlaydigan mashinaning ikkinchi turini vujudga keltirib bo'lmaydi. Buni ko'pincha ***termodinamikaning ikkinchi qonuni*** deb ham yuritiladi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni tabiatda bo'layotgan jarayonlarning o'tish yo'nalishini va tavsifini aniqlab beradi.

Endi bir-biriga ekvivalent bo'lgan termodinamika ikkinchi qonunining har xil ta'riflarini keltiramiz:

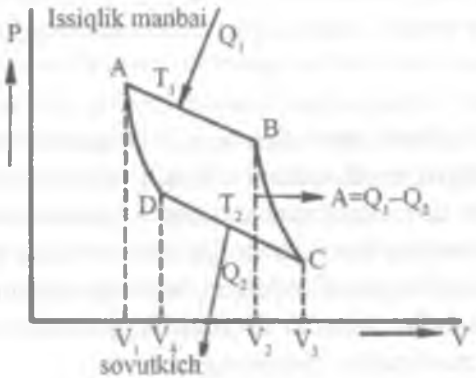
1. Plank ta'rifi: «Birdan-bir natijasi issiqlikni ishga aylantiradigan davriy jarayonni amalga oshirib bo'lmaydi».

Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Faraz qilaylik, T_1 haroratda isitkich va mashinaning silindirida ishchi jism (gaz) berilgan bo'lsin (9-rasm). Ishchi jismga isitkich bergan Q_1 issiqlik hisobiga A ish bajariladi, ya'ni Q_1 issiqlikning hammasi A ishga sarf bo'ladi.

Plank ta'rifiga binoan yuqorida aytilgan jarayonni amalga oshirib bo'lmaydi. Ishchi jism isitkichdan olgan issiqlik Q_1 ni faqat bir qismini ishga aylantiradigan va qolgan qismini (Q_2) sovitkichga uzatadigan davriy jarayonni amalga oshirish mumkin. Bu real jarayonda Q_2 issiqlik miqdori ishchi jismning siqilish jarayonida. ya'ni ishchi jism boshlang'ich holatiga qaytishida pastroq haroratda $T_1 > T_2$ bo'lgan sovitkichga uzatadi. Q_2 issiqlik miqdorining qiymati yetarli darajada katta bo'lgani uchun issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti:

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

hamma vaqt birdan kichik.



9-rasm. **Issiqlikning ishchi jism orqali ishga aylanishi**

2. Karno ta'rifi. «Ideal issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti (F I K) isitkich va sovitkich haroratlari farqi bilan aniqlaniladi». Karno sikli bo'yicha ishlayotgan issiqlik mashinasining F I K.

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

bu munosabat ham termodinamikaning ikkinchi qonunini ifodalaydi.

3. Klauzius ta'rifi. «Issiqlik sovuqroq jismdan issiqroq bo'lgan jismga o'z-o'zidan o'tmaydi». Buni amalga oshirish uchun tashqi manba ish bajarishi kerak. Issiqlik miqdori hamma vaqt issiqroq jismdan sovuqroq jismga o'z-o'zidan o'tadi. Klauzius ta'rifi ham jarayonning yo'nalishini ko'rsatadi.

4. Kelvin (Uilyam Tomson) ta'rifi: «Issiqlikni biror rezervuardan (issiqlik manbayidan) olib, uni sovutgichsiz, ekvivalent miqdor ishga aylantiradigan mashinani aylanma jarayon yordamida tuzish mumkin emas. Masalan, Yer yuzidagi okeanlarda suv miqdori juda ko'p, agar shu suv havzasidan issiqlikni olish yo'li bilan u ning haroratini 0,1 K pasaytira olsak, unda yer sharidagi mashina va dastgohlarni 1500 yil davomida harakatga keltirish mumkin. Bunday mashinalar abadiy ishlaydigan mashinalarning ikkinchi turiga ekvivalent.

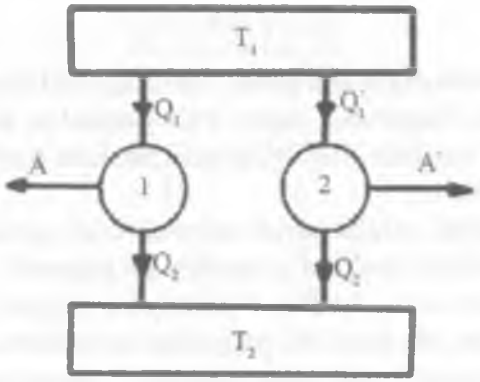
Lekin abadiy ishlaydigan mashinalarning ikkinchi turi termodinamikaning ikkinchi qonuniga to'g'ri kelmaydi. Shuning uchun abadiy ishlaydigan mashinaning ikkinchi turini qurib bo'lmaydi. Juda ko'p yillar davomida muhandislar tomonidan abadiy ishlaydigan mashinalarning birinchi va ikkinchi turining loyihalari tavsiya etilgan va qurishga kirishishgan, lekin bu mashinalarning g'oyalari termodinamika birinchi va ikkinchi qonuniga zid kelganligi uchun abadiy mashinalar ishlanmagan.

III.3. Karno sikli

Karno siklini tushuntirishda ishchi jism sifatida nafaqat ideal gaz, balki boshqa elastik moddadan ham foydalanish mumkin. Karno sikli quyidagicha asoslangan: Karno siklida ishlayotgan issiqlik majmuasi F I K mashinada ishlatilgan ishchi jismga bog'liq bo'lmaydi.

Umumiy harorati T_1 issiqlik beruvchi va harorati T_2 bo'lgan issiqlik qabul qiluvchi harakatlarga ega bo'lgan va Karno siklida ish-

layotgan ikkita bir-biriga biriktirilgan mashinalarni ko'rib chiqamiz (10-rasm).



10-rasm. **Karno siklining sxemalik ko'rinishi**

Birinchi mashinada ishchi jism sifatida ideal gaz, ikkinchi mashinada esa har qanday elastik modda. Birinchi mashina issiqlik beruvchi mashinadan Q_1 issiqlik miqdori qabul qilib, A ish bajaradi va issiqlik qabul qiluvchiga Q_2 issiqlik miqdori beradi. Qaralayotgan jarayonni quyidagi shartga bo'ysunadi deb, ya'ni mashinalar issiqlik beruvchidan bir xil issiqlik miqdori qabul qiladi:

$$Q_1 = Q_1'$$

Agar mashinalar bir xil ish bajarsa ($A = A'$), u holda termodinamika I qonuniga asosan $Q_2 = Q_2'$, mashinalarning foydali ish koeffitsiyenti (F I K) ham bir xil $\eta = \eta'$. Agar birinchi mashina F I K ikkinchisidan katta bo'lsa, (1) shartni qanoatlantirgan holda

$$\eta > \eta'$$

u holda,

$$A > A'$$

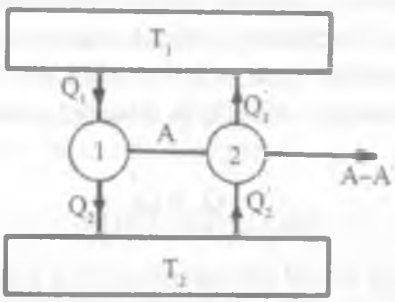
va

$$Q_2' > Q_2 .$$

Ikkinchi mashina issiqlik qabul qiluvchiga ishlatilmagan issiqlik miqdori beradi. Yuqoridagi shartni bajargan holda, ikkinchi mashinani sovitkich mashina sifatida birinchi mashina hisobidan ishlashga majbur qilamiz.

Shunday qilib, issiqlik berish holatida hech narsa o'zgarmaydi (11-rasm). Birinchi mashina A musbat ish bajaradi, ikkinchi ma - shina esa A dan kichik bo'lib, A' manfiy ish bajaradi.

Ikki mashina ish bajarishi natijasida qo'shimcha A-A' musbat ish bajaradi. Ikkinchi mashina isitkichdan Q_2 issiqlik miqdori oladi. Olingan Q_2' issiqlik miqdori isitkich birinchi mashinadan olayotgan Q_2 issiqlik miqdoridan katta bo'ladi. Q_2'-Q_2 issiqlik miqdorlari farqi A-A' ish bajarishga sarflanadi. Termodinamikaning II qonuni bo'yicha bu jarayon sodir bo'lishi mumkin emas, chunki F I K. η' η dan katta bo'lmaydi, $\eta > \eta'$.



11-rasm. **Termodinamika II qonun bo'yicha jarayon bormasligini ko'rsatuvchi sxema.**

Entropiya jismda qancha foydasiz energiya boligini ko'rsatuvchi kattalik bo'lib, jismning holatiga bog'liq funksiya. Jismning holati o'zgarsa, entropiya ham o'zgaradi. Qaytar jarayonlarda

(Karno siklida) uning o'zgarishi nolga teng. yani $S = \text{const}$, $\Delta S = 0$. qaytmas jarayonlarda hamma vaqt ΔS noldan katta: $\Delta S > 0$.

Karno sikli uchun

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

yoki

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

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

yoki

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

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

Olingan yoki berilgan issiqlikning shu issiqlik manbayi haroratiga nisbati $\frac{Q}{T}$ ga ***keltirilgan issiqlik*** deyiladi. Q_1 bilan Q_2 teng bo'lmasa ham $\frac{Q_1}{T_1}$ va $\frac{Q_2}{T_2}$ ning o'zaro tengligi yuqoridagi tenglamadan ko'rinib turibdi. Shunday qilib, $\frac{Q}{T}$ yo'lga bog'liq emas, ya'ni to'liq funksiyalardir.

Agar Karno sikli bir necha kichik sikllardan tashkil topgan deb faraz qilinsa, bunda birinchi siklning sovutkichi ikkinchi siklning issiqlik manbayi bo'lib, bu manba olgan issiqlik- ning hammasini

ikkinchi siklga bersa, ikkinchi siklning sovitkichi uchinchi siklning issiqilik manbayi bo'ladi va hokazo, u holda yuqoridagi tenglamani quyidagi shaklda yozish mumkin:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{\delta Q_3}{T_3} + \ldots = 0$$

yoki

$$\Sigma \frac{\delta Q}{T} = 0$$

yoki

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$\oint$ ishorasi yopiq kontur bo'yicha olingan integralni ifodalaydi. Matematika nazariyasiga muvofiq, agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa, shunday bir funksiya borki, uning to'la differensiali integral ostidagi ifodaga teng bo'ladi. Bu funksiya S bilan belgilanadi. Bu funksiyani Klauzius entropiya deb atagan. S ning to'la differensiali

$$ds = \frac{\delta Q}{T}$$

bo'ladi. Entropiya qiymati ($\frac{J}{kmol \cdot grad}$) bilan ifodalanadi.

Entropiya ham, xuddi sistemaning ichki energiyasi singari sistemaning holat funksiyasi (to'liq funksiya) bo'lib, uning o'zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq, jarayonning yo'liga bog'liq emas. Shunga ko'ra sistema I holatdan II holatga kelsa, entropiyaning o'zgarishi

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1$$

bilan ifodalaniladi.

1909-yilda grek matematigi Karateodor entropiyaning haqiqatda ham mavjudligini isbotladi va termodinamikaning II bosh qonunini hech qanday farazsiz matematik usullar bilan ta'rifladi.

Entropiya moddaning miqdoriga bog'liq, demak, ekstrensiv miqdordir. Entropiya additiv (yig'indi) miqdordir, ya'ni sistema entropiyasi uni tashkil etgan tarkibiy qismlar entropiyasi yig'indisiga teng. Uning o'zgarishi esa ayrim bo'laklar entropiyasi o'zgarishi yig'indisiga teng, murakkab jarayonlar entropiyasining o'zgarishi jarayonni tashkil etuvchi ayrim jarayonlar entropiyalarining o'zgarishlari yig'indisiga teng.

III.4. Ikkinchi bosh qonunning asosiy tenglamasi

Yuqorida bayon etilganidek, entropiyaning qiymati isitkichdan olingan (yoki sovitkichga berilgan) issiqlik miqdoriga va bu jarayon qaysi haroratda borganligiga bog'liq, ya'ni $S = \varphi(Q,T)$. Bu bog'lanish turli jarayonlar uchun turli ko'rinishda ifodalanadi. Karno sikliga ko'ra qaytar jarayonlarda bu bog'lanish:

$$ds = \frac{\delta Q}{T}$$

yoki

$$\delta Q = TdS$$

shaklida ifodalaniladi.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

tenglamadan

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

Qaytmas jarayonlarda issiqlik manbayidan olingan issiqlikning qaytar jarayonga nisbatan kamroq qismi ishga aylanganligidan, ya'ni qaytar bo'lganligidan,

$$(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1})qaytar > (\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1})qaytmas$$

$$\delta Qqaytar > \delta Qqaytmas$$

demak, yuqoridagi tenglamalardan har qanday qaytmas jarayon uchun:

$$ds > \frac{dQ}{T}$$

yoki

$$TdS > dQ$$

(1) va (3) tenglamalarni birlashtirib quyidagicha yozish mumkin:

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T}$$

va

$$TdS \geq \delta Q$$

Tenglik ishorasi (=) qaytar va tengsizlik ishorasi (> <) qaytmas. o'z-o'zicha boradigan jarayonlarga mansub.

Bu tenglamalar ikkinchi bosh qonunning asosiy tenglamasi bo'lib, uning matematik ifodasidadir. Bu tenglamaning qiymati birinchi qonunning asosiy tenglamalariga qo'yilsa, birinchi va ikkinchi bosh qonunning umumlashgan tenglamasi kelib chiqadi:

$$TdS \geq dU \pm \delta A$$

$$TdS \geq dU + PdV$$

Umuman. jarayonning bajargan ishi foydali ishdan va kenga - yishi mexanik ishdan iborat bo'lishi mumkin.:

$$\delta A = \delta' A + pdV$$

bunda A' – foydali ish, pdV – kengayishning mexanik ishi, yuqoridagitenglamadan:

$$\delta A \leq TdS - dU$$

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki. bir xil isitkich va sovitkich orasida qaytar va qaytmas ravishda ishlaydigan mashina ishlasa. qaytar ishlovchi mashina ko'p ish bajaradi va bu ish maksimum ish – A_{max} deyiladi.

Shunga ko'ra, mashinaning F I K. ni oshirish uchun mumkin qadar qaytar tarzda ishlatishga intilish kerak. A qaytmas ishlovchi mashinaning bajargan ishi bo'lsa.

$$\alpha = \frac{A}{A_{max}} \leq 1$$

α – qaytarlik darajasi. α qancha katta bo'lsa. qaytarlik darajasi shuncha yuqori bo'ladi va α 1 ga yaqinlashadi.

III.5. Jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat shartlari

Izolatsiyalangan sistemada jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini va qaysi sharoitda muvozanat qaror topishini entropiyaning o'zgarishidan bilish mumkin. Izolatsiyalangan sistema atrofdan energiya olmaydi va bermaydi. y'ani almashinish bo'lmaydi. Shunga ko'ra izolatsiyalangan sistemada U = const, $dU = 0$ va V = const bo'ladi.

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T}$$

va

$$TdS \geq \delta Q$$

tenglamalar izolatsiyalangan sistemaga nisbatan qo'llanilsa va bu sistema Q = const ekanligi nazarda tutilsa, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$ds \geq 0;$$

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

Izolatsiyalangan sistemaning entropiyasi o'zgarmaydi (yoki ortadi). Qaytar jarayonlarda:

$$dS = 0$$

yoki

$$\Delta S = 0.$$

Izolatsiyalangan sistemada qaytar jarayon borganda entropiya o'zgarmaydi. Qaytmas jarayon borganda yuqoridagi tenglamaga mufoviq

$$dS > 0$$

yoki

$$\Delta S > 0$$

bo'ladi.

O'z-o'zicha boradigan barcha jarayonlar qaytmas bo'lganligidan sistemada entropiya ortadi.

Buni quyidagicha ta'riflash mumkin. Izolatsiyalangan sistemada jarayonning ikki tomonga borishi mumkin bo'lsa, faqat sistemaning entropiyasi ortadi va o'z-o'zicha boradigan jarayonlar sodir bo'ladi, ya'ni sistema entropiyasini oshiradigan jarayonlargina o'z-o'zi-

cha borishi mumkin. Agar entropiya kamaysa $\Delta S<0$ jarayon bormaydi. Qaytmas jarayonda entropiyaning o'zgarishini kuzataylik. T_A va T_B haroratli ikki jism – A. B berilgan bo'lsin. Faraz qilaylik, A dan B ga Q miqdorda issiqlik o'tsin. Ma'lumki, bu jarayon qaytmas jarayon. «1» ishora sistemaning so'nggi holatini ifodalasin, A va B moddalarda entropiyaning o'zgarishi:

$$S_{A2} - S_{A1} = -\frac{Q}{T_A},$$

$$S_{B2} - S_{B1} = +\frac{Q}{T_B}.$$

Entropiyaning umumiy o'zgarishi – ΔS_1 o'zgarishlar yig'indisiga teng:

$$\Delta S = (S_{A2} - S_{A1}) + (S_{B2} - S_{B1}) = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = \frac{Q(T_A - T_B)}{T_A T_B}.$$

Shartimiz bo'yicha $T_A > T_B$,, demak, ΔS noldan katta bo'ladi.

$$\Delta S > 0$$
$$(S_2 - S_1) > 0$$

Izolatsiyalangan sistemada jarayon borishi bilan uning entropiyasi ham orta boradi. shu bilan bir qatorda u muvozanat holatiga yaqinlashib boradi. Entropiya maksimal qiymatga yetganda, muvozanat qaror topadi. Shunday qilib, izolatsiyalangan sistemada boradigan jarayonlarda termodinamik muvozanat shartini quyidagicha yozish mumkin:

$$dS = 0,$$
$$d^2S < 0.$$

Agar ish issiqlikka aylansa, II qonun bo'yicha, bu issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirib bo'lmaydi, natijada energiyaning ish bajarish xususiyati pasayadi, shu ma'noda energiya qadrsizlanadi. Ikkinchi tomondan, jarayon qaytmas bo'lganligidan bu vaqtda entropiya ortadi. Shunday qilib, **entropiyaning ortishi energiyaning qadrsizlanishi o'lchovi sifatida xizmat qiladi.**

III.6. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

Tabiatdagi barcha real jarayonlar qaytmas jarayonlar ekanligi yuqorida qayd qilindi. Qaytmas jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T}$$

va

$$TdS \geq \delta Q$$

tenglamalar bilan ifodalaniladi. Lekin bu tenglamalar tengsizlik bo'lganligidan ulardan foydalanib, entropiya o'zgarishini hisoblab chiqarish mumkin emas. Ikkinchidan entropiyaning holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning qaytar yoki qaytmas tarzda borishiga bog'liq emas, ya'ni bu ikki xil jarayonda entropiyaning o'zgarishi bir xil. Faqat $\Delta Q_{qaytar} > Q_{qaytmas}$ va $A_{qaytar} > A_{qaytmas}$ bo'lganidan

$$ds > \frac{dQ}{T}$$

bo'ladi. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini hisoblashd

$$ds > \frac{\delta Q}{T}$$

yoki

$$\delta Q = TdS$$

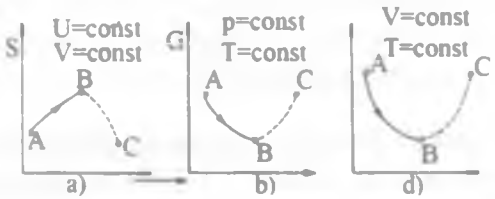
ifodadan foydalaniladi:

$$\delta Q = TdS$$

Buning uchun bu tenglamaning ikki holat uchun integrallash kerak:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

S_1, S_2 – entropiyaning dastlabki va so'nggi holatidagi qiymati. Shu usuldan foydalanib, ba'zi jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini hisoblaymiz.



12-rasm **Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini ifodalanishi**

Izotermik jarayon (T = const, 12-rasm). Bu xil jarayonlarga moddaning faza o'zgarishi, ya'ni bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga, bir kristall moddadan ikkinchisiga o'tishi kabi jarayonlar misol bo'ladi.

Bu jarayonlarda T turg'un bo'lganligidan yuqoridagi tenglamadagi T ni integralning tashqarisiga chiqarib, jarayonning yo'nalishi ma'lum bo'lganligidan (izotermik jarayon)

$$\delta Q \rightarrow \delta Q$$

ni olamiz. Q – to'la funksiya xossasiga ega. dQ ni integrallash mumkin. AB o'z-o'zicha boruvchi. BC o'z-o'zicha bormaydigan qaytmas jarayonlar. B muvozanat holat

$$ds = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_T}{T},$$

$$S = \frac{Q_T}{T}.$$

Q_T entropiyaning issiqlik effekti (yashirin o'tish isssiqligi). Agar jarayon turg'un bosimda borsa:

$$Q_T = \Delta H.$$

Demak.

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T},$$

T – o'tish harorati. Modda yuqori haroratli holatda bo'lsa. uning entropiyasi katta bo'ladi. Masalan. bir mol suvning entropiyasi bir mol muzning entropiyasidan $22{,}01 \cdot 10^6$ J ortiq.

Isitish. Moddalarni turg'un bosimda (izobarik) yoki turg'un hajmda (izoxorik) qizdirish mumkin. Turg'un bosimda n – mol moddani dT haroratgacha qizdirish uchun ketgan issiqlik:

$$\delta Q = nC_p dT.$$

Q ning bu qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$dS = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}.$$

Bu integrallarni yechish uchun C_p ning haroratga bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak. Lekin katta aniqlik talab qilinmagan-

da yoki haroratning kichik oralig'ida C_P = const deb qabul qilish mumkin: U holda:

$$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2} CpdT = n!\ p\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nCp\ln\frac{T_2}{T_1}$$

bo'ladi. Shuningdek, agar jarayon izoxorik bo'lsa:

$$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1}.$$

Yuqoridagi tenglamalardan ma'lum bo'lishicha qizdirilganda moddalarning entropiyasi ortar ekan. Modda holati, gazlarning harorati, hajmi va bosimi o'zgarganda entropiyasi ham o'zgaradi. Ideal gaz holatlarining o'zgarishini kuzataylik. I va II bosh qonunning muvozanat jarayonlari uchun umumlashgan tenglamasi

$$TdS \geq dU + \delta A$$

va

$$TdS \geq dU + pdV$$

dan

$$TdS = dU + pdV$$

yoki

$$ds = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

lardan foydalanamiz.

$$dU = nCVdT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

qiymat yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa, ideal gazlar uchun quyidagicha bo'ladi:

$$ds = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV,$$

bunda C_V = const, ya'ni C_V haroratga qarab o'zgarmaydi deb faraz qilib, tenglama integrallansa,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

hosil bo'ladi. Agar $T_1 = T_2$ bo'lsa, ya'ni gazning V_1 dan V_2 gacha kengayishi izotermik borsa,

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

bo'lganligidan,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Demak, gaz kengayganda uning entropiyasi ortar ekan. Ikki holat tenglamalari $p_1V_1 = RT_1$ va $p_2V_2 = RT_2$ dan ideal gazlar uchun

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2}$$

bo'lganligidan, $\frac{V_2}{V}$ ning qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa,

$$\Delta S = nCp \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Agar $T_2 = T_1$ bo'lsa.

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

bo'ladi. Demak, gazning bosimi ortishi bilan uning entropiyasi kamayar ekan. Ideal gazlar qonuniga muvofiq,

$$\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

va $\frac{T_2}{T_1}$ ning bu qiymati yuqoridagi tenglmaga qo'yilsa:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nCp \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Gazlarning aralashishi – diffuziya. Ikki xil gaz chegara sirt bilan ajralgan bo'lsin, birinchi gazdan n_1 mol (hajmi V_1) va ikkinchisidan n_2 mol (hajmi V_2) olaylik. Chegara sirtdagi teshik orqali gazlar bir-birida diffuziyalansin. Ma'lum vaqt o'tgandan so'ng butun hajmda $(V_1 + V_2)$ ikkala gaz bir tekisda taqsimlansin. Bu jarayon turg'un harorat va turg'un bosimda borsin. Bu jarayon natijasida birinchi gaz V_1 dan $(V_1 + V_2)$ gacha, ikkinchi gaz esa V_2 dan $(V_1 + V_2)$ gacha kengayadi. Yuqoridagi tenglamaga muvofiq birinchi gaz entropiyasining o'zgarishi:

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

Ikkinchi gaz entropiyasining o'zgarishi:

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}.$$

Entropiyaning umumiy o'zgarishi:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

Agar N_1, N_2 gazlarning mol nisbatlari bo'lsa va

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

va

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

bu qiymatlar yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa.

$$\Delta S = -R\left(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2\right)$$

Agar entropiyaning o'zgarishi bir mol gazlar aralashmasidan hosil bo'lgan gazlar aralashmasiga nisbatan hisoblansa:

$$\Delta S = -R\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \ln N_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln N_2\right)$$

yoki

$$\Delta S = -R\left(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2\right)$$

Bu jarayonda sistema entropiyasining ortishi yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdi.

Savol va topshiriqlar

1. Termodinamikaning ikkinchi qonuni qanday ta'riflanadi?

2. Entropiya nima? Modda suyuqlantirilganda harorat o'zgar-

may qolsa ham sistemaning entropiyasi nima uchun ortadi?

3.Erkin va bog'langan energiya haqida nimalarni bilasiz?

4.Karno siklini tushuntirib bering.

5.Entropiya va uning o'zgarishini tushuntirib bering.

6.Qaytar va qaytmas jarayonlar haqida bilasizmi?

7.Qaytar jarayonlarda termodinamika qonunlarining tatbiq etilishini tushuntirib bering.

8.Termodinamika II qonuniga berilgan ta'riflarni aytib bering.

9.Kelvin ta'rifini tushuntirib bering.

IV BOB.
GIBBS VA GELMGOLS ENERGIYASI

Izolatsiyalangan sistemada jarayonning yo'nalishi va muvozanatning qaror topish shartlarini entropiya qiymatlarining o'zgarishi ifodalaydi. Izolatsiyalanmagan sistemada turg'un haroratda boradigan jarayonlarda bu vazifani Gibbs energiyasi va Gelmgols energiyasi bajaradi. Bu ikkala funksiya 1960-yilgacha izotermik potensiallar deb. Gelmgols energiyasi izoxorik potensial yoki erkin energiya. Gibbs energiyasi-izobarik potensial yoki termodinamik potensial deb yuritiladi. Hozir ham «izotermik potensial» atamasi ishlatilib turiladi. Gelmgols va Gibbs energiyalari holat funksiyasi, ya'ni to'liq funksiya bo'lganligidan Gelmgols funksiyasi, Gibbs funksiyasi deb ham ataladi.

Ko'p jarayonlar izotermik-izoxorik ravishda-turg'un harorat va turg'un hajmda (T = Const, V = Const) yoki izotermik-izobarik ravishda turg'un harorat va turg'un bosimda (T = const, p = const) boradi. Shunga ko'ra, izotermik-izoxorik jarayonlarda Gelmgols energiyasi (funksiyasi), izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi (funksiyasi) qo'llaniladi. Gelmgols energiyasi, odatda, F harfi bilan belgilanadi. Gibbs energiyasi G harfi bilan belgilanadi.

Izotermik-izoxorik jarayonlarda uning yo'nalishini va muvozanat shartini Gelmgols energiyasi qiymati, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi qiymati o'zgarishini ifodalaydi.

Gelmgols funksiyasi. Izotermik-izoxorik jarayonlarga I va II qonunlarning birlashgan tenglamasini tatbiq etamiz.:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

yoki

$$\delta A \leq TdS - dU \cdot$$

Sistema I holatdan II holatga o'tganda, bu funksiyalar qiymatining o'zgarishini aniqlash uchun yuqoridagi ifodani T = Const holda integrallash kerak:

$$A \le T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

yoki

$$A \le T(U_1 - TS_2) - (U_2 - TS_2).$$

Agar

$$F = U - TS$$

deb qabul qilinsa:

$$A \le F_1 - F_2 = \Delta F$$

F – Gelmgols funksiya.

Shunday qilib, izotermik-izoxorik jarayonda bajarilgan ish Gelmgols funksiyaning kamayishiga teng yoki undan kichik bo'ladi. Agar jarayon qaytar bo'lsa, maksimal ish A_{max} bajariladi va u Gelmgols funksiyaning kamayishiga teng bo'ladi:

$$A_{max} = -\Delta F.$$

Agar jarayon qaytar bo'lmasa, bajarilgan ish Gelmgols funksiyaning kamayishidan kam bo'ladi:

$$A < -\Delta F.$$

Yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = F + TS$$

Sistemaning ichki energiyasini ikki energiya yig'indisidan– Gelmgols funksiyasining F va bog'langan energiya TS dan iborat deb qarash mumkin. Yuqoridagi tenglamalardan,

$$A = -\Delta F = -\Delta(U - TS).$$

Bu tenglamaga muvofiq, F ichki energiyaning ishga aylanishi mumkin bo'lgan, TS ishga aylanishi mumkin bo'lmagan qismidir va u faqat issiqlikka aylanadi. Agar sistemaga tashqaridan faqat bosim ta'sir etayotgan bo'lsa:

$$\delta A = pdV.$$

Bu vaqtda,

$$TdS \geq dU + pdV.$$

Bundan,

$$dU \leq TdS - pdV.$$

Ikkinchi tomondan,

$$F = U - TS.$$

Bu tenglamalar differensiallansa,

$$dF \leq dU - SdT - TdS.$$

Bu tenglamaga yuqoridagi tenglamadan dU ning qiymati olib qo'yilsa,

$$dF < -SdT - pdV.$$

Qaytar jarayon uchun,

$$dF = -SdT - pdV.$$

Demak,

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -p$$

va izotermik-izoxorik sharoitda (T = const. V = const) $dT = 0$, $dV = 0$ bo'lganligidan,

$$dF = 0$$

izoxorik va qaytmas jarayonlar uchun.

$$dF < -SdT - pdV$$

izotermik-izoxorik sharoitda.

$$dF < 0\,.$$

Umuman.

$$dF \leq 0\,.$$

Bundan ma'lumki, turg'un harorat va turg'un hajmda qaytar jarayon borganda Gelmgols funksiyasining qiymati o'zgarmaydi – qaytmas o'z-o'zicha boradigan jarayon sodir bo'lganda Gelmgols funksiyasining qiymati kamayadi, ya'ni bu sharoitda jarayon Gelmgols funksiyasi kamayadigan yo'nalishda boradi. Gelmgols funksiyaning qiymati minimumga yetganda, muvozanat qaror topadi. Demak, muvozanat shartining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$dF = 0,$$
$$dF > 0.$$

Gibbs funksiyasi. Turg'un harorat va turg'un bosimda boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartini Gibbs funksiyasi (G) qiymatining o'zgarishi ifodalaydi. Kengayish va mexanik ish bilan bir qatorda, ishning boshqa xillari ham hisobga olinganda umumiy bajarilgan ish:

$$\delta A = \delta A' + pdV$$

A – foydali ish. Ishning bu qiymati

$$TdS \geq dU + \delta A$$
$$TdS \geq dU + pdV$$

tenglamaga qo'yilsa,

$$\delta A \le TdS - dU - pdV$$

va bu tenglama integrallansa,

$$A \le T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1)$$

yoki

$$A \le (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2).$$

Agar,

$$G = U - TS + pV$$

deb belgilasak, G – Gibbs energiyasi bo'ladi. Yuqoridagi tenglamadan,

$$A \le -\Delta G.$$

Izotermik-izobarik sharoitda boradigan qaytar jarayon uchun

$$A_{max} = -\Delta G$$

kelib chiqadi. Bunda maksimal foydali ish Gibbs funksiyasining kamayishiga teng. Gibbs funksiyasi ta'rifiga muvofiq:

$$G = U - pV + TS = H - TS = F + pV.$$

Demak, yuqoridagi tenglamadan,

$$H = G + TS$$

kelib chiqadi.

Bu tenglamadan G – izotermik-izobarik jarayonlarda sistema energiyasi zaxirasining ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi.

Agar bu tenglama differensiallansa,

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp.$$

Demak, $TdS \geq dU + \delta A$, $TdS \geq dU + pdV$ tenglamalarga muvofiq. $dU \leq SdT - PdV$ ekanligi e'tiborga olinsa va dU ning qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$dG \leq -SdT + VdT .$$

Qaytar jarayon uchun:

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Qaytmas jarayon uchun:

$$dG < -SdT + Vdp.$$

Agar jarayon izotermik-izobarik ravishda borsa,

$$dT = 0,$$
$$dP = 0$$

bo'ladi va yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$dG \leq 0 .$$

Demak, o'z-o'zicha boradigan jarayonlarda Gibbs funksiyasining qiymati kamayadi, ya'ni jarayon Gibbs funksiyasining kamayishi tomon boradi. Gibbs funksiyasi minimum qiymatga ega bo'lganda, muvozanat qaror topadi. Termodinamik muvozanatning shartiga ko'ra

$$dU - TdS = -pdV$$

Demak, sistemaning muvozanat holatida termodinamik potensial va erkin energiya ***minimum qiymat*** oladi. Izoxorik va izotermik jarayonlarda esa

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT = 0.$$

Erkin energiya, entropiya va ichki energiya termodinamik potensiallar hisoblanadi. Bu shundan kelib chiqadiki, muvoznatlashgan jarayonlarda (izobarik, izoxorik va h. k.) ularda ayrim sistema parametrlari o'zgarmas saqlanadi va termodinamik potensialning kamayishi sistema tomonidan bajarilgan ishga teng bo'ladi.

Yuqoridagi tenglamalarni differensiallash yo'li bilan muhim munosabatlarni olish mumkin. Haqiqatan ham,

$$dF = -PdV - SdT$$

dan

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -p$$

$$dZ = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{dZ}{dT}\right)_p = -S$$

dan esa

$$\left(\frac{dZ}{dp}\right)_T = V$$

$$dH = dU + dVP + VdP = TdS + VdP$$

ekanligidan

$$\left(\frac{dH}{dS}\right)_p = T,$$

$$\left(\frac{dH}{dp}\right)_S = V$$

Termodinamikaning asosiy tenglamasi

$$TdS = dU + PdV$$

dan quyidagini olamiz:

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T \cdot$$

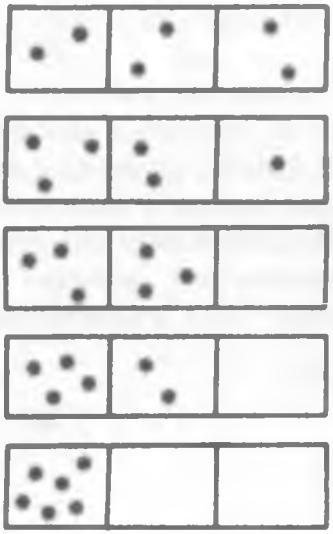
$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -P \cdot$$

IV .I. Termodinamik entimollik va entropiya

Molekulalarning issiqlik harakati boshqa harakat shakllaridan (xaotikligi, ya'ni tartibsizligi bilan) farq qiladi. Molekulalarning issiqlik harakatini xarakterlash uchun maxsus molekular tartibsizlik darajasining miqdor o'lchovini kiritish kerak.

Masalan, biror gaz molekulalarining hajmi bo'yicha taqsimotini ko'rsak, gazning har xil mikroskopik holatlari har xil ehtimollikka ega ekanligini aniqlashi mumkin.

Umuman, gazning mikroskopik holati bu bir-biriga yaqin bo'lgan mikroskopik holatlarni almashinishi bilan ifodalaniladi. Bu mikroskopik holatlar bir-biridan hajmining har xil qismida molekulalarning taqsimoti va har xil molekulalar o'rtasida energiya taqsimoti bilan farq qiladi. Mana shu bir-birini uzluksiz almashtirayotgan mikroholatlar soni (W) butun sistema makroskopik holatining tartibsizlik darajasini xarakterlaydi.



13-rasm. **Zarralarning mikrotaqsimlanishi.**

Statistik fizikada W kattalik berilgan ***makroholatning termodinamik ehtimolligi*** deyiladi. Termodinamik ehtimollik kattaligi ***entropiya*** bilan bog'langan, chunki bu ikkala kattalik muvozanat holatga eng katta qiymatga ega bo'ladi, har qanday termodinamik sistemaning muvozanat holatiga o'tishi entropiyaning ham, termodinamik ehtimollikning ham ortishiga olib keladi.

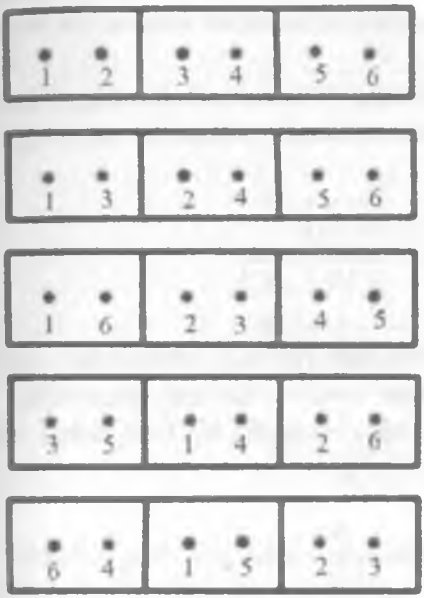
Sistemaning tartibsizlik darajasi bilan uning entropiyasi o'rtasida o'xshashlik bor. Shuning uchun Bolsman statistikasida molekulalar issiqlik harakati tartibsizlik darajasini tavsiflovchi funksiya sifatida entropiyani olish tavsiya etilgan. Bolsman entropiya S va termodinamik ehtimollik W ni quyidagicha munosabat orqali bog'ladi:

$$S = k \ln W + const.$$

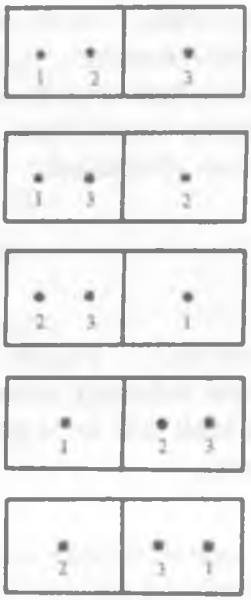
Demak, entropiya holat ehtimolligi logarifmga mutanosib ekan, bu yerda k – Bolsman doimiysi. Buni quyidagi orqali tushuntiramiz: bizga idish berilgan bo'lsin va u xayolan bir necha bo'lakchalarga ajratilgan bo'lsin. Idishda n ta zarracha bo'lib, xaotik harakatlanishi natijasida idish bo'lakchlariga u yoki bu tartib bilan joylashib, alohida makrotaqsimlanish hosil qiladi.

Faraz qilaylik, idish 3 ta bo'lakchadan iborat bo'lib, unda 6 ta zarracha bo'lsin (13-rasm). Bu rasmda zarralarning bir nechta makrotaqsimlanishi ko'rsatilgan. Agar oltita zarrani har birini raqamlab

chiqsak. u holda har qanday makrotaqsimlanish, masalan, *a* taqsimlanish mikrotaqsimlanishning yonida bo'ladi.



14-rasm. **Zarralarning makrotaqsimlanishi.**



15-rasm. **Zarralarning ikki mikro holatda joylashishi.**

14-rasmda *a* makrotaqsimlanishni berishi mumkin bo'lgan bir nechta mikrotaqsimlanishlar tasvirlangan. 14-rasmda tasvirlangan barcha mikrotaqsimlanishlar faqat bitta makrotaqsimlanish *a* ni beradi, chunki makrotaqsimlanish idish alohida bo'laklaridagi zarralar soni bilan aniqlanadi, zarra raqamlari bo'yicha emas. Olingan makroholatni, ya'ni uning termodinamik ehtimolligini beruvchi mikroholatlar sonini hisoblaymiz.

Oldin, 14, 15-rasmlarda tasvirlangan holatlardan osonroq holatlarni qaraymiz. Ikkita zarrachani olib, ularni idish ikki bo'lagiga bittadan joylashtiramiz. Bunday joylashtirish usuli faqat ikkita bo'ladi. Uchta zarrachani idishning ikki bo'lagiga olti xil usul bilan

joylashtirish mumkin (15-rasm). Xuddi shunday to'rtta zarrachani 24 xil usul bilan (24 = 4!, 6 = 3!, 2 = 2!) va h. k. joylashtirish mumkin. 15-rasmdagi ikkita mikroholatlar bir xil ko'rinishda ekanligini e'tiborga olsak, u holda mikrotaqsimlanishlar sonini ikki martaga kamaytirish mumkin.

Nazariy fizikada n ta holatdagi N ta zarrachalarning mikrotaqsimlanishlar sonini, ya'ni termodinamik ehtimollik quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$W_T = \frac{N!}{N_1!N_2!...N_3!}.$$

Bu yerda N_1 – birinchi holatdagi (bo'lak) zarrachalar soni, N_2 – ikkinchi holatdagi zarrachalar soni va hokazo. Yuqoridagi formulani idish ikki bo'lagida uchta zarracha bo'lishi holati uchun qo'llasak,

$$W_T = \frac{3!}{2_1!1_2!} = 3.$$

To'rtta zarrachani olti usul bilan ikki bo'lakka ikkitadan qilib joylashtirish mumkin:

$$W_T = \frac{4!}{2_1!2_2!} = 6.$$

Xuddi shu to'rtta zarrachani to'rt usul bilan bir bo'lakka uchtadan joylashtirish mumkin:

$$W_T = \frac{4!}{3_1!1_2!} = 4.$$

14-rasmdagi makroholatlar uchun termodinamik holatlarni hisoblaymiz:

$$W_T = \frac{6!}{2_1!2_2!2!} = 90,$$

$$W_T = \frac{6!}{3_1!2_2!1!} = 60,$$

$$W_T = \frac{6!}{3_1!3_2!0!} = 20,$$

$$W_T = \frac{6!}{4_1!2_2!0!} = 15,$$

$$W_T = \frac{6!}{6_1!0_2!0!} = 1.$$

Shunday qilib, eng katta termodinamik ehtimollik tekis taqsimlanishda bo'lar ekan, bunda usullar soni ham eng ko'p bo'ladi.

Isbotlashimiz mumkinki, ikkita holatning matematik ehtimollik nisbati, ularning termodinamik ehtimolliklari nisbatiga teng bo'ladi. Entropiya va holat ehtimolligi o'rtasidagi bog'lanishdan termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik tabiatga ega ekanligini ko'rsatish mumkin.

Bolsman formulasiga asosan bunday aytishimiz mumkin: tabiatda bo'layotgan hamma jarayonlar shunday yo'nalganki, u holat ehtimolligining ortishiga olib keladi.

Quyidagi misolda termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik xarakterga ega ekanligini ko'ramiz.

Ikkita jism olamiz, birining harorati 301 K, ikkinchisiniki 300 K va birinchi jismga uzatiladigan issiqlik miqdori 10^{-7} J ga teng bo'ladi. Bolsman formulasiga asoslanib, mana shu ikkita holatda bo'lgan jismlarning ehtimolliklar nisbatini jismlar entropiyasining o'zgarishini hisoblab topaylik. Issiqlik miqdori issiq jismdan

sovuqroq jismga o'tishini korib chiqaylik, keyin esa teskari yo'nalishda o'sha miqdordagi issiqlik sovuqroq jismdan issiqroq jismga o'tishini kuzataylik. Klauzius ta'rifiga binoan bu teskari jarayon umuman amalga oshmaydi, lekin statistik qonunlarga binoan bunday teskari jarayon ma'lum bir ehtimollikga ega. Jismning 300 K haroratda bo'lish ehtimolligini W_2 bilan, 301 K haroratda bo'lish ehtimolligini W_1 bilan belgilaymiz, unda

$$\Delta S = S_B - S_A = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = \frac{Q(T_A - T_B)}{T_A T_B}$$

ga asosan entropiyaning o'zgarishi quyidagiga teng bo'ladi:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{10^{-7}}{300} - \frac{10^{-7}}{301} = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

bundan,

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{\frac{10^{-7}}{9 \cdot 10^4 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}}} \approx e^{\frac{10^{12}}{12}}.$$

Yuqoridagiga asosan aytishimiz mumkinki, ya'ni 301 K haroratli jismdan 300 K haroratli jismga 10^{-7} J issiqlik miqdori $e^{\frac{10^{12}}{12}}$ marta tasodifan o'tishiga, 300 K haroratli 301 K haroratli jismga bir marta tasodifan issiqlik o'tishi to'g'ri kelar ekan. Sovuq jismdan issiq jismga issiqlik miqdori o'tishi bu $e^{\frac{10^{12}}{12}}$ martaga nisbatan juda ehtimolligi kam, demak, bu teskari jarayonni umuman kuzata olmaymiz.

Agar ikkita jismning yuqoridagi kuzatilayotgan harakatlarda bir-biriga uzatilayotgan issiqlik miqdori $12 \cdot 10^{-19}$ J ga teng bo'lsa, unda boshqa natija hosil bo'ladi ya'ni,

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{12}} = e^{\frac{12 \cdot 10^{-19}}{9 \cdot 10^{9} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}} = e = 2,7 .$$

Bunga asosan issiq jismdan sovuq jismga issiqlik miqdori 2,7 marta tasodifan o'tishiga bir marta teskari jarayon ham to'g'ri kelar ekan. Ammo shunday kichik miqdordagi issiqlikka ($12 \cdot 10^{-19}$ *J*) nisbatan termodinamikaning ikkinchi qonunini qo'llab bo'lmaydi.

Haqiqatda $12 \cdot 10^{-19}$ *J* energiyaga ayrim molekulalar 1000 daraja haroratda ega bo'ladi. Shunday qilib, ayrim yoki guruh molekulalarga nisbatan termodinamik va statistik usullarni qo'llab bo'lmas ekan. Yuqorida aytilganlarga asosan quyidagi xulosaga kelishimiz mumkin.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik qonundir. Termodinamikaning birinchi qonuni energiyaning saqlanish qonuniga muvofiq nisbatan tor ma'noga ega, chunki termodinamikaning birinchi qonuni issiqlik miqdori va ishni alohida ko'rib chiqadi, buni esa alohida molekulalarga nisbatan qo'llab bo'lmaydi. Energiyaning saqlanish qonunini har qanday joyda (molekula, mikrojarayonga, mikrojismga nisbatan) qo'llasa bo'ladi.

Alohida molekulaga nisbatan $dQ = dU + dA$ ni yozib bo'lmaydi, chunki u fizik ma'noga ega emas. Lekin, energiyaning saqlanish qonunini ayrim molekulaga va boshqa mikrohodisalarga nisbatan qo'llasa bo'ladi. Demak, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari statistik xarakterga ega va bu qonunlarni elementar aktlarga nisbatan qo'llab bo'lmaydi.

Savol va topshiriqlar

1. *Termodinamik potensiallarni tushuntirib bering.*
2. *Entalpiya nima uchun o'rganiladi?*
3. *Termodinamik ehtimollik nima?*
4. *Gibbs va Gelmgols funksiyalarini tushuntiring.*
5. *Erkin va bog'langan energiya haqida tushuntiring.*

6. Termodinamikaning birinchi qonuni qanday qonun hisoblanadi va qayerlarda tatbiq etiladi?

7. Termodinamika qonunlarining qo'llanilish sohalarini tushuntiring.

8. Termodinamikaning uchinchi qonuniga ta'rif bering va tushuntiring.

9. V. Nernst olib borgan tajribalarni tushuntirib bering.

10. Absolut entropiya qanday hisoblanadi?

V. BOB

FAZALAR QOIDASI VA FIZIK-KIMYOVIY TAHLIL

Ma'lumki, kimyoviy jarayonlar anchagina murakkab tarzda boradi – jarayon davomida moddalarning (agregat) holati va allotropik shakllari o'zgaradi, ya'ni yangi sohalar (fazalar) hosil bo'ladi yoki yo'qoladi. Ana shu sohalarning mavjud bo'lish shartlari, sohalar (fazalar) bo'yicha moddalarning taqsimlanishi, bir agregat holatdan ikkinchi holatga o'tish shartlari, haroratning bosim ta'sirida o'zgarishi singari xossalar bilan tanishib chiqamiz.

Yuqoridagi mavzularda sistema haqida ma'lumotga ega bo'lgan edik, endi shu sisitema qismalarida boradigan jarayonlar bilan tanishib chiqamiz. Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajralgan, ulardan o'z termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qismi **faza** deyiladi. Fazan bir xil tarkib va bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Bir fazadan iborat sistema ***gomogen sistema*** va bir necha fazadan iborat sistema ***geterogen sistema*** deyiladi. Suyuq va qattiq fazalar ***quyuqlashgan*** (kondensatlangan) ***fazalar*** deyiladi. Muvozanatda turgan sistema holati fazalar soni, kimyoviy tarkibi va termodinamik xossalari bilan tavsiflanadi. Agar bu uch xususiyat ma'lum bo'lsa, sistemaning holati aniqlangan hisoblanadi. Sistema tarkibi – komponentlar soni, termodinamik xossalari esa erkinlik darajalari soni bilan tavsiflanadi.

Komponentlar soni. Sistemadan ajratib olinganda mustaqil mavjud bo'la oladigan moddalar – ***komponentlar*** yoki ***tarkibiy qismlar*** deyiladi. Masalan, NaCl ning suvdagi eritmasida H_2O va NaCl dan tashqari, bu moddalardan hosil bo'lgan ionlar Na^+, Cl^-, H^+, OH^- ham mavjud. Bu ionlar sistemadan tashqarida mavjud bo'la olmaydi. Shunga ko'ra, ular komponent bo'la olmaydi.

H_2O va NaCl ni esa komponent deb hisoblash mumkin. Demak, NaCl ning suvdagi eritmasida ikkita komponent bor. Sistemadagi har qaysi fazaning kimyoviy tarkibini aniqlash uchun zarur bo'lgan modda xillarining (komponentlarning) eng kichik soni ***sistemaning komponentlar soni*** deb ataladi. Masalan, oddiy sharoitda muvozanatda H_2, O_2 aralashmasi bo'lsin. Bularning konsentratsiyasi bir-biriga bog'lanmagan, chunki ular orasida bu haroratda hech qan-day kimyoviy reaksiya bormaydi. Shunga ko'ra, fazalar konsentratsiyasini aniqlash uchun ikkala komponentning tarkibini bilish kerak bo'ladi, binobarin, bu sistemada komponentlar soni ikkiga teng. Agar muvozanat holatda komponentlar orasida kimyoviy reaksiya borsa, komponentlar sonini topish uchun tarkibiy qismlar sonidan kimyoviy reaksiyalar soni ayriladi. Faraz qilaylik, H_2 va O_2 aralashmasi shunday sharoitda muvozanatda turgan bo'lsinki, ular o'rtasida bitta reaksiya borsin:

$$H_2+O_2=H_2O$$

Bu vaqtda ularning konsentratsiyasi ekvivalent nisbatda o'zgaradi. Demak, bu holda uchta (H_2, O_2, H_2O) tarkibiy qism mavjud. Lekin, komponentlar soni 3–1 = 2 bo'ladi. Demak, fazalar tarkibini aniqlash uchun xohlagan ikki komponent H_2, O_2 yoki H_2, H_2O yoki H_2O, O_2 larning konsentratsiyasini bilish kifoya. Agar ikki komponentning konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, uchinchi komponentning konsentratsiyasini muvozanat konstantasi qiymatidan foydalanib hisoblash mumkin.

Shuningdek, $CaCO_3$, CaO, CO_2 sistemasida quyidagi reaksiya boradi:

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO-CO_2$$

Bu sistemada uchta komponent mavjud bo'lsa ham komponentlar soni 2 ga teng.

Sistemada uch komponent NH_4Cl, NH_3, HCl mavjud bo'lsin. Bu komponentlar orasida ikkita bog'lanish (tenglama) mavjud:

$$NH_4Cl_{(q)} \leftrightarrow NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$$

Bu reaksiya uchun,

$$K_C = [NH_3] \cdot [HCl]$$

Ikkinchi tomondan,

$$[NH_3] = [HCl]$$

Demak, komponentlar soni, ya'ni bog'lanmagan o'zgaruvchilar soni 3–2 = 1 ga teng. Agar dastlabki NH_4Cl miqdori, sistemaning harorati va hajmi ma'lum bo'lsa, NH_3 va HCl miqdorlarini yuqoridagi tenglamalar yordamida hisoblash mumkin.

Erkinlik darajalari soni. Sistemaning termodinamik xossasi harorat, hajm, bosim, konsentratsiya bilan tavsiflanadi. Sistemaning termodinamik xossasini aniqlash uchun zarur bo'lgan **parametrlarning** eng kichik soni – ***erkinlik darajalari soni*** deyiladi. Masalan, sistema gaz holatdagi bir komponentdan iborat bo'lsin. Bu sistemaning termodinamik holatini aniqlash uchun kamida nechta parametr ma'lum bo'lishi kerak? Faraz qilaylik, bir parametr, masalan, sistema harorati ma'lum bo'lsin. Ma'lum bu haroratda V va p lar Boyl–Mariott qonuni chegarasida (agar gaz ideal gaz deb qabul qilinsa) bir qancha qiymatga ega bo'lishi mumkin, ya'ni, V, p lar qiymatini aniqlash uchun shuning o'zi kifoya emas. Faraz qilaylik, ikki parametr, masalan, T, p ma'lum bo'lsin. Ma'lum T, p qiymatida V bitta qiymatga ega bo'lishi mumkin. Bu qiymatni

$$pV = nRT$$

tenglamadan foydalanib hisoblash mumkin. Demak, sistemaning termodinamik xossasini aniqlash uchun kamida ikki parametr qiymati ma'lum bo'lishi kerak. Demak, ushbu misolda sistemadagi erkinlik darajalari soni 2 ga teng.

Ma'lum miqdordagi bir komponent muvozanatda turgan ikki faza – suyuqlik va bug' fazani hosil qilgan bo'lsin. Faraz qilaylik,

sistemaning harorati ma'lum bo'lsin. Yana yuqoridagidek mulohaza yuritaylik. Ma'lum suyuqlikning bug' bosimi faqat haroratga bog'liq, ya'ni ma'lum haroratda bug' bosimi to'g'ri keladi. Shunday qilib, harorat ma'lum bo'lsa, bosimi ham ma'lum bo'ladi. Ikkita parametr ma'lum bo'lgandan so'ng uchinchi parametr qiymati yuqorida bayon etilganidek aniqlanadi. Demak, bu sistemada erkinlik darajalari soni birga teng ekan. Erkinlik darajalari sonining yana bir ta'rifi quyidagicha: erkinlik darajalari sonining fazalar sonini o'zgartirmasdan turib ma'lum chegarada o'zgartirilishi mumkin bo'lgan mustaqil o'zgaruvchi kattaliklar parametrlari soniga teng.

Sistemada muvozanat sharti kimyoviy potensial yordamida ifodalanganda quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G = \sum \mu_i \cdot dn_i = 0 .$$

Faraz qilaylik, sistema ikki α va β fazadan iborat bo'lsin. Shu ikki faza bo'yicha komponentlarning taqsimlanishini kuzataylik. Bu komponentlardan i – komponentning taqsimlanishini ko'rib chiqamiz. i – komponentning juda kichik miqdori α fazadan β fazaga o'tgan bo'lsin. Agar i komponentning α va β fazadagi kimyoviy potensiali $\mu_i^{(\alpha)}$, $\mu_i^{(\beta)}$ shaklida ishoralansa, i – komponentning α fazadagi izobarik potensiali

$$dG^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} \cdot dn_i$$

qadar kamayadi, β fazada esa

$$dG^{(\beta)} = \mu_i^{(\beta)} \cdot dn_i$$

qadar ko'payadi. Sistemada izobarik potensialning umumiy o'zgarishi fazalar bo'yicha o'zgarishining yig'indisiga teng bo'ladi:

$$\Delta G = dG^{(\alpha)} + dG^{(\beta)} = \mu_i^{(\alpha)} \cdot dn_i + \mu_i^{(\beta)} \cdot dn_i .$$

dn_i ning qiymati ikkala fazada teng bo'lib, faqat qarama-qarshi ishoraga ega bo'lgani uchun

$$dn_i^{(\alpha)} = dn_i^{(\beta)}$$

va

$$dn_i > 1$$

bo'ladi.

$$\Delta G = \left(\mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(\beta)}\right) \cdot dn_i$$

Muvozanat qaror topganda $\Delta G = 0$ bo'lgani uchun

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$$

i – komponentga nisbatan α va β fazalar muvozanatining sharti ikkala fazada i – komponentning kimyoviy potensiallarining tengligidir.

Boshqa komponent va fazalar uchun ham bu shart o'z kuchini saqlab qoladi. Agar bir qancha fazalar bo'yicha bir necha xil komponentlar taqsimlangan bo'lsa, fazalararo muvozanat sharti hamma fazalarda har qaysi komponent kimyoviy potensialining tengligidir.

Demak, i – komponentning o'z-o'zicha α dan β ga o'tish sharti

$$\mu_i^{(\alpha)} > \mu_i^{(\beta)}.$$

Yuqoridagi tenglamaga binoan

$$\mu = \mu_0 + RT \ln f .$$

bo'lgani uchun muvozanat sharti:

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)}.$$

Ya'ni α va β fazadagi uchuvchanliklarning tengligini ko'rsatadi.

Agar gazlar ideal gaz qonuniga bo'ysunsa, uchuvchanlikni parsial bosim bilan almashtirish mumkin, bunday holda:

$$p_i^{(\alpha)} = p_i^{(\beta)}.$$

Demak, i – komponentlar o'z-o'zicha α va β ga o'tish sharti

$$f_i^{(\alpha)} > f_i^{(\beta)}$$

yoki

$$p_i^{(\alpha)} > p_i^{(\beta)}$$

V. 1. Fazalar qoidasi

Fazalar qoidasi yoki ***Gibbsning fazalar qoidasi*** muvozanatdagi geterogen sistemalarga qo'llaniladi. Bu qoida, asosan, termodinamika qonunlarining geterogen sistemalarga tatbiq etilishidan iborat. Fazalar qoidasi geterogen sistemani xarakterlovchi kattalik – fazalar soni (F) komponentlar soni (K) va erkinlik darajalari soni (C) ni bir-biri bilan bog'laydi:

$$\varphi(F,\ K,\ C) = 0.$$

Muvozanatda hamma fazalarda harorat, bosim va har qaysi komponentning kimyoviy potensiali bir xil bo'ladi.

Muvozanatda har qaysi fazaning holati harorat, bosim va hamma komponentlarning mustaqil o'zgaruvchi konsentratsiyalari bilan tavsiflanadi. K – komponent tutgan fazaning kimyoviy takibini bilish uchun $(K–1)$ komponentlar konsentratsiyasini bilish kifoya. Shunday qilib, F – fazaning tarkibini bilish uchun $F(K–1)$ mustaqil komponentlar sonini bilish, ya'ni mustaqil o'zgaruvchi parametrlarni bilish kerak. Sistemaning termodinamik holatini aniqlash uchun T, V, p lardan ikkitasini bilish lozim. Shunday qilib, mustaqil o'zgaruvchilar (noma'lumlar) soni $[(K–1)F+1]$ ga teng bo'ladi.

Yuqorida bayon etilganidek, bu mustaqil o'zgaruvchilar bir-biriga bog'lanmagan bo'lsa, mustaqil o'zgaruvchilar soni *[(K–1)+2]* ga teng. Agar bunday tenglamalar bo'lsa, mustaqil o'zgaruvchilar soni *F (K–1)+2* dan tenglamalar soni ayriladi.

Sistemadagi komponentlar 1, 2, 3, ..., *K* bilan, fazalar esa 1, 2, 3, 4, ..., *F* bilan ifodalanadi. Komponentning qanday bo'lmasin biror fazadagi kimyoviy potensialini yozishda potensial ishorasi o'ng tomonining pastiga, shu komponentning yuqorisiga esa fazalar sonini ko'rsatamiz. Komponentlarni bir-biri bilan bog'laga tenglamalar sonini hisoblaylik: muvozanat vaqtida har qaysi komponentning kimyoviy potensiali hamma fazalarda bir xil bo'lgani uchun:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)};\ \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)};\ ...;\ \mu_1^{(F-1)} = \mu_1^{(F)}$$

(F–1) tenglama

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)};\ \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)};\ ...;\ \mu_2^{(F-1)} = \mu_2^{(F)}$$

(F–1) tenglama

$$\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)};\ \mu_K^{(2)} = \mu_K^{(3)};\ ...;\ \mu_K^{(F-1)} = \mu_K^{(F)}$$

(F–1) tenglama

Demak, tenglamalar soni *(F–1)K* ga teng. Shunga ko'ra, mustaqil o'zgaruvchi parametrlar soni, ya'ni erkinlik darajalari soni teng:

$$C = [F(K-1)+2]-[K(F-1)]$$

va bundan,

$$C + F = K + 2$$

bo'ladi. Bu tenglama ***fazalar qoidasining ifodasi***dir.

Bu qoidadan kelib chiqadigan ba'zi bir natijalarni ko'rib chiqay-

lik. Faraz qilaylik, sistemada komponentlar soni birga teng bo'lsin ($K = 1$), bunda yuqoridagi tenglamaga muvofiq,

$$C + F = 3$$

Demak, agar

$F = 1$ bo'lsa, $C = 2$

$F = 2$ bo'lsa, $C = 1$

$F = 3$ bo'lsa, $C = 0$

bo'ladi. Erkinlik darajalari soni kamaygan sari muvozanatda turadigan fazalar soni ko'payib boradi. Demak, bir komponentli sistemada bir vaqtning o'zida eng ko'pi bilan 3 faza muvozanatda bo'lishi mumkin. Ikki komponentli sistemada yuqoridagi tenglamaga muvofiq bu qiymat 4 ga teng.

Geterogen sistemalar ikki sinfga bo'linadi: komponentlar soni bo'yicha – bir-ikki va h. k. komponentli sistemalar va erkinlik darajalari soni bo'yicha $C = 0$ bo'lganda, nol variantli, $C = 1$ da (yoki mono) variantli, $C = 2$ da (bi) varinatli sistema va h. k.

V.2. Suyuqliklarning tuzilishi va fazolardagi muvozanat

Moddalar uch agregat holatda (gaz, suyuq, qattiq) bo'lib, ularning fizik xususiyatlari holat parametrlari o'zgarishi bilan bir-biridan farq qilishi yoki o'xshash bo'lishi mumkin. Masalan, normal sharoitda gaz molekulalari orasidagi masofa ularning o'lchamligiga nisbatan juda katta bo'lib, zichligi kichik va siqiluvchan bo'ladi, ya'ni gaz molekulalari orasidagi o'zaro tortishish kuchi kichik bo'lganligidan u o'zi solingan idish hajmini to'la egallaydi va idish shaklini oladi.

Suyuqlik molekulalari esa bir-biriga juda yaqin joylashgan bo'lib, ular orasidagi o'zaro ta'sir kuchi gaz molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir kuchidan bir necha yuz marta katta bo'lib, zichligi

gazlar zichligdan yuz martalab katta, juda kam siqiluvchandir. Bu xususiyati jihatidan suyuqliklar qattiq jismga yaqin turadi.

Kritik haroratga yaqin haroratda suyuq holat va to'yingan bug' xususiyatlari (zichligi, siqilishi) bir-biriga juda yaqin bo'lib, suyuqlik gazga o'xshasa, erish haroratida suyuqlik o'zining ko'pchilik xususiyati bilan qattiq jismga o'xshaydi. Suyuqlik, gaz kabi, o'zi qo'yilgan idish shaklini olsa-da, lekin qattiq jism kabi ma'lum hajmni egallaydi.

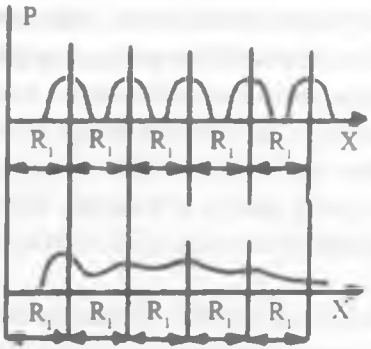
Gazlarda molekulalar betartib harakatda bo'lsa, qattiq jismlarda molekulalar o'z muvozanat holati atrofida faqat tebranma harakat qiladi, ya'ni qattiq jism molekulalarini joylashishida aniq tartib mavjuddir.

Suyuqlik molekulalari qattiq jism molekulalari kabi zich joylashgan bo'lsa-da, uning o'z hajmini o'zgartirishi suyuqlik molekulalarini (gaz molekulalaridek bo'lmasa-da) ozmi-ko'pmi bir-biriga nisbatan erkin harakat qilishini ko'rsatadi. Shunday qilib, gaz holati (molekulalar erkin harakati) bilan qattiq holat (molekulalar muvozanat holati atrofida tebranadi) oralig'idagi modda holati suyuq holatdir.

Yuqorida aytilgan fikrlarning to'g'riligini suyuqliklarning rentgen strukturasini tahlil qilish bilan ham tasdiqlash mumkin. 16-rasmda kristall va suyuqliklarda atomlarning taqsimlanish ehtimolligi (P) keltirilgan.

Biron-bir atomni sanoq boshida deb olib shundan ma'lum yo'nalishda R_1 masofada boshqa atom borligini bilmoqchi bo'lsak, issiqlik harakati hisobga olinmaganda, R_1 masofadan kam masofada atomni uchratish ehtimoli nolga teng bo'ladi. R_1 **masofada bu ehtimollik birga teng bo'ladi.**

Shuningdek, tanlangan yo'nalishda keyingi atom oldingi atomdan faqat R_1 masofada turadi. R_1 **dan katta va** $2R_1$ **dan kichik masofada atomni bo'lish ehtimoli nolga teng bo'lib** $2R_1$ **masofada birga teng bo'ladi.** Shunday qilib, tanlangan atomdan ma'lum bir yo'nalishda R_1 masofaga karrali oraliqda atomni uchratish ehtimoli birga teng.



16-rasm. **Kristall va suyuqliklarda atomlarning taqsimlanish ehtimolligi**

Agar atomlarning issiqlik harakati hisobga olinsa, ularning R_1 masofadan ozgina farqli masofalarda uchratish ehtimoli noldan farqli bo'ladi. Atom qo'shni atomga bir yaqinlashsa (masofa R_1 dan kichik), undan bir uzoqlashadi (R_1 dan bir oz katta). Sanoq boshida turgan atomdan boshqa atomlarni qanday masofada bo'lishi va ular orasidagi masofani o'zgarish ehtomoli 16-rasmda ko'rsatilgan grafikda berilgan. Grafikda ko'rinadiki (yuqoridagi egrilik), har bir nR_1 oraliqda atomni bo'lish ehtimolligi kengligi (egrilikning qo'ng'iroqsimon qismining kengligi) bir xildir. Ana shu kenglikning o'zgarmas qolishi kristall bo'yicha tartibning saqlanishini, demak, kristallda ham yaqin, ham uzoq tartib borligini ko'rsatadi.

Suyuqliklarda esa egrilikning ko'rinishi boshqachadir (pastki egrilik). Suyuqliklarda ham atom ma'lum masofada uchrash ehtimolligi (P) sifat jihatdan kristalldagi kabidir. Lekin egrilikdagi birinchi qo'ng'iroqsimon qismdagina maksimum yaqqol ko'rinib, $2R_1$, $3R_1$ va hokazo oraliqlarda maksimum kamayib boradi va oxiri deyarli yo'qoladi. Demak, tanlab olingan suyuqlik atomidan faqat R_1 masofada boshqa atomning bo'lish ehtimolligi eng katta bo'lib (kristallardagi kabi), masofa ortgan sari ehtimollik kamayib, istalgan masofada atomni bo'lish ehtimolligi bir-biriga tenglashib

qoladi (gazlardagi kabi). Bu esa suyuqliklarda yaqin tartib mavjud bo'lib, uzoq tartib yo'qligini ko'rsatadi.

Shuni aytish kerakki, ehtimollikni ko'rsatuvchi egrilikdagi maksimumning o'ng qismi nolgacha tushmaydi. Bu shuni ko'rsatadiki, suyuqliklarda tanlangan zarraga yaqin zarra aniq bir zarra bo'lmay o'zgarib turadi. Shuning uchun tanlangan molekulaga yaqin molekulalar soni to'g'risida gap yuritilsa, faqat o'rtacha son to'g'risida fikr yuritish mumkin.

Yuqorida suyuqliklarning xususyati holat parametriga qarab qattiq jism xususiyatiga yoki gaz xususiyatiga yaqin bo'lishi to'g'risida fikr yuritgan edik. Suyuqlikning xususiyatini bunday ikkilangan bo'lishiga sabab, suyuqlik molekulalari harakatining o'ziga xosligidir. Qattiq jism molekulalari muvozanat holati atrofida tebranma harakat qiladi, gaz molekulalari harakati esa to'la betartib bo'ladi.

Suyuqlik molekulalari qattiq jism molekulalari kabi qandaydir muvozanat holati atrofida tebranadi. Lekin bu tebranish o'rni miqdor bo'lmay ma'lum τ vaqtdan keyin boshqa o'ringa siljiydi (10^{-8} *sm*) va bu o'rinda tebrana boshlaydi.

Molekula o'zining bir vaqtinchalik muvozanat holatidan ikkinchi holatiga o'tganda, uning boshqa molekulalar bilan aloqasi uziladi. Aloqa uzilishi uchun W energiya sarflanadi. Molekula yangi o'ringa sakrab o'tgandan keyin bu o'rin atrofidagi molekulalar bilan aloqada bo'ladi. Bunda W energiya ajralib chiqadi.

Shunday qilib, molekula «eski» o'rindan «yangi» o'ringa o'tganda uning potensial energiyasi W ga ortadi. Bu energiyani aktivatsiya energiyasi deyiladi va boshqa molekulalar energiyasi hisobiga bo'ladi.

Agar suyuqlik molekulasini ma'lum o'rinda vaqtincha tebranish davrini τ_0 desak, shu o'rinda-tebranish (o'troqlik) vaqti

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}$$

bo'ladi.

τ – molekulaning «o'troq» holati mavjud bo'lishining o'rtacha

vatqi ***relaksatsiya vaqti*** deb yuritiladi va formuladan ko'rinadiki, harorat ortishi bilan u kamayib, aksincha kamayishi bilan ortadi.

Agar suyuqlik harorati kritik haroratga yaqin bo'lsa, suyuqlik molekulasining muvozanat holati atrofida tebranish chastotasi 10^{12}–10^{13} *Hz* bo'lib, o'z o'rnida taxminan 10^6 marta tebranib boshqa o'ringa sakraydi. Bu sakrashlar har sekundda 10^5–10^6 marta bo'ladi. Harorat pasayishi bilan bu sakrashlar soni kamayib, suyuqlik yopishqoq bo'lib qoladi.

Tajribalar ko'rsatadiki, suyuqliklarning hajmiy kengayish koeffitsiyenti gazlarnikiga nisbatan kichik bo'lib, xarakterli tomoni shundaki, bosim ortishi bilan hamma suyuqliklar uchun bu koeffitsiyent deyarli bir xil bo'ladi.

Umuman olganda, harorat ortishi bilan suyuqliklarning issiqlik sig'imi oz bo'lsa-da ortadi, lekin C_p va C_v o'rtasida farq juda kichik bo'ladi. Suyuqliklarning yopishqoqligi gazlarnikiga nisbatan juda katta bo'lib, harorat ortishi bilan kamayadi. Har xil suyuqliklar uchun yopishqoqlik koeffitsiyenti bir-biridan katta farq qiladi. Masalan, uy haroratida suv yopishqoqligi glitserin yopishqoqligidan 250 marta kamdir.

Suyuqliklarning muhim xususiyatidan biri o'zi solingan idish devori bilan chegaralanmagan erkin sirtiga ega bo'lish xususiyatidir. Agar suyuqlik tomchisiga og'irlik kuchi ta'sir qilmasa, tomchi shar shaklini oladi, ya'ni uning sirti eng kichik bo'lishga intiladi. Bunga sabab suyuqlik sirtidagi molekulalarni alohida energetik holatda bo'lishidir.

Suyuqlik qizdirilganda uni tashkil etgan molekulalarning xaotik harakat o'rtacha kinetik energiyasi oshadi. Buning natijasida molekulalar orasidagi masofa oshib, suyuqlikning hajmini oshishiga olib keladi. Suyuqliklarning issiqlikdan hajmiy kengayishi xuddi qattiq jismlarnikidek hajmiy kengayishning harorat koeffitsiyenti bilan tavsiflanadi va issitilgan suyuqlik hajmi quyidagi formula orqali topiladi:

$$V = V_0 \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T),$$

bunda V_0 – qizdirulgunga qadar suyuqlik hajmi, V – qizdirilgandan keyin suyuqlik hajmi, $\Delta T = T\text{-}T_0$, bunda T_0 – qizdirulgunga qadar suyuqlik harorati, T – qizdirilgandan keyin suyuqlik harorati, b – hajmiy kengayishning harorat koeffitsiyenti.

Agar (1) formuladan β ni topsak:

$$\beta = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta V}{V_0}$$

bo'ladi.

Demak, b suyuqlik hajmining kengayishi $\frac{\Delta V}{V_0}$ ning haroratning o'zgarishi ΔT ga nisbatiga teng ekan, ya'ni suyuqlikning harorati 1 K ga o'zgarganda uning hajmi boshlang'ich hajmining qancha qismiga o'zgarganligini ko'rsatadi.

Suyuqliklarning issiqlikdan kengayish koeffitsiyenti (β) ning son qiymatlari harorat va bosimga bog'liqdir. Bir xil harorat va bosimlarda turli suyuqliklarning issiqlikdan kengayish koeffitsiyenti β keskin o'zgaradi. Masalan, 20°C da suv uchun $\beta = 15 \cdot 10^{-5} \frac{1}{^\circ C}$, benzol uchun , $\beta = 124 \cdot 10^{-5} \frac{1}{^\circ C}$ suyuq karbonat kislota uchun $\beta = 1050 \cdot 10^{-5} \frac{1}{^\circ C}$, glitserin uchun $\beta = 53 \cdot 10^{-5} \frac{1}{^\circ C}$ va hokazo. Haroratning teng oshishi bilan β tez oshadi.

Karbonat kislota uchun harorat 0°C dan 20°C ga ko'tarilganda, issiqlikdan kengayish koeffitsiyenti β 2 marta ortadi. Bosimning oshishi esa issiqlikdan kengayish koeffitsiyenti β ning qiymatini bir qadar kamaytiradi. Suv anomal issiqlikdan kengayishga ega.

Haroratning 0°C dan 3,98°C gacha intervalida issiqlikdan kengayish koeffitsiyenti β manfiy qiymat oladi. Isitish vaqtida suvning hajmi kamayib, 3,98°C da suv eng katta zichlikka ega bo'ladi. Bu

haroratda $\beta = 0$ bo`ladi. Bosimning oshishi bilan maksimal zichlikdagi harorati tushadi va uni quyidagicha empirik formula yordamida hisoblanadi:

$$t_{\rho_{max}} = 3,98 - 0,0225$$

Bunda p– bosim, atmosferalarda o`lchaniladi. Suvning anomal kengayishining sababi shundaki, suv molekulasining tarkibi har xil bo`ladi. Faqat H_2O emas, balki $2H_2O$ va $3H_2O$. Bu molekulalarning nisbiy miqdori harorat va bosimga bog`liq ravishda o`zgaradi.

Quyidagi jadvalda 20℃ da ba`zi suyuqliklarning hajmiy kengayishining harorat koeffitsiyenti keltirilgan:

T/r	Suyuqlik	β, $10^{-6}\ \frac{1}{^\circ C}$
1	Suv	208
2	Glitserin	505
3	Simob	181
4	Benzin	1100
5	Kerosin	900
6	Benzol	1237
7.	Atseton	1487

Quyidagi jadvalda esa suvning har xil haroratlarda hajmiy kengayishining harorat koeffitsiyenti keltirilgan:

T/r	Suv harorati, ℃	β, $10^{-6}\ \frac{1}{^\circ C}$
1	3	–15
2	4	0
3	5	17

4	10	95
5	20	208
6	30	300
7	40	390
8	50	460
9	60	530
10	80	630
11	90	700
12	100	750
13	150	1030

Ma'lumki, zichlik $\rho = \frac{m}{V}$ formula orqali topiladi. Demak, suyuqlik isitilganda uning hajmi ortadi va uning zichligi esa kamayadi. Suyuqlik zichligi o'zgarishining haroratga bog'liqligini quyidagicha topamiz, ya'ni (1) formulada V ning o'rniga $V = \frac{m}{\rho}$ ni qo'yamiz va

$$\frac{m}{\rho} = \frac{m}{\rho_0} \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T) \quad .$$

yoki

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1 + \beta \cdot \Delta T)}$$

bo'ladi.

Turmushda va texnikada suyuqliklarning issiqlikdan kengayishini albatta, e'tiborga olish zarur. Masalan, yopiq idishda saqlanadigan suyuqlik qizisa, potlashni yuzaga keltirishi mumkin va hokazo.

Ma'lumki, erish nuqtasi yaqinida modda qattiq va suyuq fazalari issiqlik sig'imlari bir-biridan juda kam farq qiladi, bu esa qattiq jism

va suyuqlikning strukturalari o'xshashligidan darak beradi. Suyuqliklarning issiqlik sig'imi ularning molekular og'irligiga bog'liq bo'ladi, ya'ni molekular strukturasiga. Issiqlik sig'imi nazariyasiga asosan suyuqlikning molekular og'irligi katta bo'lsa, uning issiqlik sig'imi ham yuqori bo'ladi.

Bu hol organik suyuqliklarda yaqqol namoyon bo'ladi (H, O, C, N), chunki ular ko'p sonli yengil elementlardan iborat bo'lib, erkinlik darajalari katta, shuning uchun issiqlik sig'imi yuqori. Xona haroratida amil spirt $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$ molekulasi 18 ta atomdan iborat bo'lib, C_m molekular issiqlik sig'imi $203\ \frac{J}{g \cdot mol \cdot ^\circ C}$ ga yoki skipidar molekulasi 26 ta atomdan iborat va

$$C_m = 285\ \frac{J}{g \cdot mol \cdot ^\circ C}$$

ga teng.

Bunday suyuqliklarning issiqlik sig'imi haroratga juda bog'liq, organik suyuqliklar uchun bu bog'lanish quyidagicha bo'ladi:

$$C_P = a + bT,$$

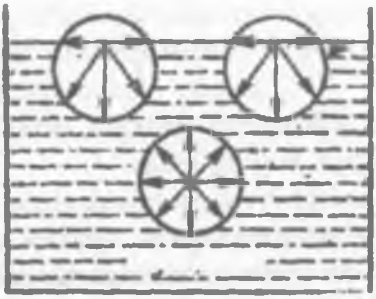
bunda a va b – koeffitsiyentlar bir sinf suyuqliklari uchun bir xil, masalan, spirt, efir va hokazo.

Suyuqlik ichidagi har bir molekula o'zini o'rab olgan boshqa molekulalar bilan o'zaro ta'sirda bo'ladi. O'zaro ta'siri o'rganilayotgan ikki molekula orasidagi masofa ortib borishi bilan ta'sir kuchi kamayib boradi va qandaydir R masofadan keyin nolga teng bo'lib qoladi.

Shunday qilib, tanlangan molekula atrofida markazi shu molekulada yotgan R radiusli sfera o'tkazsak, biz tanlagan molekula shu sfera ichida yotgan hamma molekulalar bilan o'zaro ta'sirlashadi. Ana shu sferadan tashqarida yotgan molekulalar bilan ta'siri hisobga olmasa ham bo'ladi. R radiusni ta'sir radiusi, sferani esa ta'sir

sferasi deb atalib, $R = 10^{-9}\,m$ ga teng.

Suyuqlikning ichki qismida turgan 1 molekulani va suyuqlik sirtida turgan 2 yoki 3 molekula atrofida ta'sir sferasini chizaylik (17-rasm).



17-rasm. **Suyuqlik molekulalarining o'zaro taqsimlanishi**

Suyuqlik ichida turgan 1 molekulaga sfera radiusi bo'yicha yo'nalgan kuchlar ta'sir qilib, bu kuchlar teng ta'sir etuvchisi nolga teng. Suyuqlik sirtida yotgan molekulaga ham ta'sir sferasi radiusi bo'yicha boshqa molekulalar ta'sir qilsa, bu kuchlarning teng ta'sir etuvchisi nolga teng bo'lmaydi. Chunki ta'sir sferasining ustki yarim qismida bug'dagi molekulalar sonidan, pastki qismida suyuqlikdagi molekulalar soni juda ko'p. Shuning uchun 2 yoki 3 molekulaga ta'sir qilayotgan kuchlar teng ta'sir etuvchisi suyuqlik ichiga tomon yo'nalgan bo'ladi.

Bundan tashqari, suyuqlik sirtida yotgan molekulalar ham 2 yoki 3 molekulaga suyuqlik sirtiga urinma bo'lgan kuch bilan ta'sir qiladi. Bu kuchlar suyuqlik sirtini qisqartirishga harakat qiladi. Bu kuchlarni biz, ***sirt taranglik kuchlari*** deb ataymiz.

Sirt taranglik kuchini tavsiflash uchun suyuqlik sirtiga fikran l uzunlikka teng kesmani olaylik. Bu kesmani ikki tomoniga joylashgan molekulalar o'zaro tortishib sirt taranglik kuchini hosil qiladi va bu kuchlar teng ta'sir etuvchisi kesmaga perpendikulyar yo'nalgan. Shu sirt taranglik kuchini F desak, kesma uzunligi birligiga to'g'ri kelgan kuch

$$F = \sigma \cdot l$$

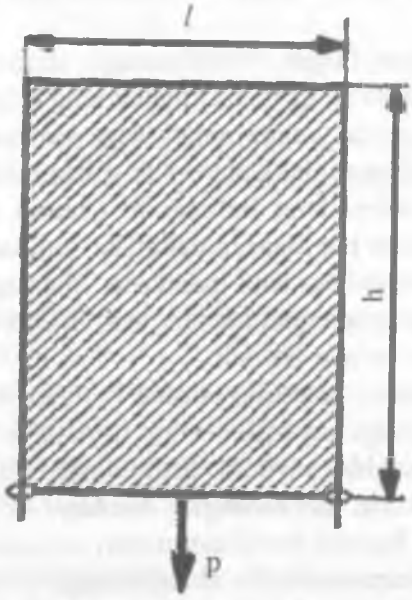
ga teng bo'ladi.

Bnda σ – sirt taranglik koeffitsiyenti deb ataladi:

$$\sigma = \frac{F}{l}$$

Sirt taranglik koeffitsiyenti suyuqlik sirtida olingan kesmani to'g'ri yoki egriligiga bog'liq emas.

Sirt taranglik koeffitsiyentiga quyidagicha ham ta'rif berish mumkin. Buning uchun quyidagicha tajribani taklif etamiz: simli ramkaga (18-rasm) uning chet yo'nalishlarida erkin harakat qila oladigan yengil perekladina (to'siq) kiydiramiz.



18-rasm. **Suyuqlik sirtining hosil bo'lishi**

Ramkani sovunli eritmaga botirib undan sovunli plyonkali ramkani chiqaramiz.

Sovunli plyonka o'z sirtini qisqartirishga intiladi va shuning uchun to'siqni yuqoriga ko'taradi. Bunda vertikal yo'nalgan F sirt taranglik kuchi, σ sirt taranglik koeffitsentining $2 \cdot l$ uzunlikka ko'paytmasiga teng bo'ladi. Bu yerda l ramkaning eni. Uzunlik ikkilanganligiga sabab shuki, plyonka xuddi qog'oz varag'iday ikki sirtga ega bo'ladi. Sirt taranglik kuchini muvozanatlash uchun ramkaga P yuk osiladi. Muvozanat vaqtida

$$P = 2\sigma \cdot l$$

bo'ladi.

Agar yuk tortilmaydigan plyonkaga qo'yilgan bo'lsa, u holda muvozanat holga kelish uchun plyonkani Δh kattalikka tortadi. Bunday holda tortish ishi

$$\Delta A = P \cdot \Delta h = 2\sigma \cdot l \cdot \Delta h = G \cdot \Delta S$$

bunda ΔS – plyonka sirtining o'sishi. Bundan,

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta S}.$$

Demak, sirt taranglik koeffitsiyenti – birlik suyuqlik sirtini hosil qilish uchun sarflangan ish yoki bu kattalik suyuqlik birlik qatlamining erkin energiyasidir.

Yuqoridagi formuladan ko'rinadiki, sirt taranglik koeffitsiyentining birligi $\frac{N}{m}$ larda o'lchanadi. Tortish ishi A sirtning to'liq energiyasiga teng bo'lmaydi. Suyuqlik sirti adiabatik tortilganda, soviydi. Suyuqlik sirti izotermik tortilganda A ish bajarish bilan birga Q issiqlik miqdori ham zarur bo'ladi. Bunda suyuqlik sirtining to'liq energiyasi termodinamika I qonuniga ko'ra

$$U = Q + A$$

bo'ladi.

A kattalik sirtning erkin energiyasi deyiladi, ya'ni suyuqlik sir-

ti qisqarganda potensial energiya boshqa energiyaga o`tadi yoki suyuqlikning ko`chishiga sarflanadi.

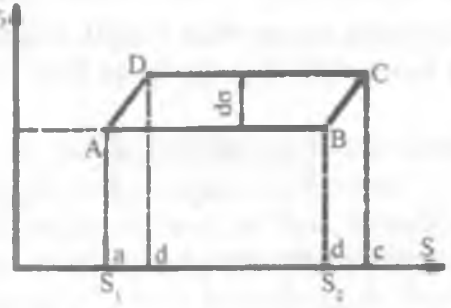
Yuqoridagi tajribadan suyuqlik sirtining tortilishi eritmalar uchun o`rinli. Toza suyuqliklar uchun bunday tajribani o`tkazib bo`lmaydi. Toza suyuqlik plyonkasi tortilishi bilan sirt taranglik koeffitsiyenti o`zgarmaydi va aks ta`sir kuchi doimiy saqlanadi. Farqli ravishda qattiq jismda aks ta`sirlovchi deformatsiya kuchi Guk qonuniga asosan deformatsiyaga mutanosib ortadi. Toza suyuqlik plyonkasining tortilishida muvozanat turg`un emas. Agar tortilish kuchi sirt taranglik kuchiga teng bo`lsa. muvozanat turg`un bo`ladi. Sirt taranglik koeffitsiyenti σ ning kichik o`zgarishda (masalan, harorat $T$ ning o`zgarishi) ham muvozanat buziladi. Moddaning faqat sirti-faol eritmalarda turg`un muvozanat kuzatiladi.

Suyuqlik sirt taranglik koeffitsiyenti katta oraliqlarda o`zgaradi. Suv uchun $\sigma = 73 \cdot 10^{-5} \frac{N}{sm}$, sovunli eritma uchun $\sigma = 45 \cdot 10^{-5} \frac{N}{sm}$. efir uchun $\sigma = 23 \cdot 10^{-5} \frac{N}{sm}$, eritilgan tuzlar uchun $\sigma = 10^{-3} \frac{N}{sm}$ eritilgan metallar uchun $\sigma = 10^{-2} \frac{N}{sm}$ masalan. erigan platina uchun $\sigma = 1{,}7 \cdot 10^{-3} \frac{N}{sm}$ bo`ladi. Siqilgan gazlar uchun $\sigma$ katta emas. masalan, suyuq azot uchun $\sigma = 8 \cdot 10^{-5} \frac{N}{sm}$. Har xil suyuqliklar uchun $\sigma$ ning qiymati 1 dan 2000 gacha bo`ladi.

Sirt taranglik kuchining asosiy xossalaridan biri suyuqlik sirtini qisqarishiga intilishidir. Bunda suyuqlik tomchisi sfera shaklini oladi, agar og`irlik kuchi to`sqinlik qilmasa. Og`irlik kuchi ta`sirini yo`qotish uchun suyuqlik boshqa bir xil zichlikdagi suyuqlikka solinadi. Bunda solingan suyuqlik tomchisi sfera shaklini oladi.

Termodinamikaning 2 qonunidan foydalanib. uni yuqoridagi tajribaga qo`llaymiz (18-rasm), hodisa manzarasini soddalashtirish

uchun plyonka toza suyuqlikka tegishli deb hisoblaymiz. Avvaliga plyonkani tortib, keyinchalik qisqarishga imkon berib, uni Karno siklini bajarishga majbur qilamiz. Plyonkaning boshlang'ich holati σS koordinatada A nuqtada tasvirlanib, unga T harorat mos kelsin (19-rasm).



19-rasm. **Sirt taranglik koeffitsiyentining haroratga bog'liqligini aniqlash.**

Plyonkani izotermik tortib $\Delta S = S_2 - S_1$ yuza o'sishini hosil qilamiz va buning uchun ΔQ issiqlik miqdori sarflansin. Bu holda bajarilgan ish $dA = \sigma \Delta S$ plyonkaning yangi holati B nuqtada tasvirlangan. Rasmda bu ish ABS_2S_1 yuzada tasvirlangan. Izotermik tortilishda sirt taranglik koeffitsiyenti qiymati o'zgarmaydi. Plyonka B holatga o'tganda uni adiabatik tortamiz.

Cheksiz kichik tortilishda suyuqlik harorati dT kattalikka kamayadi va sirt taranglik koeffitsiyenti $d\sigma$ ga oshadi. Plyonkaning yana bir holati rasmda C nuqtada tasvirlangan bo'lsin. Endi plyonkani D holatgacha izotermik qisqartirishga yo'l beramiz. Bunda qisqarish adiabatik bo'lib, plyonka to A boshlang'ich holatga kelguncha davom etadi.

Plyonkaning adiabatik cho'zilish ishi $bBCc$ yuzaga teng, izotermik qisqarish ishi $cCdD$ yuzaga teng, adiabatik qisqarish ishi $dDAa$ yuzaga teng.

Siklning bajargan ishi plyonka qisqarishidagi ish farqiga va pl-

yonka uzayishiga bajarilgan ($ABC'D$ yuza) ishga teng bo`ladi. Isitkichdan olingan issiqlik miqdori dQ, siklning foydali ish koeffitsiyenti:

$$\eta = -\frac{(S_2 - S_1)d\sigma}{dQ}.$$

Minus ishora plyonka qisqarishida issiqlik miqdori ajralishi bilan bog'liq. Ideal Karno sikli formulasini qo`llab,

$$\eta = -\frac{\Delta S d\sigma}{dQ} = \frac{dT}{T}$$

hosil qilamiz. T_1-T_2 = dT yoki plyonka birlik sirtini hosil qilish uchun bajargan ish. $\frac{dQ}{dS}$ nisbatni r orqali belgilab olsak, u holda

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{r}{T}.$$

Shunday qilib, haroratning oshishi bilan sirt taranglik koeffitsiyenti kamayadi va kritik huqtada nolga teng bo'ladi.

Bir suyuqlik tomchisining ikkinchi suyuqlik sirtidagi o'zini tutishini ko'rib chiqamiz (20-rasm). Suyuqliklar o'zaro aralashmasliklari kerak. Tomchisi yengilroq bo'lgan 2 suyuqlik, tomchisi og'irroq bo'lgan 1 suyuqlikka tushirilgan bo'lsin. U holda suyuqlik tomchisi linza shaklini hosil qiladi. Tomchi chegaralariga suyuqliklar 1 va 2 hamda havo ((gaz) 3) ta'sir ko'rsatadi. Ikki muhit chegarasi sirtida, shu sirtni qisqartirishga intiluvchi sirt taranglik kuchi hosil bo'ladi. Shuning uchun tomchi aylanasining birlik uzunligiga sirt taranglik koeffitsiyentiga son jihatidan teng bo'lgan uchta kuch ta'sir etadi. σ_{12} – ikki suyuqlik chegarasida, σ_{13} – birinchi suyuqlik va havo chegarasida, σ_{23} – ikkinchi suyuqlik va havo chegarasida. σ_{13} va σ_{23} kuchlar tomchini siqib, uning sirtini kamaytirishga, ya`ni

shaklini sferaga yaqinlashtirishga intilsa, $\sigma_{1,3}$ kuch esa, aksincha, tomchini cho'zishga intiladi. Agar $\sigma_{1,2}$ va $\sigma_{1,3}$ kuchlar proyeksiyasining yig'indisi gorizontal sirtda $\sigma_{1,3}$ kuchga teng bo'lsa, u holda ***tomchi muvozanatda*** bo'ladi. Agar $\sigma_{1,3}$ kuch $\sigma_{1,2}$ va $\sigma_{2,3}$ kuchlar yig'indisidan katta bo'lsa, muvozanat holat bo'lmaydi. Demak, suzayotgan tomchi muvozanatda bo'lishi uchun quyidagi shart bajarilishi kerak:

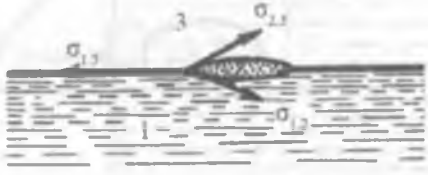
$$\sigma_{1,3} \leq \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3}$$

Agar $\sigma_{1,3} > \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3}$ bo'lsa, u holda tomchi muvozanatda bo'lmaydi va birinchi suyuqlik sirtiga cheksiz suzib yuradi.

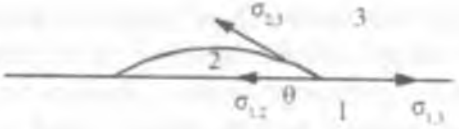
Ayrim suyuqliklar qattiq jismni ho'llasa, boshqalari ho'llamaydi. Faraz qilaylik, qattiq jism suyuqlikning gorizontal sirti bilan A nuqtada tegib turgan bo'lsin. A nuqtada turgan suyuqlik molekulasiga uchta kuch ta'sir qiladi. f_1 kuch suyuqlik bug' chegarasida hosil bo'ladi, suyuqlik sirtiga urinma bo'ylab yo'nalgan, u suyuqlik sirt taranglik koeffitsiyenti σ_{qb} orqali aniqlaniladi. f_2 kuch qattiq jism suyuqlik chegarasida vertikal pastga yo'nalgan bo'lib, sirt taranglik σ_{qj} bilan aniqlaniladi. Suyuqlik berilgan qattiq jismni ho'llash yoki ho'llamasligi f_2 va f_3 demak, σ_{qj} bilan σ_{qb} o'rtasidagi muosabatga bog'liqdir.

Bunda ikki xil hol bo'lishi mumkin:

1) $\sigma_{jb} > \sigma_{qj}$ bu shart bajarilganda suyuqlik qattiq jism sirtini ho'llaydi. Natijada A nuqtada turgan suyuqlik molekulasi yuqoriga qarab harakatlanadi. Oqibatda suyuqlik sirti egrilanib botiq holga keladi (21-rasm).



20-rasm. **Ho'llamovch suyuqlik tomchisi boshqa suyuqlik sirtida**



21-rasm. **Ho'llovchi suyuqlik tomchisi qattiq jism sirtida**

Suyuqlik molekulasi harakati to'xtashi uchun muvozanat bo'lishi kerak ya'ni,

$$\sigma_{qh} = \sigma_{qc} + \sigma_{sh} \cos\alpha$$

shart bajariladi. α – suyuqlik sirtiga suyuqlik bilan qattiq jism tegishgan nuqtaga o'tkazilgan urinma bilan qattiq jism sirt orasidagi burchak bo'lib, bu burchakni ***chegaraviy burchak*** deb ataladi va u hamma holda suyuqlik tomondan hisoblanadi. Ho'llaydigan suyuqliklar uchun chegaraviy burchak o'tkir ($\alpha < \frac{\pi}{2}$) burchak bo'ladi (21-rasm).

Agar qaysidir burchak suyuqlik va qattiq jism uchun $\alpha = 0$ bo'lsa, shu suyuqlik berilgan qattiq jismni to'la (absolut) ho'llaydi. 1) $\sigma_{qh} < \sigma_{qc}$. Bu shart bajarilganda suyuqlik qattiq jismni ho'llamaydi. Bunda suyuqlik sirti qavariq holga keladi (22-rasm), bu holda muvozanat bo'lishi uchun

$$\sigma_{qc} = \sigma_{qh} + \sigma_{sh} \cos(180^\circ - \alpha)$$

shart bajariladi.



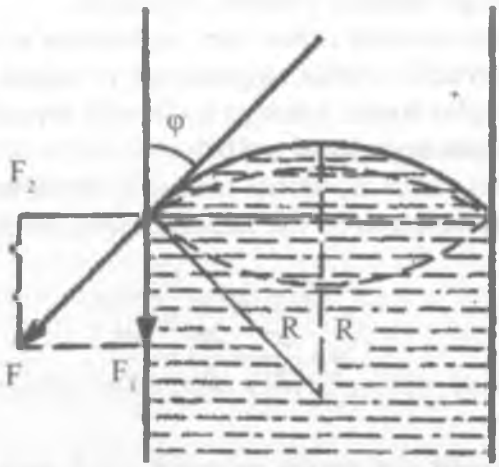
22-rasm. **Ho'llamovchi suyuqlik tomchisi qattiq jism sirtida**



23-rasm. **Ho'llamovchi suyuqlik kichik teshiklardan oqmaydi**

Shunday qilib, qattiq jismni suyqulik ho'llamasa chegaraviy burchak o'tmas (($\alpha > \frac{\pi}{2}$)) bo'lib, mutlaqo (absolut) ho'llanmaydigan suyuqliklar uchun $\alpha = 180^{\circ}$ ga teng.

Shunday qilib, suyuqlik ho'llovchimi yoki ho'llovchi emasmi bundan qat'i nazar, suyqulik sirti egri (qavariq yoki botiq) bo'lar ekan. Suyuqlik sirtining egriligi natijasida suyuqlikda **Laplas bosimi** deb nomlangan bosim vujudga keladi. Shu hodisa bilan tanishib chiqaylik. Faraz qilaylik, radiusi r bo'lgan silindrsimon idishda ho'llanmaydigan suyuqlik bo'lsin. Bu suyuqlik sirti egrilik radiusi R bo'lgan sferaning bir qismi bo'lsin (24-rasm).



24-rasm. **laplas bosimini kuzatish**

Suyuqlik sirt taranglik kuchi F bo'lsa, uning tashkil etuvchilari F_2 idish devoriga tik yo'nalgandir. F_1 suyuqlik ichki tomoniga tik yo'nalgandir. Bunday F_1 kuchlar perimetri bo'yicha ta'sir qilib, bu kuchlar yig'indisi ΣF_1 suyuqlik kesim yuzi πr^2 ga ta'sir qilib bosim hosil bo'ladi:

$$P = \frac{\sum F_1}{\pi r^2}$$

24-rasmdan $F_1 = F\cos\varphi$; $F = 2\pi r\sigma$ ekanini hisobga olsak,

$$P = \frac{2\pi r\sigma}{\pi r^2} = \cos\varphi = \frac{2\sigma}{r}\cos\varphi$$

$\cos\varphi = \frac{r}{R}$ ekanini hisobga olsak,

$$P = \frac{2\sigma}{R}$$

bo'ladi. Bu formulaga ***Laplas formulasi*** deyiladi va sirt taranglik koeffitisyenti, sirt egrilik radiusi R bo'lgan suyuqlikda hosil bo'layotgan qo'shimcha bosimni ifodalaydi.

Ho'llovchi suyuqlik uchun ham bu formula o'rinli bo'lib, bosim kuchi suyuqlik ichidan sirt tomonga yo'nalgan bo'ladi. Shunday qilib, Laplas bosimi hisobiga ho'llovchi suyuqliklar cho'zilsa, ho'llamaydigan suyuqliklar siqiladi.

Agar ichki radius R_1, tashqi radiusi $R_2 \approx R_1 \approx R$ bo'lgan qatlamli pufakcha qaralayotgan bo'lsa, Laplas bosimi quyidagicha ifodalanadi:

$$p = \frac{2\sigma}{R_2} + \frac{2\sigma}{R_1} = \frac{4\sigma}{R}.$$

Agar suyuqlik sirti egrilik radiusi R_1 va R_2 bo'lgan tekislikdan iborat bo'lsa, Laplas bosimi

$$p = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

silindrik sirt uchun biri cheksiz bo'lganligidan R_1 yoki R_2 dan biri cheksiz bo'lganligidan, $p = \frac{\sigma}{R}$ bo'ladi. Agar ingichka naychani keng idishdagi suyuqlikka tushirsak, bu ikki idish o'zaro tutash idish bo'lib qoladi. Ana shu tutash idishlardagi suyuqlik ustuni balandligiga Laplas bosimi qanday ta'sir qilishini ko'raylik.

Laplas formulasi $p = \frac{2\sigma}{r}\cos\varphi$ dan ko'rinadiki, tutash idishlarni hosil qilayotgan naychalardan qaysi birining radiusi kichik bo'lsa, shu qismdagi suyuqlikka bo'layotgan bosim katta bo'ladi. Faraz qilaylik, naychalardan birining radiusi R, ikkinchisiniki r bo'lsa (21-rasm), hosil bo'layotgan Laplas bosimi mos ravishda

$$p_1 = \frac{2\sigma}{R}\cos\varphi$$

va

—cos

bo'ladi. Naycha uchlari ochiq bo'lsa, keng naychadagi suyuqlikka ta'sir qilayotgan bosim

$$p_1 = \frac{2\sigma}{R}\cos\varphi + p_{atm}$$

ingichka naychadagi suyuqlikka ta'sir qilayotgan bosim

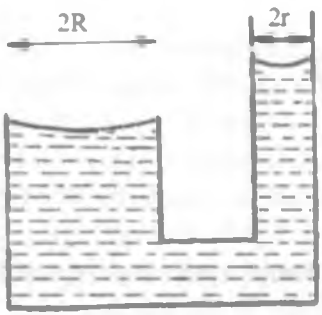
$$p_2 = \frac{2\sigma}{r}\cos\varphi + p_{atm}$$

bo'ladi. Suyuqlik muvozanatda bo'lsin uchun bu ikki tomonga bo'layotgan bosim teng bo'lishi kerak. Agar $R > > r$ desak, u vaqtda ingichka naychadagi Laplas bosimi katta bo'lib,

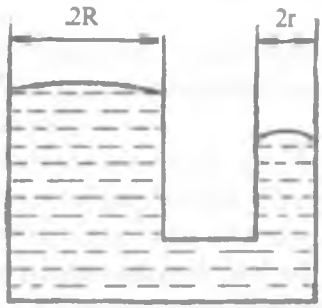
$$2\sigma\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R}\right)\cos\varphi$$

bosim farqi hosil bo'ladi. Agar suyuqlik ho'llaydigan bo'lsa, bu bosim kuchi farqi suyuqlik ichidan tashqari tomonga yo'nalgan bo'lganligidan, ingichka naychadagi suyuqlik sathi yo'g'on naychadagi suyuqlik sathidan yuqori bo'ladi (25-rasm).

Agar suyuqlik ho'llamaydigan bo'lsa, bosim farqi suyuqlik tomon yo'nalganligidan ingichka naychadagi suyuqlik sirti pastroq bo'ladi (26-rasm). Shundagina Paskal qonuni bajarilib, suyuqlik muvozanatda bo'ladi.

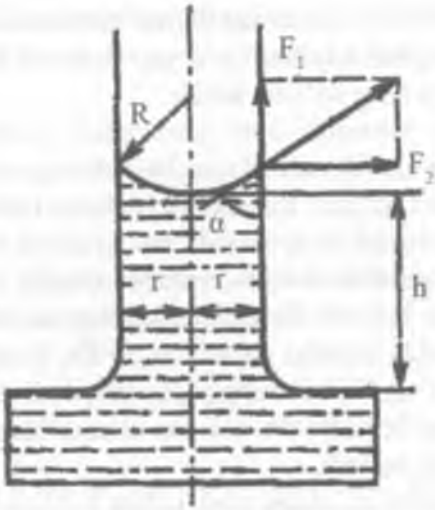


25-rasm. **Ho'llaydigan suyuqlikda laplas bosimi**



26-rasm **Ho'llamaydigan suyuqliklarda laplas bosimi**

Suyuqliklar sirti balandligi nimaga bog'liqligini ko'raylik. Suyuqlik sirtlari orasidagi balandlik shunday bo'lishi kerakki, bu balandlikka mos kelgan suyuqlik ustunning gidrostatik bosimi, egriliklari har xil bo'lgan sirtlarda hosil bo'layotgan Laplas bosimlari farqiga teng bo'lishi kerak,



27-rasm **Kapillarlik hodisasini kuzatish.**

(27-rasm) ya'ni:

$$\frac{2\sigma}{r}\cos\varphi - \frac{2\sigma}{R}\cos\varphi = \rho g h .$$

Agar $R \to \infty$ bo'lsa.

$$\frac{2\sigma}{r}\cos\varphi = \rho g h$$

bo'ladi. Bu tenglikdan,

$$p = \frac{2\sigma}{\rho n r}\cos\varphi .$$

Bu formula ***Jyuren formulasi*** deb ataladi. Bu formuladan ko'rinadiki, ayni bir suyuqlik radiusi kichik bo'lgan naychalarda baland - roq ko'tarilar ekan. Shunday kichik radiusga ega bo'lgan naychalarga ***kapillar naychalar*** deyiladi. Ularda suyuqlikning ko'tarilishi

yoki pastga tushish hodisasi ***kapillarlik hodisasi*** deyiladi. Kapillarlik kuzatilishi uchun kapillar naychalar diametri juda kichik, millimetr ulushlariga teng bo'lishi kerak.

Shundagina suyuqlik sirti gorizontal (Laplas bosimi nol) bo'lmay, uning egrilik radiusi naycha radiusiga deyarli teng (Laplas bosimi katta) bo'ladi. Kapillarlik hodisasi tabiatda keng tarqalgan bo'lib, ko'pgina jarayonlarda hal qiluvchi rol o'ynaydi.

Masalan, kapillarlik asosida yerdagi suyuqlik o'simlikning shox va barglariga ko'tariladi. To'qimalar kapillar naychalarni hosil qiladi. Daraxt ildizida kapillar naychalar bo'lib, bular orqali suyuqlik ko'tariladi va o'simlik tanasi bo'yicha tarqaladi. Qotgan yerda kapillar naychalari hosil bo'lib, ulardan chuqurlikdagi suv ko'tarilib, bug'lanish sodir bo'ladi.

Tez bug'lanishning oldini olish uchun yer haydalib, tekislanadi, shu bilan kapillar naychalar buziladi. Yerdagi namlik imorat devorlari bo'yicha ko'tarilganligini ko'pchilik kuzatadi. Bu hodisaning sababi ham kapillarlikdir. Qon tomirlari kapillar vazifasini o'tab, qon aylanishi bilan bog'liq bo'lgan jarayonlar ham kapillarlik asosida bo'ladi.

Molekular kinetik nazariyadan ma'lumki, suyuqlik molekulalari betartib issiqlik harakatida bo'ladi. Ayrim molekulalarning tezligi kattaroq bo'lsa, boshqalariniki kichikroq bo'lib, molekulalarining kvadratik o'rtacha tezligi suyuqlik haroratining qiymatiga mutanosib bo'ladi. Molekulalar betartib harakat qilishi natijasida suyuqlik ichki qismidagi molekulalar suyuqlik sirtiga kelib, suyuqlik sirtidagi molekulalar bilan o'rin almashishadi. Shunday qilib, suyuqlik sirtidagi va ichki qismidagi molekulalar uzluksiz almashinib turadi. Suyuqlik ichki qismidan suyuqlik sirtiga kelgan molekulalar suyuqlikni tashlab ketishi mumkinmi? Suyuqlik ichidagi molekula suyuqlik sirtiga kelib, undan chiqib ketishi uchun ma'lum bir miqdorda ish bajarishi kerak. Bu ish molekular ta'sirni yengishga sarflanib, ***bug'lanish ishi*** (A_b) deb yuritiladi. Bu ish molekulalarning kinetik energiyasi hisobiga bajariladi.

Kinetik energiya tezlikka bog'liqligini hisobga olsak, moleku-

la bug'lanishi uchun umuman tezligi emas, shu tezlikni suyuqlik sirtiga tik tashkil etuvchisi υ_n rol o'ynaydi. Shunday qilib, qaysi molekula uchun

$$\frac{m\upsilon_n^2}{2} > A_b$$

shart bajarilsa, shu molekula suyuqlikni tashlab ketadi. Suyuqlikdan chiqqan har bir molekula o'zi bilan

$$\varpi = \frac{3}{2}kT$$

issiqlik harakati energiyasini olib ketar ekan, natijada suyuqlik soviydi. Shunday qilib, o'zgarmas haroratda suyuqlik bug'lanishi uchun unga tashqaridan energiya berib turilishi kerak. Bu energiya suyuqlik haroratini ko'tarmay, bug'lanish ishiga sarflandi. Shuning uchun bu energiyani yashirin ichki bug'lanish issiqligi deb yuritiladi. Bu issiqlikni λ_i bilan belgilaylik. Bu ishdan tashqari suyuqlikda ma'lum V_s hajmni egallab turgan molekulalar bug'langanda ularning hajmi V_b bo'lib qoladi. Bu hajm o'zgarishi bug' bosimi (p) ostida bo'ladi. Bunda bajarilgan ish $p(V_b-V_s)$ bo'lib, bunga ekvivalent issiqlikni ***tashqi bug'lanish issiqligi*** deyiladi. Shunday qilib, umumiy bug'lanish issiqligi ichki va tashqi bug'lanish issiqliklarining yig'indisidan iborat, ya'ni:

$$\lambda = \lambda_i + p(V_b - V_s)$$

1 kg massali suyuqlik o'zgarmas haroratda bug'lanishi uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdorini solishtirma bug'lanish issiqligi deyiladi. Agar 1 kilomol suyuqlik o'zgarmas haroratda suyuqlikka aylantirilayotgan bo'lsa, buning uchun kerak bo'lgan issiqlikni ***molar bug'lanish issiqligi*** deyiladi. (1) tengsizlik hamma molekulalar uchun ham o'rinli bo'lavermaydi.

Shuning uchun ham suyuqlik ichidan suyuqlik sirtigacha kelgan

molekulalarning bir qismi yana suyuqlik ichiga qaytadi. Suyuqlik sirtining birlik yuzasidan birlik vaqtda chiqayotgan molekulalar soni **bug'lanishning intensivligini** ko'rsatadi. Suyuqlik harorati qancha baland bo'lsa, ($T < T_{kr}$) bug'lanish intensivligi ham shuncha katta bo'ladi. Bug' tomondan suyuqlik tomonga kelayotgan molekulalar sirtdan deyarli qaytmay suyuqlikka o'tadi. Har bir birlik yuza orqali birlik vatqda bug'dan suyuqlikka o'tayotgan molekulalar soni ***bug'ning kondensatsiyalanish intensivligini*** ko'rsatadi. Agar yopiq idishda yetarli darajada suyuqlik bo'lsa, suyuqlikning hammasi bug'lanmaydi. Berilgan haroratda shunday holat vujudga keladiki, suyuqlikdan bug'ga o'tayotgan molekulalar soni kondensatsiyalanayotgan molekulalar soniga teng bo'lib qoladi. Bu holatni ***suyuqlik va bug' o'zaro dinamik muvozanatdagi holat*** deb yuritiladi. Dinamik muvozanat holatida suyuqlik va bug' massasi o'zgarmas bo'ladi. O'z suyuqligi bilan dinamik muvoznatda bo'lgan bug'ni ***to'yingan bug'*** deyiladi.

Harorat ortsa, bug'lanish, demak, kondensatsiya intesivligi ham ortadi. Harorat qancha yuqori bo'lsa, to'yingan bug' zichligi, demak, bosimi ham shuncha katta bo'ladi. Berilgan suyuqlik uchun berilgan haroratda uning to'yingan bug'i bosimi o'zgarmas bo'lib, bug'ning egallagan hajmiga bog'liq emas. Shuni aytish kerakki, bug'lanish sirtining katta-kichikligi to'yingan bug' bosimi kattaligiga ta'sir qilmaydi va faqat dinamik muvozanatni sodir bo'lish vaqtiga ta'sir qiladi.

Bug'lanish harorati qancha yuqori bo'lsa, yashirin bug'lanish issiqligi shuncha kichik bo'ladi va kritik haroratda u nolga teng bo'ladi. To'yingan bug' bosimi esa kritik haroratda eng katta bo'ladi. Bug'ga aylanish va kondensatsiya hodisasi namlikni aylanishi va issiqlik almashish jarayonida katta rol o'ynaydi. Suv havzalari sirtidan suvning bug'lanishi oqibatida atmosferada hamma vaqt suv molekulalari mavjuddir. Atmosfera tarkibida suv molekulalarining bo'lishiga namlik deyiladi. Atmosferadgi bug'ning kondensatsiyalanishi natijasida Yer yuzasida shudring (salqin kunlarda qirov) hosil bo'ladi. Yer qatlamiga yaqin joylarda tuman, atmosferaning

yerdan yuqoriroq qismlarida bulut hosil bo'ladi. Bug'lanish faqat suv sirtidagina bo'lmay, o'simlik bargi va odam tanasi sirtidan ham bo'ladi. Masalan, odam organizmidan ham sutkada bir kilogrammdan ikki kilogrammgacha suv bug'lanadi.

Atmosferadagi suv bug'larining miqdoriga qarab havo namligi o'zgaradi. Havoning namligi quyidagi tavsiflar bilan aniqlaniladi:

1)absolut namlik (p_μ) – havoning birlik hajmidagi suv bug'i miqdori bilan tavsiflanadi va kg/m^3 larda o'lchanadi;

2)maksimal namlik p_μ – berilgan haroratda to'yingan bug'ga tog'ri kelgan havoning hajm birligidagi suv bug'i miqdori;

3)nisbiy namlik (B) – absolut namlik maksimal namlikning qancha qismini tashkil etganligini ko'rsatib, foiz hisobida ifodalaniladi;

$$B = \frac{P_\mu}{P_\mu} \cdot 100\%,$$

4)Shudring nuqtasi – bu shunday haroratki, bu haroratda suv bug'i to'yingan bo'lib qoladi. Shudring nuqtasida havodagi suv bug'larining kondensatsiyalanishi boshlanadi.

p = 760 mm sim ust bosimida 1 m^3 suv bug'lari bilan to'yingan havodagi suvning miqdori

Harorat, °C	Suv miqdori, gramm	Harorat, °C	Suv miqdori, gramm	Harorat, °C	Suv miqdori, gramm
0	4,84	14	11,96	28	26,93
1	5,18	15	12,71	29	28,45
2	5,54	16	13,50	30	30,04
3	5,92	17	14,34	31	31,70
4	6,33	18	15,22	32	33,45
5	6,76	19	16,14	33	35,27

Jadvalning davomi

6	7,22	20	17,32	34	37,18
7	7,70	21	18,14	35	39,18
8	8,21	22	19,22	36	41,3
9	8,76	23	20,35	37	43,5
10	9,33	24	21,54	38	45,8
11	9,93	25	22,80	39	48,2
12	10,57	26	24,11		
13	11,25	27	25,49		

Qaynash bu shunday jarayonki. bug'lanish faqat suyuqlik sirtidagina intensiv bo'lmay, balki suyuqlikning butun hajmi bo'yicha suyuqlikdagi bug' pufakchalari ichida ham bug'lanish bo'ladi. Qaynayotgan suyuqlikda bug' pufakchalari o'lchamligi tez ortadi va suyuqlik sirtiga chiqib tez yoriladi va o'ziga xos tovush chiqaradi.

Bug' pufagi suyuqlik sirtiga chiqishi uchun bu pufak ichidagi to'yingan bug' bosimi p_1 tashqi bosim p_0 bilan gidrostatik bosim ρgh va Laplas bosimlari yig'indisiga teng bo'lishi kerak. Agar pufak ichida havo va bug' bo'lsa, u vaqtda pufak ichidagi bosim pufakdagi to'yingan bug' bosimi p_T va havo bosimi $\frac{m}{\mu}\cdot\frac{RT}{V}$ dan iborat bo'ladi. Shunday qilib, qaynash shunday haroratda bo'ladiki, bu haroratda quyidagi shart bajarilishi kerak:

$$p_T + \frac{m}{\mu}\cdot\frac{RT}{V} \geq p_0 + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}.$$

Bu formulada r – pufakcha radiusi, ρ – suyuqlik zichligi, h – pufakchadan suyuqlik sirtigacha bo'lgan balandlik. V – pufakcha hajmi, σ – suyuqlik sirt taranglik koeffitsiyenti. Agar pufakcha ichida havo bo'lmasa, yuqoridagi ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$p_T \geq \rho gh + \frac{2\sigma}{r} + p_0.$$

Bu formuladan ko'rinadiki. tashqi bosim ortishi bilan suyuqlikda qaynash sodir bo'lishi uchun to'yingan bug' bosimi (p_T) ham ortishi kerak. To'yingan bug' bosimi ortishi uchun suyuqlik harorati ortishi kerak. Shunday qilib. tashqi bosim ortishi bilan qaynash harorati ham ortadi va aksincha. Yuqori tog'lik joylarda atmosfera bosimi kam bo'lganligidan suv 100℃ dan past haroratda qaynaydi. Masalan. 5 km balandlikda suvning qaynash harorati 82℃ atrofida bo'ladi.

Umuman. suyuqlikning qaynashida unda erigan havo pufakchalari katta rol o'ynaydi. Agar suyuqlik ana shunday havo pufakchalaridan va changlardan tozalansa, uning qaynash harorati ham ko'tarilib, o'ta qizigan suyuqlik bo'lib qoladi.

V.3.Suyuqlik va bug' muvozanati:

Real gazlar holat tenglamasini o'rganganda biz suyuqlik va gaz (bug') o'rtasida muvozanat bo'lishi mumkinligi to'g'risida fikr yuritgan edik. Agar sistemada suyuqlik va bug' bo'lsa, holatlar o'rtasida faqat issiqlik almashishgina bo'lmay, molekulalar uzluksiz ravishda suyuqlikdan bug'ga va bug'dan qayta suyuqlikka o'tib turadi.

Endi savol tug'iladi, agar sistemaning ayrim qismlari orasida zarra almashishi bo'layotgan bo'lsa, qanday shart bajarilganda bu sistemaning muvozanati bo'ladi?

Agar sistemadagi zarrachalar soni o'zgaramayotgan bo'lsa, ichki energiya o'zgarishi

$$dU = TdS - pdV.$$

Agar zarrachalar soni N o'zgarayotgan bo'lsa,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

μ koeffitsiyent sistemaning ***kimyoviy potensiali*** deb yuritiladi. Kimyoviy potensialning fizik ma'nosi shuki, u bitta zarrachaga to'g'ri kelayotgan erkin energiyani ko'rsatib bosim (p) va harorat (T) ga bog'liqdir. Sistemadagi ikki faza (suyuq va bug') o'rtasida muvozanat bo'lishi uchun $T_1 = T_2$, $p_1 + p_2$, $\mu_1 = \mu_2$ shart bajarilishi kerak.

Bosim (p) va harorat (T) o'rtasidagi munosabatni ko'rsatuvchi diagrammadagi $\mu_1 = \mu_2$ shart bajariluvchi nuqtalarning geometrik o'rnini birlashtirishdan hosil bo'luvchi chiziqqa ***fazalar*** (suyuqlik va bug') ***muvozanati egriligi*** deyiladi.

Agar harorat va bosim shunday bo'lsaki, bunda $\mu_1 < \mu_2$ bo'lsa, hamma molekulalar 1 fazaga, agar $\mu_1 > \mu_2$ bo'lsa, hamma zarrachalar 2 fazaga o'tganda muvozanat sodir bo'ladi. Endi bosimning o'zgarishi fazaviy o'tish haroratiga, masalan qaynash haroratiga qanday ta'sir qilishni ko'raylik. Bosimni o'zgarishi bilan haroratni o'zgarishi orasidagi qonuniyat

$$dT = T\frac{\upsilon_s - \upsilon_b}{\lambda}dp$$

formula bilan beriladi. Bu tenglamada υ_s va υ_b mos ravishda suyuqlik va to'yingan bug'ning T haroratdagi solishtirma hajmi, λ esa solishtrima bug'lanish issiqligi. Klapeyron-Klauzius tenglamasi istalgan birinchi tur fazaviy o'tishlarga o'rinli bo'lib, bosim o'zgarishi bilan fazaviy o'tish haroratining o'zgarishi dT ni hisoblashga imkon beradi. Agar bu tenglamani suvning qaynashiga tatbiq qilsak, bug'ning solishtirma hajmi hamma vaqt suvning solishtirma hajmidan katta $v_b > v_s$ shuning uchun tenglamaning o'ng tomoni musbat bo'ladi. Demak, bosim o'zgarishi (dP) va harorat (dT) o'zgarishi bir xil ishorali bo'ladi. Bundan, ***bosim ortishi bilan suvning qaynash harorati ortadi*** degan fikrga kelamiz.

Muzning erishi qaraladigan bo'lsa, suvning solishtirma hajmi muz solishtirma hajmidan (anomaliya hisobga olinmasa) kichik. Demak, ***bosim ortishi bilan muzning erish harorati kamayadi.***

Klapeyron-Klauzius tenglamasini quyidagicha yozish mumkin.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(\upsilon_b - \upsilon_s)}$$

υ_b – bug', υ_s – suyuqlikning solishtirma hajmi. past haroratlarda ($v_b > > v_s$) bug'ni ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi deb hisoblasak bo'ladi ($v_b = RT/P$). Demak, yuqoridagi tenglamadan

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2},$$

Bundan,

$$d(\ln p) = -d\frac{\lambda}{RT},$$

$$p = \frac{const}{e^{\frac{\lambda}{RT}}}.$$

Bundan ko'rinadiki, harorat ortishi bilan to'yingan bug' bosimi keskin ortadi va $P(T)$ bog'lanishni tavsiflovchi egrilik kritik haroratda tugaydi.

V.4.Erish va qotish. Fizikaviy kimyoviy tahlil

Faraz qilaylik, yopiq idishda biror miqdor suv va uning havo bilan aralashgan bug'i bo'lsin. Bu sistema bu holda ikki fazali bo'lib, suv bug'ining havo bilan aralashmasi bitta fazani, suv esa ikkinchi fazani tashkil qiladi. Agar suvga kichik muz bo'lakchasi tashlansa, sistema uch fazadan qattiq (muz), suyuq (suv) va gaz (suv bug'i va havo) lardan iborat bo'ladi. Uch fazadan iborat sistemaga biror miqdordagi suv qo'shilsa, u shu zahotiyoq suv bilan aralashib, fizik jihatdan bir jinsli bo'lgan moddani tashkil qiladi, sistemadagi

fazalar soni esa o'zgarmaydi. Agar unga bir necha tomchi simob tomizilsa u suv bilan aralashib keta olmaydi. Sistemada ikki suyuq faza vujudga keladi.

Shunday qilib, bir necha suyuq va bir necha qattiq fazalar hosil qilish mumkin. Lekin har xil fazali gazlar bo'lmaydi, chunki gazlar tartibsiz harakati tufayli, o'zaro aralashib fizik jihatdan bir jinsli bo'lgan gaz moddasini, ya'ni bitta fazani tashkil qiladi. Bir necha fazadan iborat bo'lgan sistemaning harorati hamma vaqt o'zgarmas bo'lsa, sistema issiqlik muvozanatda, bir-birlariga tegib turgan ikki faza chegarasidagi bosim har ikkala tomonda ham bir xil bo'lsa, bunday sistema mexanik muvozanatda deyiladi. Biroq keyingi shart ikki faza chegaralari yassi bo'lgandagina to'g'ri bo'ladi. Agar ikki faza chegarasi egri sirtdan iborat ekan (qavariq yoki botiq), bu sirtlar ostida vujudga keladigan qo'shimcha bosim tufayli yuqoridagi shart o'rinli bo'lmaydi. Suyuqlik va uning bug'i chegarasidagi sirtda muvozanat holatda vujudga keladigan qo'shimcha bosim Laplas formulasi orqali hisoblaniladi. Lekin bosim va haroratning ikki faza chegarasida (suyuqlik va bug') birday bo'lishi sistema muvozanatda degan gap emas. Demak, sistemadagi fazalar o'zaro muvozanatda bo'lishi uchun bu fazalarning massalari ham har doim o'zgarmay qolishi kerak, chunki bir faza ikkinchi fazaga o'tib turishi natijasida bitta faza o'sib, ikkinchi faza butunlay yo'qolib ketishi ham mumkin. Xuddi shunday fazaviy o'zgarishlar moddalarning agregat holatlarida ham bo'ladi. Moddaning qattiq, suyuq va gaz holatlari agregat holatlar bo'ladi.

Gaz holatdan qattiq yoki suyuq holatga o'tishi kondensatsiya deyiladi. Qattiq holatdan to'g'ridan to'g'ri gaz holatga o'tish hodisasiga sublimatsiya yoki haydash deyiladi. Sublimatsiyaga misol qilib, ho'l kiyimlarning sovuqda tez qurishini va muzning bug'ga aylanishini ko'rsatish mumkin. Qattiq holatdan suyuq holatga o'tish ***erish*** va aksincha suyuq holatdan qattiq holatga o'tish ***qotish*** yoki ***kristallanish*** deb ataladi. Har xil moddalarning kristall holatdan suyuq holatga va suyuq holatdan kristall holatga o'tishi biror miqdor issiqlikni yutishi yoki chiqarishi bilan bog'liq.

Kristall qattiq jismlarning erish va qotish harorati bo'lib, ular tashqi sharoitiga juda ham bog'liqdir. Masalan, ba'zi bir moddalar eriganda ularning hajmi ortadigan bo'lsa, bunday jismlar uchun bosim ortishi bilan erish harorati ham ko'tariladi. Shunday qilib, erigan modda bosimi ortishi bilan yana qotib qolishi ham mumkin.

Agar modda erigan vaqtda hajm kamayadigan bo'lsa, bunday jismlarda bosim ortishi bilan kristallanish harorati pasayadi. Bosim ortishi bilan qattiq modda suyulib qoladi. Erigan vaqtda hajmi ortadigan moddalar juda yuqori bosimda, harorati kritik haroratdan yuqori bo'lganda ham qattiq agregat holatda saqlanib turishi mumkin. Masalan, xlorli fosfor $205 \cdot 10^6$ *Pa* bosim, 102℃ haroratda ham qattiq holatda bo'ladi. Vaholanki, bosim $75 \cdot 10^5$ *Pa* bo'lganda, uning kritik harorati 50℃ bo'ladi va hokazo.

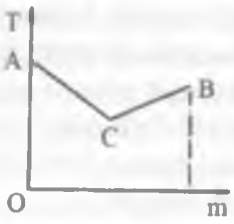
Fazaviy o'tishlarga misol qilib kondensatsiya va bug'lanishni ko'rsatish mumkin. Yopiq idishda biror miqdor suv va uning bug'i bo'lsin. Idishning hajmi o'zgarmas bo'lib, harorat birday saqlansin. Molekulalar betartib harakat qilib, ikki faza chegaralangan sirtdan bug'da suyuqlikka yoki suyuqlikdan bug'ga o'tib turadi.

Shunday qilib, bu ikki fazaning molekulalari uzluksiz ravishda almashinib turadi. Agar suyuqlikdan bug'ga o'tayotgan molekulalarning soni, bug'dan suyuqlikka o'tayotgan molekulalarning soniga qaraganda ko'p bo'lsa, u holda suyuq fazaning miqdori kamaya borib, bu jarayon ***bug'lanish*** deyiladi.

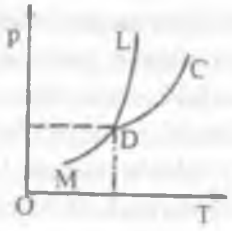
Suyuqlik ustiga bug' o'ta to'yingan yoki qizigan bo'ladi. Aksincha, agar gaz fazadan suyuq fazaga o'tayotgan molekulalarning soni, suyuq fazadan gaz fazaga o'tayotgan molekulalarning sonidan ko'p bo'lsa, ***kondensatsiya jarayoni*** ro'y beradi va nihoyat o'zaro fazalarga o'tayotgan molekulalarning soni bir-biriga teng bo'lsa, ***dinamik muvozanat*** vujudga keladi. Bunday holda fazalar dinamik muvozanatda bo'lib, har bir fazada o'rtacha hisobda moddaning miqdori o'zgarmaydi. Suyuqlik bilan uning to'yingan bug'i, qattiq va suyuq fazalari ustida qilingan Karno siklidan foydalanib, tashqi bosimning dportishiga mos bo'lgan harorat o'zgarishi dT ni yuqoridagi tenglamadan topish mumkin:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(\upsilon_b - \upsilon_s)}.$$

Bunda λ – bug'lanish issiqligi, V_b va V_s lar mos ravishda bug' va suyuq yoki suyuq va qattiq fazalarning solishtirma hajmlari va dp aralashmaga ta'sir etayotgan bosim.



28-rasm **Erish (kristallanish) haroratining konsentratsiyaga bog'liqligi**



29-rasm **Erish (kristallanish) haroratining bosimga bo'liqligi.**

Kristallanish yoki erish harorati moddaning tozaligiga ham bog'liqdir. Ba'zi hollarda biror moddaga ozgina miqdorda boshqa moddaning qo'shilishi erish haroratining pasayishiga sabab bo'ladi. Masalan, qotishma A va B elementlardan iborat bo'lsin deylik. Abssissa o'qi bo'yicha qotishmaning miqdori, ordinata o'qi bo'yicha esa qotishma konsentratsiyasiga mos bo'lgan erish harorati ko'rsatilgan bo'lsin (28-rasm).

A va B moddalarning mos ravishda m_A va m_B bo'lib, B nuqta sof B moddaning erish harorati T_B ni ko'rsatsin deylik. U holda konsentratsiya B nuqtada $\frac{m_B}{m_A + m_B} = 1$ ga teng. Xuddi, shuningdek, A nuqtada sof A moddaning erish harorati $T_A > T_B$ bo'lib, konsentratsiya $\frac{m_B}{m_A + m_B} = 1$ ga teng bo'ladi. Qotishmaning erish harorati C

nuqtada T_c bo'ladi va $T_C < T_B < T_A$ tengsizlik o'rinli bo'ladi. Mana shu nuqtaning C nuqtaga to'g'ri keluvchi tarkibi, ***evtektik tarkib*** deyiladi. Rasmdan ko'rinadiki, juda qiyin eriydigan (A) moddaga ham, oson eriydigan (B) moddaga ham boshqa komponentning qo'shilishi erish (kristallanish) haroratini pasaytiradi.

Berk idishda suyuqlik va uning ustida shu suyuqlikning to'yingan bug'i bo'lsin. Sistemaning hajmini o'zgarmas saqlab, uning haroratini pasaytirsak, bug'larning bosimi ham kamayib boradi. Haroratga qarab bosimning o'zgarishi (PT) diagrammada CD chiziq orqali tasvirlangan (29-rasm).

Jarayonni shu tariqa davom ettirsak, to'yingan bug' ostidagi suyuqlikning qotishi D nuqtaga to'g'ri keladi. Bu nuqtadagi harorat va bosimda sistemadan issiqlik olish davom ettirilgani bilan, hajmi suyuqlik qattiq holatga o'tguncha o'zgarmaydi.

Hamma suyuqlik qattiq holatga o'tgach, uning ustidagi to'yingan bug' ilgarigidek mavjud bo'ladi. Agar sistemadan issiqlik olish davom ettirilsa, harorat va bosim ham kamayadi, diagrammada bu chiziq DM bilan tasvirlangan. **Kristallanish davomidagi sistemadan olingan issiqlik *kristallanish* yoki *erish issiqligi* deyiladi.**

Shunday qilib, D nuqtada ikki chiziq CD va DM lar uchrashadi, ya'ni qattiq modda ustidagi to'yingan bug'ning bosimini haroratga bog'liqligini ifodalovchi DM chiziq bilan shu moddaning suyuq holatidagi CD to'yingan bug'i bosimining haroratga bog'liqligini ko'rsatuvchi CD chiziqlar kesishadi. Shu nuqtaning (D) abssissasiga to'g'ri keluvchi haroratdan past haroratlarda bug' faqat qattiq jism bilan muvozanatda, undan katta haroratlarda esa suyuqlik bilan muvozanatda bo'ladi. Shu nuqtada moddaning uch holati: qattiq, suyuq va gaz fazalari o'zaro muvozanatda bo'ladi. Xuddi mana shu diagrammada P_D va T_D koordinatalar bilan ifodalangan nuqta ***uchlanma nuqta*** deyiladi. Bu nuqtada bir vaqtning o'zida modda - ning uch fazasi muvozanatda bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi.

Erish harorati bilan to'yingan bug' bosimi orasidagi bog'lanishni ifodalovchi DL chiziq ham D nuqtadan o'tadi. 29-rasmdan ko'rinib turibdiki, bosim ortishi bilan erish harorati ham ortar ekan.

Savol va topshiriqlar

1. Bir komponentli sistemalarni tushuntirib bering.

2.Komponentlarning fazalar bo'yicha taqsimlanish muvozanat shartlari haqida bilasizmi?

3.Suvning holat diagrammasini tushuntiring.

4.Ikki komponentli sistemalarni tushuntiring.

5.Sisetamaning erkinlik darajalari soni nima?

6.Suyuqlik bilan bug' faza muvozanati holatini tushuntirib bering.

7.Bug'lanish nima?

8.Kristallanish deganda qanday jarayon tushuniladi?

9.Komponentlar soni nima?

10.Kondensatlangan fazalar qanday hosil qilinadi?

VI. BOB ERITMALAR

Qadimgi alkimyogarlar «Kimyo tabiiy jismlarni qanday eritishni o'rgatadigan san'atdir» deb yozgan edilar. Kimyo faniga berilgan bu ta'rif juda tor ma'noda bo'lsa ham moddalarning kimyoviy o'zgarishida erish jarayonida juda katta ahamiyat kasb etadi.

Tarkibida ikki yoki undan ortiq modda bor bir jinsli sistemalar ***eritmalar*** deyiladi. Erish jarayoni bir modda molekulalari yoki ionlari orasida oddiy taqsimlanishidangina iborat bo'lib qolmay, balki ayni moddalar orasida turli xil fizik va kimyoviy o'zaro ta'sirlar ham bo'lishi mumkin.

Eritmada qaysi moddaning miqdori ko'p bo'lsa, yoki qaysi modda o'z agregat holatini o'zgartirmagan bo'lsa, shu modda erituvchi qolgani esa ***erigan modda*** deyiladi.

Eritmalar erigan modda zarrachalarining o'lchami katta-kichikligiga qarab chin eritmalar kolloid eritmalar va dag'al dispers sistemalarga bo'linadi. Chin eritmada erigan modda zarrachalarining o'lchami 1 *nm* (10^{-6} *mm*) dan kichik kolloid eritmada 1 *nm* dan 100 *nm* gacha, dag'al dispers sistemalarda esa 100 *nm* dan katta bo'ladi.

Eritmalar agregat holatiga ko'ra uch guruhga bo'linadi:

1.Gazlar aralashmasi (masalan havo);

2.Suyuq eritmalar;

3.Qattiq eritmalar (masalan, mis bilan nikel qotishmasi bu qotishmadan chaqa pul yasaladi);

Xalq xo'jaligida, ayniqsa, qishloq xo'jaligida, asosan, suyuq eritmalar bilan ish ko'rilganligi sababli biz eritmalarni batafsil ko'rib chiqamiz. Suyuq eritmalarga gazlarning suyuqlikdagi, suyuqliklarning suyuqlikdagi va qattiq moddalarning suyuqlikdagi eritmalari kiradi. Eritmaning eng muhim xarakteristikasi uning konsentratsiyasidir. Eritmaning muayyan miqdorda erigan modda miqdori ***eritmaning konsentratsiyasi*** deyiladi. Erigan moddaning

miqdori eritmaning massasiga yoki hajmiga nisbatan olinishiga qarab og'irlik yoki hajmiy konsentratsiya bo'ladi.

Ertimaning og'irlik konsentratsiyasi, odatda, jarayonlarda ifodalaniladi yoki hajmiy konsentartsiya bo'ladi. Eritmaning og'irlik konsentratsiyasi, odatda, foizlarda ifodalanadi yoki eritmaning zichligi bilan beriladi. Masalan, 100 gida 10 *g* tuz va 90 *g* suv bor eritma 10% li eritma deyiladi. Erigan moddaning massasi mollarda yoki 1 *l* eritmadagi g ekvivalentlarida berilganligiga qarab hajmiy konsentratsiya molarlik yoki normallik bilan ifodalanadi. Agar 1 *l* eritmada *n mol* erigan modda bo'lsa, hajmiy konsentratsiya

$$C = \frac{n}{V}$$

ga teng. Hajmiy konsentratsiyasiga titr ham kiradi. 1 sm^3 eritmadagi erigan moddaning g lar soni bilan ifodalaniladigan va erigan modda molekulalarining qutblanganligiga katta ta'sir etadi. Qutblanganlik shundan iboratki, ayrim moddalar molekulasida elektr zaryadlar notekis taqsimlanganligi tufayli molekulaning bir qismida musbat zaryadlar ikkinchi qismida esa manfiy zaryadlar ko'payib qoladi.

Molekulaning qutblanganlik darajasini tushuntirish uchun dipol degan tushuncha kiritiladi. Kattalik jihatidan teng, lekin, ishorasi qarama-qarshi bo'lgan va bir-biridan ma'lum bir masofada turgan ikki elektr zaryad (e^+ va e^- dan iborat sistema) dipol deyiladi. Zaryadlar o'lchamining ular orasidagi masofaga ko'paytmasi ***dipol momenti*** deyiladi. Va u *m* bilan ifodalaniladi.

$$\mu = yel$$

Dipol momenti SI sistemada km bilan ifodalaniladi (elektron zaryadi 1,6 *Kl* (kulonga) molekulaning chiziqli o'lchami esa 10^{-19} *m* ga teng).

Ba'zi moddalar molekulalarining dipol momenti qiymatlari quyidagi jadvalda keltirilgan:

T/r	Molekula	$\mu \cdot 10^{-16}$	Molekula	$\mu \cdot 10^{-16}$
1	C_6N_6	0	CH_3OH	1.68
2	HCl	1,03	CH_3CH_2OH	1,70
3	NH_3	1.46	CH_3COOH	1,73
4	CH_2Cl_2	1,55	H_2O	1.84

Eritmalarning qutblanganlik darajasi ularning dielektrik doimiysi (dielektrik singdiruvchanligiga) degan kattalik bilan ham baholanadi. Bu kattalik ikki elektr zaryad orasidagi tortilish yoki itarilish kuchi ayni muhitda vakuumdagina ($e = 1$) qancha kichik ekanligini ko'rsatadi. Odatda, kuchli darajada qutblangan molekulali suyuqliklarning dielektrik doimiysi katta bo'ladi.

Molekulalari qutblangan moddalar qutblangan erituvchilarda eritilgan turli kattalikdagi assotsiatlar (birlashgan molekulalar) hosil qiladi. D.I.Mendeleyev etil spirt suvda eritilganda esa eritmaning harorati pasayishini ko'rsatadi. Va shu asosda o'zining gidratlar nazariyasini yaratadi.

Bu nazariyaga ko'ra erish murakkab fizik-kimyoviy jarayon bo'lib, bunda erigan modda molekulalari erituvchi molekulalari bilan o'zaro ta'sirlashib, beqaror birikmalar solvatlar hosil qiladi. Agar erituvchi suv bo'lsa, hosil bo'lgan birikma gidrat deyiladi. Gidratlar konsentartsiya va harorat o'zgarishi bilan parchalanadi yoki boshqa birikmalarga aylanadi.

Masalan, bir chaqmoq qand suvga botirilganda gidratlanish sodir bo'ladi ya'ni suv molekulalari qand molekulalarini o'rab oladi va ular bilan qidratlar hosil qiladi. Bunda, tabiiyki issiqlik ajrarlib chiqadi. Lekin, gidrat hosil qilish uchun suv molekulalari kristalldan qand (shakar) molekulalarini ajratib olish kerak, buning uchun esa energiya sarflash lozim.

Demak, agar gidratlanish jarayonida kristall panjaradan molekulani ajratib olishda sarflanganiga qaraganda ko'p issiqlik chiqsa erish jarayonida eritma isiydi. Aksincha, agar qattiq modda kristallini parchalashga gidratlanishda ajralib chiqqaniga qara-

ganda ko'p issiqlik talab qilinsa, u holda erish jarayonida eritma soviydi. Spirt suvda eritilganda umumiy hajmining kamayishi ham gidratlar hosil bo'lishi va molekulalarining bir-birining zichlashtirishi bilan tu- shuntiriladi.

VI.1. Suyultirilgan eritmalar

Yuqorida aytib o'tilgandek, eritmada erigan modda molekulalari bilan erituvchi molekulalari orasida fizik va kimyoviy o'zaro ta'sirlashuv bo'lgani uchun eritmaning xossalari erigan modda va toza erituvchining xossalaridan farq qiladi.

Eritma konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, erigan modda molekulalarining bir-biri bilan o'zaro ta'siri ham kuchli bo'lib, bu ham eritmaning xossalarini anchagina o'zgartirib yuboradi va ularni o'rganish qiyinlashadi. Shu sababli eritmalarning ko'p xossalari suyultirilgan eritmalar uchun keltirib chiqarilgan.

Suyultirilgan eritmalarda erigan modda zarrachalari orasida o'zaro ta'sir shu qadar kuchsizki, u eritmaning xossalariga deyarli ta'sir etmaydi. Suyultirilgan eritmalarning xossalari erigan moddalarning zarrachalari tarkibiga va ularning o'lchamiga bog'liq bo'lmaydi, shu jihatdan suyultirilgan eritmalar gazlarga o'xshaydi. Bunday eritmalarning xossalari hajm birligidagi zarrachalar soniga ya'ni, konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, xolos.

Endi eritmalar uchun xos bo'lgan osmos hodisasi bilan tanishamiz. Biror moddaning bitta erituvchida ikki xil konsentartsiyali eritmasidan olib ularni o'zaro yarim o'tkazgich parda (to'siq) bilan ajratamiz. Bunda parda erituvchi molekulalarni o'tkazib, erigan modda molekulalarini tutib qoladi deb faraz qilamiz. Ko'p hayvon va o'simlik to'qimalari ana shunday parda vazifasini o'tay oladi.

Eritmalar bir-biridan ana shunday parda yordamida ajratilganda erituvchi molekulalari past konsentratsiyali eritmadan yuqori konsentratsiyali eritmaga o'ta boshlaydi. Aslida erituvchi yuqori konsentratsiyali eritmadan past konsentratsiyali eritmaga ham o'ta-

di, lekin bunda juda oz molekulalar o'tganligi sababli uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Erituvchi molekulalari past konsentratsiyali eritmadan (yoki toza erituvchidan) yuqori konsentratsiyali eritmaga o'tganida eritmaning hajmi ortadi va konsentratsiyasi pasayadi. Bu hodisa (erituvchining parda orqali eritmaga o'tishi) ***osmos hodisasi*** deyiladi.

Erituvchi molekulalari yuqori konsentratsiyali eritmaga o'tishida unga qandaydir bosim bilan ta'sir qiladi. Ana shu bosim osmotik bosim deyiladi.

Issiq havo ta'sirida so'liy boshlagan o'simlik bargiga suv purkalganda uning qaytadan «tirilishi» ham osmos hodisasiga asoslangan. Bunda o'simliklarning barg hujayrasi sirtdagi qobiq yana o'zining avvalgi holiga keladi.

O'simliklardagi osmos hodisasini dastlab nemis olimi V. Pfeffer kashf etgan va o'rgangan. U o'zi yasagan osmometr yordamida osmotik bosimning haroratga va eritmaning konsentratsiyasiga bog'liqligini aniqlagan.

Eritamaning osmotik bosimini o'lchash uchun devorlari yarim - o'tkazgich xususiyatiga ega, uchi nay qilib cho'zilgan idishga eritma solib, botirib qo'yiladi. Bundan tashqari, idishdagi suv ichki idishdagi eritmaning gidrostatik bosimi ham orta boshlaydi va suv molekulalarining teskariga, ya'ni ichki idishdan tashqi idishga o'tishi ham ko'payadi.

Nihoyat naydagi ko'tarilayotgan eritmaning balandligi ma'lum darajaga yetgach (h), suvning tashqi idishdan ichki idishga o'tish tezliklari tenglashadi va nayda eritma ko'tarilmay qoladi. Ana shunday muvozanatga to'g'ri keladigan bosim osmotik bosimni bildiradi. Shunday qilib, yarim o'tkazgich to'siq bilan ajratilganda sof erituvchi bilan muvozanatga keltirish uchun eritmaga quyilishi lozim bo'lgan bosim osmotik bosimga teng.

Tajribalarning ko'rsatishicha, juda suyultirilgan eritmalarda osmotik bosim p erigan moddaning konsentratsiyasiga (sistema) va absolut harorat (T) ga to'g'ri mutanosib bo'ladi:

$$\pi = CRT$$

Bunda R universal gaz doimiysi. Bu tenglama ideal gazlarning holat tenglamsiga ($pV = nRT$) juda o'xshaydi, faqat p o'rniga π va $\frac{n}{V}$ o'rniga eritmaning konsentratsiyasi C olingan. Bu tenglama Vant-Goff qonuning matematik ifodasi bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi: ***agar erigan modda eritma haroratida gaz holatida bo'lib, eritma hajmiga teng hajmni egallaganda edi, bu gazning bosimi eritmaning osmotik bosimiga baravar bo'lar edi.***

Bu qonun eritmalarning osmotik bosimi konsentratsiya va absolut haroratigagina bog'liq bo'lib, eruvchi modda tabiatiga bog'liq emasligini ko'rsatadi.

VI.2. Raul qonuni va tatbig'i

Ma'lumki, har qanday suyuqlik ustidagi bosim deyilganda uning to'yingan bug' bosimi tushuniladi. Suyuqlikning to'yingan bug' bosimi berilgan haroratda o'zgarmas kattalikdir.

Harorat ko'tarilishi bilan har qanday moddaning to'yingan bug' bosimi ortadi. Bunga sabab, avvalo, harorat ko'tarilishi bilan molekulalar harakatining o'rtacha kinetik energiyasi ortishi va natijada suyuqlik molekulalarining o'zaro tortishish kuchini yengib suyuqlikdan ajraladigan va bug'ga o'tadigan molekulalar sonining ko'payishidir.

Ikkinchidan bug'lanish endotermik jarayon, ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradi. Shu sababli harorat ko'tarilganda to'yingan bug bosim ortadi.

Bu fikrlar, asosan, sof erituvchilar uchun to'g'ri keladi. Eritma ustidagi bug' bosimi esa harorat bilan bir qatorda shu eritmadagi erigan moddaning miqdoriga ham bog'liq bo'ladi. Erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi toza erituvchining ustidagi bug' bosimidan doimo kichik bo'ladi. Eritmaning konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, uning ustidagi bug' bosimi shuncha kichik bo'ladi.

Chunki konsentratsiya ortgan sari eritmaning hajm birligida erituvchining miqdori kamaya boradi.

Fransuz olimi Fransual Mari Raul (1830–1901 yillar) kam uchuvchan moddalarning suyultirilgan eritmalari uchun quyidagi qonunni kashf etdi: erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molar qismiga teng:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p^0_1} = N_2,$$

Bunda p^0_1 – toza erituvchining to'yingan bug' bosimi, p_1 – eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi, N_2 – erigan moddaning molar qismi:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Bunda n_2 – erigan moddaning mol sonlari, n_1 erituvchining mol sonlari. Raul qonuni tenglamasini o'zgartirib yozsak.

$$p_1 = p^0_1 N_1.$$

Bunda N_1 eritmadagi erituvchining molar qişmi. Demak, berilgan eritma uchun bug' bosimining pasayishi erigan modda bilan erituvchining tabiatiga va haroratga bog'liq bo'lmay, faqat eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq.

Bu qonun ***Raulning tonometrik qonuni*** deb ataladi. Raul qonuni juda suyultirilgan (va ideal) eritmalar uchungina to'la muvofiq keladi. Eritmaning konsentratsiyasi ortgan sari bu qonundan chetlanish kuzatiladi.

Suyultirilgan eritmalarning muzlash va qaynash haroratlarining konsentratsiyasiga qarab o'zgarishi. Ma'lumki, suyuqlikning to'yingan bug' bosimi atmosfera bosimiga teng bo'lgandagi harorat shu suyuqlikning ***qaynash harorati*** deyiladi.

Moddaning qattiq holatdagi bug' bosimiga teng bo'ladigan harorat, ya'ni moddaning kristallana boshlash harorati muzlash harorati deyiladi. Qattiq modda biror erituvchida eritilganda erituvchining bug' bosimi pasayishini yuqorida ko'rib o'tdik.

Bug' bosimi pasayganda eritma toza erituvchiga qaraganda yuqoriroq haroratda qaynaydi, chunki bunda bug' bosimini tashqi atmosfera bosimiga yetkazish uchun yuqoriroq haroratgacha qizdirish kerak bo'ladi. Elektrolitik dissotsitsiyalanish sodir bo'lmaydigan suyultirilgan eritmalarda qaynash haroratining ko'tarilishi $\Delta t_{qayn.}$ erigan moddaning molar konsentratsiyasiga (C) mutanosib bo'ladi:

$$\Delta t_{qayn.} = \varepsilon t_{qayn.} C.$$

Bunda $\varepsilon t_{qayn.}$ har qaysi erituvchi uchun o'zgarmas bo'lgan mutanosiblik koeffitsiyenti u erituvchining ***ebulioskopik konstantasi*** deyiladi. C ning qiymati, odatda, 100 g erituvchida erigan moddaning mollar soni bilan ifodalanadi. Yuqoridagi tenglamaga C ning qiymatini qo'ysak,

$$C = \frac{g}{M},$$

$$C = \frac{m_0 1000}{m \cdot M} \rightarrow \Delta T = \frac{\varepsilon \cdot m_0 \cdot 1000}{m \cdot M}.$$

Bu formula yordamida konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan eritmaning qaynash haroratini o'lchash yo'li bilan erigan moddaning molekular massasini aniqlash mumkin:

$$M = \frac{\varepsilon \cdot m_0 \cdot 1000}{\Delta T_q \cdot M}.$$

Ba'zi erituvchilarning ebulioskopik konstantasi qiymatlari quyidagi jadvalda berilgan.

Ba'zi erituvchilarning ebulioskopik konstantasi

T/r	Erituvchi	$\varepsilon t_{suv}, C°$	Erituvchi	$\varepsilon t_{qayn}, C°$
1	Suv	0,52	Benzol	2,64
2	Etil spirt	1,14	Xloroform	3,80
3	Dietil efir	1,83	Uglerod teraxlorid	4,88

Eritmaning muzlash harorati esa toza erituvchining muzlash haroratidan doimo past bo'ladi. Raul turli moddalarning suvdagi bir molar eritmasi (1000 *g* suvda 1 *mol* modda erigan) $-1,86°C$ da muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molar konsentratsiyasdiga mutanosibdir:

$$\Delta t_m = KC_m .$$

Bunda Δt_m eritma muzlash haroratining pasayishi K krioskopik konstanta turli erituvchilar uchun uning qiymatlari jadvallarda beriladi. C eritmaning molar konsentratsiyasi. Konsentratsiya 1000 *g* erituvchida erigan moddaning mollar soni bilan ifodalanadi. $C = 1$ bo'lganda

$$\Delta t_m = K .$$

Krioskopik konstanta K 1000 *g* eruvchida mol modda eritilgandagi eritma muzlash haroratining pasayishini ko'rsatadi.

Shu sababli bu koeffitsiyent erituvchi muzlash haroratining molekular pasayishi yoki erituvchining krioskopik (grekcha «krios» sovuq muz demakdir) konstantasi deyiladi. Konstanta K ning qiymati har qaysi erituvchi uchun o'zgarmas miqdori bo'lib, erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas.

Erigan moddaning molekular massasini va eritmalarning osmomik bosimini krioskopik usulda aniqlash.

Eritma muzlash haroratining pasayishi asosida erigan moddaning

molekular massasini topish mumkin. Buning uchun quyidagicha ish yuritamiz: muzlash haroratining pasayishi formulasida konsentrasiya (C) ni erigan moddaning mol miqdori m, uning molekular massasini M desak,

$$C = \frac{mli}{M}$$

bo'ladi. Buni muzlash haroratining pasayish formulasiga qo'yamiz:

$$\Delta t_m = K_m \frac{m}{M}$$

bundan.

$$M = \frac{K_m m}{\Delta t_m}.$$

Masalan, 1000 g suvda 4,37 g spirt eritilganda muzlash haroratining pasayishi 0,177°C bo'ladi. Ma'lumki, K_m = 1,860 bularni formulaga qo'ysak.

$$M = \frac{1,86 \cdot 4,37}{0,177} = 46.$$

Eritma va qotishmalar. Raul qonuni. Qattiq jismlarning suyuqliklarda yoki bir suyuqlikning ikkinchi suyuqlikda erishi, yopiq idishdagi suyuqlikning bug'lanishi va to'yingan bug'ning hosil bo'lish jarayonini eslatadi. Masalan, suvli idish tubida joylashtirilgan kristallning (osh tuzi) erishi davom etadi, qachonki kristall erishi va eritma molekulalarining kristall sirtida o'tirish jarayoni dinamik muvozanat holatga kelgunga qadar. Dinamik muvozanatga kelgan eritmaga ***to'yingan eritma*** deb aytiladi.

Haroratning oshishi bilan bir oz miqdorda qattiq faza eriydi, haroratning pasayishi bilan esa erigan moddaning bir qismi kristallanadi.

Izotermik bug'lanishda to'yingan eritmada erigan moddaning massasi olinadi, ya'ni bir miqdori kristallanadi. Suyuqliklarning bir-birida erishi to'liq va qisman bo'lishi mumkin, ayrim suyuqliklar esa boshqa bir suyuqliklarda umuman erimaydi. Masalan, suv va spirt bir-birida to'liq, suv va anilin qisman eriydi, simob va suv bir-birida umuman erimaydi:

Suyuqliklarning bir-biriga eruvchanligi haroratga bog'liq. Ayrim suyuqliklarda eruvchanlik haroratga mutanosib bo'lsa, ayrimlarida nomutanosib va to'liq eruvchanlik kritik haroratdan past haroratlarda kuzatiladi. Raul erigan moddaning kam konsentratsiyalarida eritma to'yingan bug'larining elastikligi konsentratsiyaga mutanosib ekanligini ko'rsatdi.

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n+N},$$

p_0 – toza erituvchining to'yingan bug' elastikligi, p – eritma to'yingan bug'larning elastikligi, n – erituvchi N molekulalariga to'g'ri keluvchi erigan modda molekulalarining soni. Bunga ***Raulning I qonuni*** deb aytiladi.

Eritma to'yingan bug'i elastikligining kamayishi eritmaning qaynash haroratini oshishiga olib keladi. Bu oshish ***Raulning II qonuniga*** mos tushadi:

$$\Delta T = E\frac{g}{\mu}$$

bunda

$$E = \frac{2T_0^2}{G\lambda}$$

berilgan erituvchi uchun doimiy kattalik, $g - G$ g erituvchida erigan moddaning g soni, M – erigan moddaning molekular og'irligi, $\lambda - T$ qaynash haroratidagi bug'lanish issiqligi.

Raulning III qonuni eritma qotish haroratining kamayishini ifodalaydi, ya'ni

$$\Delta T = k\frac{g}{\mu}$$

$$k = \frac{2T_0^2}{G\lambda}$$

krioskopik doimiylik, T_0 – eritmaning qotish harorati, r – kristallanish issiqligi, g va G qiymatlari yuqorida (II qonunda) ko'rsatildi: suv uchun $k = 18{,}4$.

Raulning I va II qonunlari molekular massani aniqlashda ko'proq ishlatiladi.

VI.3. Dispers sistemalar. Kolloid eritmalar

Modda ichida boshqa bir moddaning ma'lum darajada mayda - langan zarrachalari taqsimlanishi natijasida vujudga kelgan sistema ***dispers sistema*** deyiladi.

Maydalangan holda taqsimlangan modda dispers faza deb, bu modda taqsimlangan hajm esa ***dispers muhit*** deb ataladi.

Agar dispers faza zarrachalarining o'lchami 10^{-9} *m* va 10^{-7} *m* (ya'ni 1 nm bilan 100 nm orasida) bo'lsa, ***kolloid eritma*** deyiladi. Agar u 10^{-9} *m* dan kichik bo'lsa ***chin eritma*** bo'ladi. Zarrachalarining o'lchami 100 *nm* dan katta bo'lgan sistemaga ***dag'al dispers*** sistema deyiladi.

Barcha eritmalar o'zidan elektr tokini o'tkazish tabiatiga qarab ikki sinfga bo'linadi: ***elektrolit va noelektrolitlar.*** Elektrolit eritmalar o'zidan elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Bu xil eritmalarga kislota, asos va tuzlarning suyuq eritmalari misol bo'la oladi. Noelektrolit eritmalarga ko'proq organik moddalar eritmasi kiradi.

Biz quyida noelektrolit – chin eritmalar to'g'risida so'z yuritamiz. Chin eritma ikki (yoki bir qancha) moddaning bir jinsli aralash-

masidir. Chin eritma har xil agregat holatlarda bo'lishi mumkin, biz quyida, asosan, suyuq eritmalar ustida to'laroq to'xtalib o'tamiz.

Suyuq eritmalar erituvchi va erigan yoki eruvchi moddadan tashkil topadi. Chin eritmada dispers ***muhit erituvchi,*** dispers ***faza eruvchi*** deb ataladi. Erish jarayonida o'z agregat holatini saqlab qolgan modda ***erituvchi*** hisoblanadi. Agar olingan moddalar o'z agregat holatini saqlab qolsa, u holda miqdori ko'p modda erituvchi bo'ladi. Oddiy sharoitda qattiq holda bo'lib (masalan, tuz, metall, metall oksidlari) ularning aralashmasi qizdirib suyuqlikka aylantirilganda hosil bo'lgan suyuq aralashmada, sovitilganda birinchi navbatda (oldin) kristallangan, yoki cho'kmaga tushgan modda eruvchi hisoblaniladi. Chin eritmada erigan modda erituvchi molekulalari ichida ayrim molekula yoki ionlar holida bir tekis tarqalgan bo'ladi. Molekula (ion) ko'zga yoki mikroskopda ko'rinadigan chegara sirtiga ega bo'lmaganligidan eritmaning xossalari hamma joyda bir xil bo'ladi. Shu sababli ***chin eritma bir fazali,*** ya'ni ***gomogen sistema*** hisoblanadi.

Eritmalarning xossalarini tushuntirishda ikkita nazariyadan: fizik va kimyoviy nazariyalardan foydalaniladi. ***Fizik nazariyaga ko'ra*** erigan moddaga inert erituvchida tarqalgan gaz deb qaraladi (Vant-Goff, Arrenius bo'yicha).

Kimyoviy nazariyaga muvofiq, erituvchi bilan turli kimyoviy birikmalar hosil qiladi (D. I. Mendeleyev va boshqalar bo'yicha). Eritmalarda, asosan, ikki masala o'rganiladi: ***eruvchanlik*** – ma'lum sharoitda, ma'lum erituvchida qancha moddaning erishi va ***eritmaning xossalari*** va bu xossalarning eritmani tashkil qilgan moddalar xossasiga va miqdoriga bog'liqligi.

Bu masalalarning ikkalasi ham amaliy ahamiyatga ega. Birinchi masala to'g'risida ko'p tajriba ma'lumotlariga egamiz, ammo ular umumlashtirilmagan. Birinchi masalaga nisbatan ikkinchi masala ko'proq o'rganiladi.

Eritmaning tarkibi uning konsentratsiyasi bilan tavsiflanadi. Eritma yoki erituvchining ma'lum og'irlik miqdori yoki hajmida erigan modda miqdoriga ***konsentratsiya*** deyiladi.

Konsentratsiyani bir necha usulda ifodalash mumkin: hajm va og'irlik o'lchamlarida (birligida). Hajm birligida ifodalangan konsentratsiyaga – normal, molar, og'irlik o'lchamida ifodalangan konsentratsiyaga foiz, mol, mol nisbati (mol foizi) kiradi, bir sistemadan ikkinchisiga o'tish uchun eritmaning zichligi

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ma'lum bo'lishi kerak.

Amalda ko'pincha mol nisbati (mol foizi) ifodasidan foydalaniladi. Eritma bir qancha komponentlardan (tarkibiy qismlardan) tashkil topgan deb, erituvchi-eruvchi tushunchasi qo'llanilmaydi. Agar $n_1, n_2, \ldots, n_i$ lar 1, 2, 3, ..., i moddalarning eritmadagi mol sonlari bo'lsa, i komponentning mol nisbati:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Demak,

$$\sum N_i = 1$$

bo'ladi.

Agar $N_i = 100 \cdot N_i$ bo'lsa, mol foiz bo'ladi. Bundan,

$$\sum N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100,$$

$$\sum N_i = 100.$$

VI.4. Smotik bosim

Erituvchini o'tkazadigan, ammo erigan moddani o'tkazmaydigan parda ***yarim o'tkazgich parda*** deyiladi. Agar eritma erituvchidan yarimo'tkazgich parda bilan ajratilgan bo'lsa, erituvchi

o'z-o'zicha eritmaga o'tadi. Bu hodisa ***osmos*** deyiladi.

Erituvchini eritmaga o'tkazmasdan. erituvchi bilan eritma orasidagi muvozanatni saqlash uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan bosim π **osmotik bosim** deyiladi. Muvozanatda toza erituvchining kimyoviy potensiali μ_1^0 o'zaro teng bo'ladi. Eritmadagi kimyoviy potensial osmotik bosim π ga teng va eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq. Muvozanat qaror topganda:

$$\mu_1(N_1\pi) = 0 .$$

Bu ifodani T = const da differensiallasak va $d\mu_1^0 = 0$ ekanligini e'tiborga olsak:

$$\left(\frac{d\mu_1}{dN_1}\right)dN_1 + \left(\frac{d\mu_1}{d\pi}\right)d\pi = 0 .$$

Binobarin.

$$\left(\frac{d\mu_1}{d\pi}\right)_N = V_1$$

V_1 – erituvchining eritmadagi parsial mol hajmi. Erituvchining eritmadagi parsial mol hajmi

$$\frac{d\pi}{dN_1} = -\frac{1}{V_1}\left(\frac{d\mu_1}{dN_1}\right)_{T,\pi} .$$

Bu tenglama osmotik bosimni eritmaning konsentratsiyasiga va erituvchining kimyoviy potensialiga bog'lanishini ifodalaydi. Agar eritma cheksiz suyultirilgan bo'lsa. erituvchining parsial mol hajmi V toza erituvchining molar hajmi d_1 ga teng. deb faraz qilish mumkin:

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln N_1 .$$

$$d\mu_1 = RT \ln N_1$$

Bu tenglama e'tiborga olinsa, yuqoridagi tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\frac{d\pi}{d \ln N_1} = -\frac{RT}{V_1^*}$$

Bu tenglama 0 dan π gacha va N_1 dan 1 gacha integrallansa,

$$\pi = -\frac{2,3RT}{V_1^*} \lg N_1$$

lgN_1 qatorlarga ajratilsa, $lgN_1 = -lg(1-N_2) \approx N_2$

$$\pi = \frac{N_2 RT}{V_1^*}$$

va

$$\pi = \frac{N_2}{V_1^*} = C$$

eritmaning konsentratsiyasi $\frac{1}{mol}$ bo'lganda,

$$\pi = CRT$$

Bu ***Vatt-Goffning osmotik bosim qonuni*** tenglamasidir. Bu tenglamada R ning son qiymati Universal gaz doimiysi (R) ning qiymatiga teng. Vatt-Goff qonuni tajriba natijasida yaratilgan. Bu qonun ideal eritmalargagina mosdir. Real eritmalar uchun,

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln a_1$$

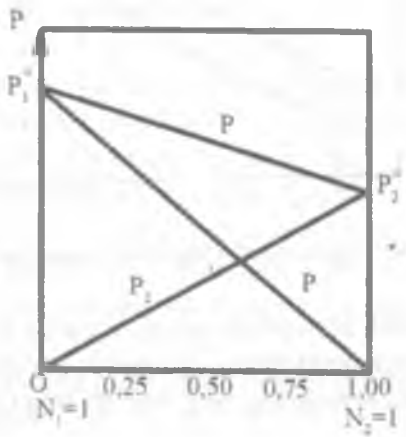
Bu tenglamani N_1 – bo'yicha differensiallab yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa.

$$\frac{d\pi}{dN_1} = -\frac{RT}{V^0}\left(\frac{d\ln_1}{dN_1}\right)+$$

Bu tenglamada V – erituvchining parsial molar hajmi, real eritmalarda osmotik bosimning eritma konsentratsiyasiga qarab o'zgarishini ifoda qiladi.

VI.5. Eritmalarning muzlash va qaynash haroratlari

Faraz qilaylik, biror uchuvchan emas (masalan, qattiq modda) modda biror suyuqlikda (masalan, suvda) erib cheksiz suyultirilgan eritma hosil qilsin.



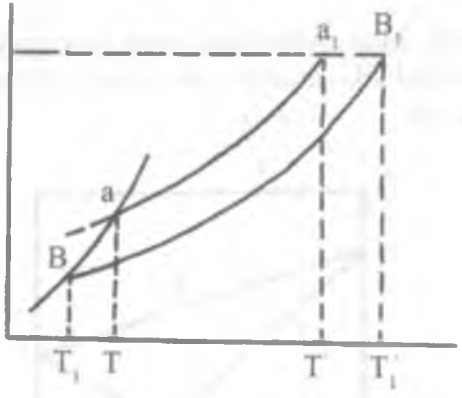
30-rasm **Erituvchi va eritma bug' bosimining haroratga bog'liq o'zgarishi**

Bunda eritmaning bug' bosimi (p) erituvchining eritmadagi bug' bosimi p_1 ga teng bo'ladi va erituvchi uchun Raul qonunini qo'llash mumkin bo'ladi.

30-rasmda sof erituvchi bug' bosimi p_1^0 ning va eritma bug' bosimi p ning harorat bilan o'zgarishi tasvirlangan. Bundan harorat o'zgarishi bilan bug' bosimining naqadar keskin o'zgarishi bir fazadan ikkinchi fazaga o'tish issiqlik qiymatiga bog'liq ekanligi aniq ko'rsatilgan.

Harorat o'zgarishi bilan qattiq moddaning bug' bosimi suyuq moddaning bosimiga qarab keskin o'zgaradi. Shu sababli harorat o'zgarishi bilan qattiq moddaning bug' bosimi erituvchi va eritmaning bug' bosimlarini kesib o'tadi.

Suyuq va qattiq moddalarning kimyoviy potensiallari (yoki bug' bosimlari) bir-biriga tenglashganda ***muzlash*** ro'y beradi (31-rasm).



31-rasm. **Suyuq va qattiq moddalarning muzlash grafigi**

Demak, muzlash haroratida suyuq va qattiq moddalarning bug' bosimlari bir-biriga tenglashadi, *a* nuqtada eruvchi (suv) ning bug' bosimi, *b* nuqtada eritmaning bug' bosimi bilan muzning bug' bosimi tenglashadi.

Demak, *a* nuqtada suv va *b* eritmada ***muzlaydi.*** Suvning bug' bosimi T haroratda, eritmaning bug' bosimi esa T_1 haroratda muzning bug' bosimiga tenglashadi.

Demak, T suvning va T_1 eritmaning muzlash haroratidir. Diagrada ko'rsatilishicha, T_1 hamma vaqt T dan past bo'ladi.

Shunday qilib, eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan past

haroratda muzlaydi: $T > T_1$; $\Delta T = T\text{-}T_1$; ΔT – eritma muzlash haroratining pasayishi deb ataladi.

Suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda suyuqlik qaynay boshlaydi.

Qaynash haroratida suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashadi.

Eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. $T_1 > T$; $\Delta T = T_1\text{-}T$; ΔT eritma qaynash haroratining ko'tarilishi deb ataladi.

Eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ko'tarilishi eritmaning konsentratsiyasiga mutanosibdir. Eritmaning konsentratsiyasi ortgan sari erituvchi bilan eritmaning bug' bosimlari orasidagi tafovut ortadi, ΔT ham ortadi:

$$\Delta T = KC .$$

Bunda, C – molar konsentratsiya, K – ebulioskopik konstanta. Agar $C = 1$ bo'lsa, $\Delta T = E$ bo'ladi.

Turli eruvchilarning qanday bo'lmasin biror erituvchidagi bir molar eritmasida erigan moddalarning molekulalari soni bir xil bo'ladi, demak, Raul qonuniga muvofiq bug' bosimining pasayishi ham bir xil bo'ladi. Shunday qilib, K ning son qiymati erigan moddaning tabiatiga emas, balki erituvchining tabiatiga bog'liqdir. Masalan, suvning krioskopik konstantasi 1,86 ga, benzolniki 5,12 ga teng. Suvning ebulioskopik konstantasi 0,52 ga, benzolniki 2,6 ga teng.

Agar G g erituvchida g g modda erigan bo'lsa, bu eritmaning mol konsentratsiyasi:

$$C = \frac{g \cdot 1000}{MG} .$$

Bunda, M – erigan moddaning molekular massasi. G ning bu qiymatini yuqoridagi tenglamaga qo'yib, M topiladi:

$$M = E\frac{g}{G}\cdot\frac{1000}{\Delta T}.$$

Shunday qilib, **erigan moddaning molekular massasini, eritma muzlash haroratining pasayishidan foydalanib aniqlash mumkin.**

VI.6. Elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasi

Kislota, tuz va asoslar suvda eritilganda elektr tokini o'tkazadigan eritmlar hosil qiladi. Bu hodisani tekshirish natijasida S. Arrenius 1887-yilda elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasini yaratadi. Bu nazariyaga ko'ra, elektrolit moddalar suvda eritilganda ularning molekulalari musbat va manfiy zaryadlangan zarrachalarga ajraladi dissotsiyalanadi.

Bunda qanday modda eritilganida qarab eritmada musbat ionlar –vodorod hamda metall ionlari va manfiy ionlar – gidroksil hamda kislota qoldig'i ionlari hosil bo'ladi. Elektrolitlar eritilganda molekulalarning hammasi emas, balki bir qismi ionlarga dissotsialanadi.

Molekulalarning ionlarga ajralish darajasi dissotsialanish darajasi bilan belgilanadi. Ionlarga ajralgan molekulalar sonining eritmadagi umumiy molekulalar soniga nisbati **dissotsialanish darajasi** (α) deyiladi.

Molekulalarning ionlarga dissotsialanishi eritmadagi zarrachalar sonini ko'paytiradi. Natijada eritmaning hajm birligidagi zarrachalar bilan o'lchanadigan konsentratsiyasi ham ortadi. Masalan, dissotsiyalanishga qadar eritmada erigan moddaning N ta molekulasi bo'lgan bo'lsa, dissotsialangan molekulalar soni αN dissotsialanmagan molekulalar soni esa $1-\alpha$ bo'ladi.

Dissotsialangan har qaysi molekula ion hosil qiladi, – deb faraz qilsak αN molekula dissotsialanganda αN ta ion hosil bo'lishi kerak. Dissotsialanmagan molekula va ionlarning umumiy soni:

$$(1-\alpha)N+\alpha Nn=\left[1+\alpha(n-1)\right]N.$$

Bunda izotonik koeffitsiyenti quyidagiga teng:

$$i=\frac{1+\alpha(n-1)N}{N} \; yoki \; i=1+\alpha(n-1)$$

Binar elektrolit uchun $i = 1+\alpha$. Shunday qilib, eritma osmotik bosimning ko'tarilishi, muzlash haroratining pasayishi, qaynash haroratining ko'tarilishi va erituvchining eritma ustidagi bug' bosimining kamayishi sabablari tushunarli bo'lib qoldi.

S. Arrenius nazariyasining ahamiyati kattaligi bilan birga bu nazariya faqat kuchsiz elektrolitlarga eritmadagi ionlar orasidagi o'zaro ta'siri hisobga olmasa ham bo'ladigan konsentratsiyali elektrolitlargagina tatbiq etilishini unutmaslik kerak.

Katta konsentratsiyali eritmalarda S. Arrenius nazariyasi asosida hisoblab topilgan ma'lumotlar haqiqiysidan ma'lum darajada farq qilishi tabiiydir.

VI.7. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi

Fizikaviy kimyoning kimyoviy energiyani elektr energiyasiga va aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanishi bilan bog'liq bo'lgan qonuniyatlarni o'rganadigan bo'limi ***elektrokimyo*** deb ataladi. Elektrokimyo katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, elektroliz, elektr o'tkazuvchanlik va elektr yutuvchi kuchlar haqidagi ta'limotni o'rganadi.

Barcha moddalar elektr o'tkazuvchanligi jihatidan o'tkazgich, yarimo'tkazgich va izolatorlar (dielektriklar) ga bo'linadi. O'tkazgichlarning o'zi I tur va II tur o'tkazgichlarga bo'linadi. Eritma I tur o'tkazgichlarga barcha metallar va ularning qotishmalari, shu -ningdek, ko'mir va grafit kiradi. Elektr o'tkazuvchanlik erkin elektronlarning tartibli harakati hisoblanadi.

II tur o'tkazgichlarga elektrolitlarning (tuzlar, kislotalar va asos-

lar) eritmalari va suyuqlanmalari kiradi. Bunda elektr toki elektrolit ionlari orqali uzatiladi (ionli uzatuvchanlik), natijada modda kimyoviy jihatdan o'zgaradi.

VI.8. Elektroliz. Faradey qonunlari

Eritmalarda elektr toki ta'sirida kimyoviy reaksiyalar (asosan ajralish reaksiyalari) sodir bo'ladigan jarayon elektroliz deyiladi. Elektroliz elektr toki ta'sirida parchalanish demakdir. Elektroliz jarayoni sanoat va qishloq xo'jaligida katta ahamiyatga ega.

Masalan, xlor va o'yuvchi ishqorlar osh tuzi eritmasini elektroliz qilib olinadi. Ammiak sintezi uchun zarur bo'lgan toza vodorod suvni elektroliz qilish yo'li bilan olinadi. Elektroliz jarayonida elektrod elektrolit chegarasida elektrokimyoviy reaksiyalar sodir bo'lib, bunda elektrolit bilan eritmadagi ionlar (molekulalar) o'z - aro elektron almashadi.

Katodda elektronlar elektroddan ionga (yoki molekulaga) anodda esa iondan (molekuladan) elektrodga o'tadi, bunda ionlar yoki molekulalar o'zining elektr zaryadini yo'qotadi yoki o'zgartiradi. Elektrolitlarda sodir bo'ladigan elektrokimyoviy reaksiyalarda faqat elektronlar elektr tashishi eritmadagi ionlar esa valentligini o'zgartirishi, lekin elektrodlar zaryadsizlanmasligi ham mumkin. Ingliz olimi M. Faradey elektrolizni tajribada o'rganib, ikkita muhim qonuni kashf etadi:

1. Elektroliz vaqtida elektrodlardagi moddalar miqdori elektrolit orqali o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri mutanosibdir.

2. Turli xil elektrolitlardan bir xil miqdordagi elektr o'tkazilganda elektrodlarda ajraladigan (o'zgaradigan) moddalar miqdori shu moddalarning kimyoviy ekvivalentlariga to'g'ri mutanosibdir.

$AgNO_3$, $CuSO_4$ va H_2SO_4 eritmalari orqali kulon elektr o'tkazilganda katotda 1,118 *mg* kumush, 0,3293 mg mis va 0,010446 *mg* vodorod ajralib chiqadi. Kimyoviy ekvivalent ***elektrokimyoviy ekvivalentlar*** deyiladi.

Kimyoviyiy ekvivalent elektrokimyoviy ekvivalentga nisbatan

o'zgarmas kattalik bo'lib, eritma 96487±1,6 $\frac{k}{g-ekv}$ (yaxlitlanganligi 96500) ga teng va Faradey soni *F* deyiladi.

Shunday qilib, elektroliz usuli bilan eritmadan *g-ekv* modda ajratib olish yoki uni o'zgartirish uchun bir Faradey elektr sarflash kerak. Zanjir orqali o'tgan elektr miqdorini aniq o'lchash metodi Faradey qonuniga asoslangan. Bunday o'lchashlar uchun kumushli, misli, ionli va boshqa kulonometrlar ishlatiladi. Bu asboblarda elektroliz mahsulotlari tortiladi, titrlanadi. Yoki uning hajmi o'lchanadi. Elektroliz mahsulotlarining miqdori ma'lum bo'lgach sarflangan elektr miqdori oson topiladi.

Elektroliz sanoatda juda ko'p jarayonlarda, ayniqsa, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Suyuqlantirilgan kriolit Na_3AlF_6 dan aluminiy olish, suyuqlantirilgan $MgCl_2$ ni elektroliz qilib magniy olish, misni qo'shimchalardan tozalash, ishqor va tuz eritmalarini elektroliz qilib toza vodorod olish va boshqalar.

Bundan tashqari, buyumlarning sirtiga boshqa metallar, ya'ni xromlash, nikellash kadmiylash kabi ishlar ham elektrolitik usulda bajariladi.

VI.9. Ionlarning harakatlanish tezligi va uni aniqlash usuli

Ilgari aytib o'tganimizdek, elektroliz vaqtida anion va kationlar elektr tashuvchilar hisoblanadi. Har bir ion o'zining zaryadiga teng elektr tashiydi. Agar anion bilan kationning zaryadlar kattaligi bir xil bo'lsa, ular baravar tezlik bilan harakatlanayotgan bo'lsa, anionlarning tashigan elektr miqdori kationlarning tashigan elektr miqdoriga teng.

Ionlarning harakatlanish tezligi ularning tabiatiga, kuchlanganligiga, konsentratsiyaga, haroratga, muhitning qovushqoqligiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi. Ionlarning harakatlanish tezligi, odatda, gaz molekulalarining harakatchanligidan juda kichik bo'ladi.

Bunga sabab shuki ionlarning muayyan yo'nalishdagi harakat-

lanish tezligiga muhit, erituvchining molekulalari katta qarshilik ko'rsatadi. Tok berilgunga qadar ionlar turli yo'nalishda tartibsiz harakatda bo'ladi. Tok berilgandan keyin esa anionlar anod tomonga harakatlanadi. Bu tartibli harakatga erituvchining tartibsiz harakatda bo'lgan molekulalari qarshilik ko'rsatadi.

Ionlarning harakatlanish tezligini aniqlashning turli usullari bor. Eng oddiy usul rangli ionlarning harakatlanish tezligini aniqlash usulidir.

U simon nayga ikkita elektrod va taxminan $\frac{1}{3}$ qismiga qadar kaliy xlorid eritmasi quyiladi, ajratgich voronkaga esa ionlardan biri rangli bo'lgan tuz masalan, kaliy permanganat $KMnO_4$ eritmasi quyiladi.

Ajratgich voronka jo'mragini sekin ochib, *U* simon nayga elektrodlar kaliy xlorid eritmasiga botgunga qadar pastdan kaliy permanganat eritmasi kiritiladi. Bunda ikkala eritma orasidagi chegara aniq bilinib turishi kerak.

So'ngra elektrodlarga o'zgarmas elektr toki berilsa, ma'lum vaqt o'tgandan keyin, ajralish chegaralari siljiganligi ko'rinadi.

Shundan keyin *U* simon nayning ikkala tirsagidagi eritmalar chegarasi orasidagi farq (sm hisobida) o'lchab olinadi va shunga ketgan vaqt aniqlanadi. Ionning harakatlanish tezligi quyidagicha topiladi:

$$W_{MnO_4} = \frac{h\ sm}{t\ sek}.$$

Bunda h – chegaralar farqi, t – vaqt sekund hisobida.

Bu usulning aniqlik darajasi yuqori bo'lmaganligi sababli kam qo'llaniladi. Ionlarning harakatlanish tezligi, odatda, elektr o'tkazuvchanlik asosida hisoblab topiladi.

Hisoblashda ko'pincha, ionlarning absolut tezlik qiymatidan foydalaniladi. Elektrodlar orasidagi masofa 1 *sm*, potensiallar ayirmasi 1 *V* bo'lganda, ionning 1 sekundda sm hisobida bosgan yo'li

ionning ***absolut tezligi*** deyiladi. Quyidagi jadvalda ba'zi ionlarning 18°C' dagi absolut tezliklari qiymati keltirilgan:

Ionlarning 18°C dagi absolut tezliklari

($\frac{sm}{sek}$ hisobida)

T/r	Kation	Tezligi	Anion	Tezligi
1	H^+	0,003620	OH^-	0,002050
2	NH_4^+	0,000760	Br^-	0,000812
3	K^+	0,000762	I^-	0,000796
4	Ag^+	0,000642	Cl^-	0,000791
5	Na^+	0,000520	NO_3^-	0,000740

VI. 10. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi

Moddaning tashqi elektr maydon ta'sirida elektr tokini o'tkazish xususiyati ***elektr o'tkazuvchanlik*** deyiladi. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi elektrolitik dissotsiyalanish natijasida eritmada paydo bo'ladigan ionlar tufaylidir.

Eritmalarda elektr zaryadni tashuvchilar ionlar bo'lgani sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ionlarning konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosib bo'ladi.

Elektr o'tkazuvchanlik vaqt birligi ichida elektrolit orqali o'tgan elektr miqdori (kulon) bilan o'lchanadi. Elektr o'tkazuvchanlik qarshilikka teskari kattalik bo'lgani uchun quyidagicha yoziladi:

$$L = \frac{1}{R} OM^{-1}.$$

Qarshilik o'tkazgichning uzunligi l ga to'g'ri va ko'ndalang kesimi S ga teskari proporsional bo'ladi:

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Bunda. ρ – solishtirma qarshilik. ya'ni uzunligi 1 *sm*. ko'ndalang kesimi 1 sm^2 bo'lgan o'tkazgichning qarshiligi. R ning qiymatini yuqoridagi formulaga qo'ysak:

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}.$$

Solishtirma qarshilikka teskari qiymat $\frac{1}{\rho}$ ***solishtirma elektr o'tkazuvchanlik*** deyiladi va grekcha kappa χ harfi bilan belgilanadi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik 1 sm^3 eritmaning elektr o'tkazuvchanligi bo'lib, $om^{-1} \cdot sm^{-1}$ birlikda o'lchanadi.

Quyida ba'zi elektrolitlar eritmalarining solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatlari keltirilgan.

Ba'zi elektrolitlar eritmalarining 18°*C* dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi, $(\frac{1}{om}, \frac{1}{sm})$

T/r	Eritmalar konsentratsiyasi	KCl	NaOH	H_2SO_4	NaCl
1	5	$6,9 \times 10^{-2}$	0,19	0,21	$6,7 \times 10^{-2}$
2	10	0,14	0,31	0,39	0,12
3	15	0,20	-	0,54	0,16

Eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga bog'liq. Ionlarning konsentratsiyasi qanchalik yuqori va ularning absolut tezligi qancha katta bo'lsa, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik shuncha yuqori bo'ladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiyasi ortishi bilan ma'lum maksimum qiymatga qadar ko'payib, boradi shundan keyin ionlar orasidagi o'rtacha masofa kamayishi bilan, ionlararo ta'sir kuchlari ortganligidan ionlarning harakatchanligi kamayishi sababli solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ham kamaya boshlaydi. Bundan tashqari, konsentratsiyasi otrtishi bilan elektrolitning dissiyalanish darajasi kamayadi.

Shu sababli elektr o'tkazuvchanlikni o'rganish uchun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (λ) tushunchasidan foydalaniladi. U berilgan eritmada eritma *g·ekv* elektrolitdan hosil bo'lgan ionlarning o'tkazuvchanligini ko'rsatadi va quyidagicha ifodalaniladi:

$$\lambda = 1000 \cdot \frac{\chi}{S}.$$

Bunda χ – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, C – eritmaning $\frac{g-ekv}{l}$ da ifodalangan konsentratsiyasi.

Demak, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik elektrodlar orasidagi masofa 1 *sm* bo'lganda, tarkibida 1 *g·ekv* erigan modda bor eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

VI.11. Ionlarning harakatlanish qonuni

Eritmalarda elektr zaryadini tashuvchilar ionlar bo'lganligi sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ionlarning konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosib bo'ladi. Berilgan konsentratsiyada esa elektr o'tkazuvchanlik ionlarning harakatlanish tezligiga to'g'ri mutanosib bo'ladi.

Ionning harakatlanish tezligi uning tabiatiga, maydon kuchlan-

ganligiga, konsentratsiyaga, haroratga, muhitning qovushoqligiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi.

Agar kationning absolut harakatlanish tezligi $u\ \frac{sm}{sek}$ anionniki $v\ \frac{sm}{sek}$ bilan belgilasak, uF kationning harakatchanligi vF anionning harakatchanligi deyiladi.

Kationning harakatchanligini l_k anionning harakatchanligini l_a bilan belgilaymiz. Kationlar tashigan (n_k) va anionlar tashigan (n_a) elektr ulushi ***tashish soni*** deyiladi:

$$n_k = \frac{i_k}{i} = \frac{u}{u+v} = \frac{l_k}{l_k + l_a},$$

$$n_a = \frac{i_a}{i} = \frac{v}{u+v} = \frac{l_a}{l_k + l_a}.$$

Bunda i_k va i_a kationlar hamda anionlar tashigan elektr miqdori:

$$i = i_k + i_a.$$

Bunda kationlar tashish sonining anionlar tashish soniga nisbati kationlar va anionlar absolut tezliklarining yoki harkatchanliklari - ning nisbatiga teng:

$$\frac{n_k}{n_a} = \frac{u}{v} = \frac{l_k}{l_a}.$$

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni l bilan belgilasak to'liq, dissotsialanadigan kuchli elektrolitlar uchun

$$\lambda = i_k + i_a.$$

Kuchsiz elektrolitlar uchun esa,

$$\lambda = \alpha \cdot (i_k + i_a).$$

Bunda α elektrolitning dissotsialanish darajasi.

Eritma cheksiz suyultirilganda, ya'ni $l_k \to_k l_\infty$, $l_a \to_a l_\infty$, va $\alpha = 1$, $\lambda = \lambda_\infty$ bo'lganda tenglama quyidagi holga keladi:

$$\lambda_\infty =_k l_\infty +_a l_\infty$$

Bu degan so'z, kation va anionlar harakatchanligining yig'indisi eritmaning cheksiz suyultirilgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligiga teng. Yuqoridagi tenglama ***Kolraushnning ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni*** deyiladi. Ionlarning harakatchanligi

$$\frac{sm^2}{om \cdot g - ekv}$$

bilan o'lchanadi. Ionlarning (l_k va l_a) ularning absolut harakatlanish tezliklari (u hamda v) ga to'g'ri mutanosib bo'lgani sababli harakatchanlikni elektr o'tkazuvchanlik birliklarida ifodalasak, quyidagicha bo'ladi:

$$l_k = Fu$$

va

$$l_a = Fv .$$

Bu tenglamalarni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak,

$$\lambda_a = F(u + v)$$

bo'ladi.

Ya'ni, eritmaning cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi Faradey sonining ionlar absolut harakatlanish tezliklari yig'indisiga ko'paytirilganiga teng. Eritmaning elektr o'tkazuvchanligi erituvchining tabiatiga, jumladan, uning qovushqoqligiga bog'liqligi aniqlangan:

$$\lambda_a \eta = const .$$

Bunda h – toza erituvchining qovushqoqligi, const harorat funksiyasidir, ya'ni bu qiymat berilgan erituvchi uchun haroratga qarab o'zgaradi. Bu ifoda ***Valden qoidasi*** deyiladi.

Kuchsiz elektrodlarining dissotsiyalanish darajasini va kuchli elektrodlar eritmalarining elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti elektr o'tkazuvchanlik metodi bilan aniqlash:

Arrenius nazariyasiga ko'ra, elektrodlar eritmalarda ionlarga dissotsilanadi. Va dissotsilanish darajasi ionlarga ajralgan molekulalar sonining dastlabki eritilgan molekulalar soniga nisbati bilan aniqlaniladi.

Eritma suyultirilgan sari elektrolitlarning dissotsiyalanish darajasi ortib boradi.

Bunda ionlar ko'payadi va demak, eritmaning elektr o'tkazuvchnaligi eritma suyultirilganda dastlab ortadi, chunki konsentratsiyaning kamayishiga qaraganda dissotsiyalanish natijasida hajm birligidagi ionlar soni tezroq ko'payib boradi. Eritma yanada suyultirilganida esa hajm birligidagi moddaning umumiy miqdori va demak, 1 *ml* dagi ionlar soni kamaya boshlaydi, natijada elektr o'tkazuvchanlik ham kamayadi.

Suyultirilganda ionlar sonining ko'payish chegarasi moddaning ionlarga to'liq dissotsiyalanishidir, shundan keyin ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ortmaydi.

Boshqacha aytganda, cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik moddaning ionlarga to'liq dissotsialangan holatiga muvofiq keladi. Istalgan boshqa suyultirishdagi elektr o'tkazuvchanlik l, esa moddaning ionlarga qisman dissotsiyalangan holatiga to'g'ri keladi. Bu ikki xil elektr o'tkazuvchanlikning nisbati $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ maksimum mumkin bo'lgan ionlardan qanchasi ayni suyultirishda hosil bo'lganligini, ya'ni elektrolitning dissotsiyalanish darajasini ko'rsatadi:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_\infty} = \alpha .$$

λ_1 ning qiymati tajribada o'lchab. λ_∞ uchun jadvallar yordamida topiladi va yuqoridagi formuladan elektrolitning dissotsiyalanish darajasi hisoblab chiqiladi.

Kuchli elektrolitlar uchun $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ nisbat elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deyiladi. Va F bilan belgilaniladi. Bu koeffitsiyent ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning qiymati l elektrolitning berilgan konsentratsiyasi uchun muvofiq keladigan nazariy qiymatidan necha marta kam ekanligini ko'rsatadi:

$$F = \frac{\lambda}{\lambda_0}.$$

Kuchli elektrolitlar to'liq dissotsialangan va eritmadagi ionlar soni o'zgarmas bo'lsa hamda ularda $\lambda = \lambda_x$ deb bo'lmaydi. Tajribalar ko'rsatishicha bu tenglik eritma cheksiz suyultirilganda, ya'ni harakatlanayotgan kation yoki anionga ion atmosferasining ta'siri susaygan holdagina to'g'ri bo'ladi.

Demak. kuchli elektrolitlar elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyentining elektrolitning konsentratsiyasiga va uning valentligiga bog'liq. Masalan. 0.1 n eritmada 1–1 valentli elektrolit (masalan. KCl) uchun (F = 0.860; 1–2 valentli elektrolit (masalan, K_2SO_4) uchun (F = 4) va hokazo, suyultirilgan eritmalarda 1 ga teng bo'ladi.

VI.12. Suvning elektrolitik dissotsiyalanishi

Suv hosil qiladigan ionlar. ya'ni vodorod va gidroksil ionlari fiziologik jihatdan juda aktiv hisoblanadi. Shuning uchun suvning elektrolitik dissotsiyalanishini o'rganish katta ahamiyatga ega. Suv kuchsiz elektrolit bo'lganligi uchun kam darajada bo'lsa ham dissotsialanadi:

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

Bunda hosil bo'lgan ionlar ko'p bo'lmasada, fiziologik ta'sir ko'rsatish uchun yetarli miqdorda bo'ladi. Suvning dissotsiyalanish konstantasi quyidagicha ifodalaniladi:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{H_2O}.$$

Suvda vodorod ioni suv molekulasi bilan birikib gidroksoniy ionini hosil qiladi. Lekin, soddalashtirish maqsadida gidroksoniy ionini ham H^+ orqali belgilaymiz. Termodinamik jihatdan dissotsialanish konstantasi quyidagicha ifodalaniladi:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

Ya'ni konsentratsiyasi o'rniga aktivliklar (a) qo'yiladi.

Tajribalar absolut toza suvda dissotsiyalanmagan 555 *mln* suv molekulasiga H^+ va OH^- ionlariga dissotsialangan bitta molekula to'g'ri kelishini ko'rsatadi.

Absolut toza suvda dissotsiyalanmagan molekulalar konsentratsiyasi o'zgarmas miqdor bo'lgani sababli ion ko'paytmasi ham o'zgarmas miqdor bo'ladi.

Demak, suvning dissotsiyalanish tenglamasini soddalashtirib , ion ko'paytmasi ko'rinishida ifodalash ham mumkin:

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-]$$

Suvning dissotsiyalanish konstantasini aniqlash uchun kimyoviy toza suv olish kerak. Odatdagi distillangan suvni absolut toza deb bo'lmaydi.

Chunki uning tarkibida har xil qo'shimchalar va, ayniqsa, erigan karbonat angidrid ko'p bo'ladi. Karbonat angidrid suv bilan reaksiyaga kirishib karbonat kislota hosil qiladi.

Suvga o'zi bilan shu sababli odatdagi distillangan suv neytral

emas, balki kislotali muhitga ega bo'ladi. Absolut suvning dissotsiyalanish konstantasini dastlab Kolraush va Geydveylar (1849-yil) elektr o'tkazuvchanlik usuli bilan aniqlaganlar.

Ularni suv bilan maxsus asboblarda tozalab, bir necha bor haydash yo'li bilan havosiz joyda absolut toza suv hosil qilganlar va shu joyda elektr o'tkazuvchanligini o'lchaganlar.

Kolraush va Geydveylar ma'lumotiga ko'ra suvning ion ko'paytmasi (dissotsiyalanish konstantasi) 22°*C* da 10^{-14} ga teng:

$$[H^+[OH^-]]=K_{H_2O}=10^{-14}$$

Suvning ion ko'paytmasi qiymatini bilgan holda suvdagi vodorod va gidroksil ionlarining konsentratsiyasini oson hisoblab topish mumkin. Absolut toza suvda H^+ va OH^- ionlar miqdori o'zaro teng bo'ladi:

$$[H^+[OH^-]]=[H^+]^2K_{H_2O}=10^{-14}$$

Bunda vodorod ionlarining konsentratsiyasi:

$$[H^+[OH^-]]=\sqrt{10^{14}}=10^{-7}.$$

Suv molekulalarining ionlarga dissotsiyalanishi endotermik jarayondir:

$$H_2O=H^++OH^-+56{,}9\ \frac{kJ}{mol}.$$

18 g suv ionlarga ajralganda 56,9 *kJ* issiqlik yutiladi. Aksincha 1 *g* H^+ ionlari 17 *g* OH^- ionlari bilan birikkanda 56,9 *kJ* issiqlik chiqadi.

Le-Shatelle prinsipiga ko'ra harorat ko'tarilganda muvozanat o'ng tomonga siljiydi, ya'ni endotermik reaksiya kuchayib vodorod va gidroksil ionlarning konsentratsiyasi ortadi. Demak, suvning ionlar ko'paytmasi ham ortadi.

Turli haroratda suvning ion ko'paytmasi

T/r	T,°C	$K_{H_2O}10^{14}$	T,°C	$K_{H_2O}10^{14}$	T,°C	$K_{H_2O}10^{14}$
1	0	0,1139	25	1,008	60	5,474
2	10	0.2920	35	2,089	60	9,614
3	20	0,6809	45	4,018	100	59,0

VI. 13. Konduktometriya

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan elektrokimyoviy analiz usuli ***konduktometriya*** deyiladi.

Kondukometrik usulda ma'lum tarkibli eritmalardagi tuz, kislota va asoslarning konsentratsiyasi, tabiiy suvlardagi qattiq qoldiq aniqlaniladi va h. k.

Konduktometrik titirlash, ya'ni elektr o'tkazuvchanliknio'lchab turib tirilash usuli, ayniqsa, sanoatda va qishloq xo'jaligida katta ahamiyatga ega.

Odatda, indikatorlar yordamida tirilash mumkin bo'lmay qoladigan hollarda bu usul, ayniqsa, qo'l keladi. Konduktometrik titrlash usulining mohiyati shundaki, qo'shilayotgan eritmadagi ionlar titrlanayotgan eritmadagi ionlar bilan birikib kam dissotsilanadigan birikma (masalan, H_2O) yoki kam eriydigan modda (masalan, AgCl) hosil qiladi. Olingan eritmada esa yo'qolgan ionlar o'rnini ekvivalent miqdordagi boshqa ionlar egallaydi.

Ionlarning harakatchanligi bir-biridan farq qilganligi sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi o'zgaradi. Masalan, natriy gidroksid suyultirilgan eritmasining 18°C dagi ekvivalent o'tkzuvchanligi:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$\lambda_{NaOH} = 43,3 + 174 = 217,3$$

O'yuvchi natriy xlorid kislota bilan to'liq neytrallanganda eritmada faqat Na^+ va Cl^- ionlari qoladi va eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi:

$$\lambda_{NaCl} = 43,3 + 65,3 = 108.6$$

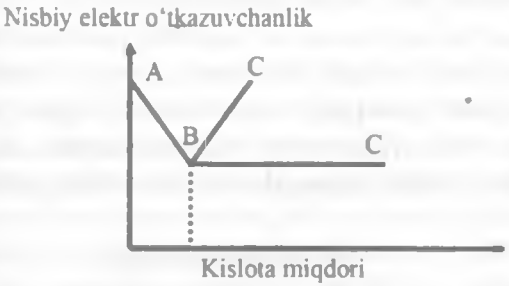
ga teng bo'ladi.

Demak, o'yuvchi natriy eritmasiga asta-sekin xlorid kislota qo'shilganda eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 217,3 dan 108.6 ga qadar kamayadi.

Kislota ortiqcha miqdorda qo'shilganda eritmadagi ionlar miqdori ekvivalent miqdordan ortib ketadi, bundan tashqari, juda harakatchan H^+ ionlar paydo bo'ladi.

Shuning uchun elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi va nihoyat xlorid kislota bilan natriy xloridning ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari yig'indisiga tenglashadi.

Agar elektr o'tkazuvchanlikning qo'shilgan kislota miqdoriga qarab, o'zgarish diagrammasini chizsak quyidagi ko'rinishda bo'ladi:



32-rasm. **Konduktometrik titrlash egri chizig'i.**

Kodutometrik titirlash elektr o'tkazuvchanlik o'lchanadigan odatdagi qurilmalarda o'tkaziladi.

Elektr o'tkazuvchanlik eritmadagi barcha ionlarga bog'liqligi sababli birorta ion miqdorini boshqa ionlar ishtirokida topish yetar-

licha aniq natija bermasligi mumkin. Shu sababli keyingi paytlarda konduktometrik titrlash o'rniga yuqori chastotali titrlash usulidan ko'proq foydalanilmoqda.

Elektr o'tkazuvchanlikning ahamiyati: Elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash orqali qishloq xo'jaligida muhim zaruriy ma'lumotlar olinadi. Urug', don, paxta kabi qishloq xo'jalik mahsulotlari - ning namligini aniqlash tabiiy suvlarning minerallashganlik darajasini aniqlash tuproqdagi tuzlarning miqdorini aniqlash kabi ishlar, asosan, eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash yo'li bilan bajariladi.

Bu ishlarni bajarishda kondutometriya usullaridan keng ko'lamda foydalaniladi.

Don mahsulotlarining namligini o'lchash asboblari (nam o'lchagichlar) ning ishlash prinsipi juda oddiy bo'lib, bunda namligi o'lchanadigan namuna (don) maxsus idishdagi ikki elektrod orasiga qo'yiladi va Kolraush ko'prigi yordamida shu namunaning qarshiligi o'lchanadi.

Donda namlik qancha ko'p bo'lsa, uning elektr qarshiligi shuncha kam bo'ladi. Asbobning shkalasi har qaysi turdagi don uchun namlikning massa foizlarida darajalangan bo'ladi. Bu metod juda oddiyligi bilan bir qatorda ish tez bajarilib, juda aniq natija olinadi shu sababli qishloq xo'jalik amaliyotida ko'p qo'llaniladi.

Hozirgi paytda tuproqdagi tuzlar miqdori, tuproq so'rimi (eritmasi) elektr o'tkazuvchanligini o'lchash asosda aniqlanmoqda. Shu maqsadda ishlatiladigan asboblar ***tuz o'lchagichlar*** deyiladi.

VI. 14. Absorbsiya

Qaynash jarayonidan ma'lumki, suvda ma'lum miqdorda yutilgan havo mavjud. Bu faqatgina havo emas, balki boshqa gazlar uchun ham o'rinlidir. Suyuqlik hamma vaqt aniq bir miqdorda gaz molekulalarini o'zida yutgan bo'ladi. Bug', gaz yoki tutunli gaz- larning hamda bug' gaz aralashmalaridagi bir va bir necha komponentlarning suyuqlik hajmida yutilish jarayoni ***absorbsiya*** deb ataladi. Yuti-

layotgan gaz ***absorbtiv***, yutuvchi suyuqlik ***absorbsent*** deyiladi.

Absortiv bilan absorbentning o'zaro ta'siriga ko'ra absorbsiya jarayoni ikki xil bo'ladi: fizik absorbsiya va kimyoviy absorbsiya (xemosorbsiya). Fizik absorbsiyada yutilayotgan gaz bilan absorbent o'zaro bir-biri bilan kimyoviy birikmaydi. Agar yutilayotgan gaz absorbent bilan o'zaro birikib, kimyoviy birikma hosil qilsa ***xemosorbsiya*** deyiladi.

Fizik absorbsiya ko'pincha qaytar jarayondir, ya'ni suyuqlikka yutilgan gazni ajratib olish mumkin bo'ladi, bu hol ***desorbsiya*** deyiladi. Absorbsiya bilan desorbsiya jarayonlarini uzluksiz olib borish natijasida yutilgan gazni toza holda ajratib olish va yutuvchi absorbentni bir necha marta qayta ishlatish imkoni tug'iladi.

Absorbtiv va absorbent arzon va ikkilamchi mahsulot bo'lgani uchun, ular absorbsiya jarayonidan keyin ko'pincha qayta ishlatilmaydi (masalan, gazlarni tozalaganda).

Sanoatda absorbsiya jarayoni turli maqsadlarda qo'llaniladi:

1)Gaz aralashmalaridan qimmatbaho komponentlarni (masalan, krekinglangan gazlardan yoki metan pirolizidan atsetilen, koks gazi aralashmalaridan ammiak, benzolin: neftni qayta ishlash natijasida hosil bo'lgan gaz aralashmalaridan har xil uglevodorod va shu kabilarni) ajratib olishda;

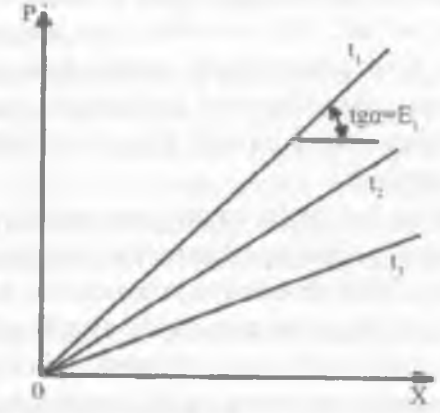
2)Komponentlarni har xil zaharli moddalardan tozalash uchun (mineral o'g'itlarni olishda hosil bo'lgan gaz aralashmalarini ftor birikmalaridan, ammiak sintez qilganda azot vodorod aralashmalarini ftor birikmalaridan, CO va CO_2 oksidlardan tozalashda);

3)Tayyor mahsulotlar masalan, SO_2 va azot oksidlar, HCl ning suvda yutilishi natijasida kislotalar olishda va h. k.

Absorbsiya jarayonida suyuqlik tarkibidagi gazning miqdori suyuqlik va gazning xususiyatiga, bosim, harorat va gaz fazasining tarkibiga bog'liq. Suyuqlik bilan biror gaz aralashmasining o'zaro ta'siri natijasida taqsimlanuvchi komponent *A* tashuvchi komponent *B* yordamida suyuqlikda erigan bo'lsa, fazalar qoidasiga muvofiq komponentlarning soni va erkinlik darajasi uchga teng bo'ladi.

Demak, gaz- suyuqlik sistemasida ikkala fazaning harorati, bo-

simi va konsentratsiyasi o'zgarishi mumkin.



33-rasm. **Absorbsiya hodisasining bosim va parsial bosim (yoki konsentratsiya)ga bog'liqligi.**

Shuning uchun o'zgarmas harorat va umumiy bosimda muvozanat holidagi gazning parsial bosimi (yoki uning konsentratsiyasi) bilan suyuq faza tarkibining o'zaro bog'lanishi bir xil bo'ladi. Bu bog'lanish Genri qonuni bilan ifodalanib, erigan gazning parsial bosimi eritmadagi uning mol qismiga mutanosibdir:

$$P_A = EX_A .$$

Suyuqlikdagi gazning eruvchanligi (yutilgan komponenti A) ma'lum haroratda uning suyuqlik yuzasidagi parsial bosimiga mutanosibdir:

$$X = \frac{P_A}{E} .$$

Genri koeffitsiyentining miqdori berilgan gaz uchun yutilayotgan suyuqlik va gazning tarkibiga, haroratiga bog'liq bo'lib, sistemaning umumiy bosimiga bog'liq emas. E ning haroratga bog'liqligi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$\ln E = -\frac{q}{RT} + C'$$

bunda q – eriydigan gazning differensial issiqligi. R – gaz doimiysi. C' – yutayotgan suyuqlik gazning tabiatiga bog'liq bo'lgan o'zgarmas kattalik. Ideal suyuqliklar uchun har xil haroratda konsentratsiyaning bosim bilan o'zaro bog'lanishi P-x diagrammada to'g'ri chiziq ko'rinishida Genri koeffitsiyentiga teng bo'lgan og'ma chiziqlar orqali tasvirlanadi. 33-rasmga va yuqoridagi tenglamaga muvofiq, harorat ortishi bilan Genri koeffitsiyentining miqdori (bir xil sharoitda) ortadi, (2) tenglamaga muvofiq esa gazning suyuqlikdagi eruvchanligi kamayadi.

VI.15. Adsorbsiya

Gaz aralashmalari hamda eritmalardagi bir va bir necha komponentlarning g'ovaksimon qattiq jismlar yuzasi bo'ylab (adsorbentda) yutilish jarayoni ***adsorbsiya*** deyiladi. Yutiluvchi modda adsorbent yoki adsorbtiv deyiladi. Har bir adsorbent murakkab aralashmalarda ma'lum komponentlarni yutib, aralashmaning boshqa komponentlariga ta'sir qilmaydi. Demak, adsorbentlar tanlash xususiyatiga ega, yutilgan modda adsorbentdan desorbsiya yo'li bilan ajratib olinadi.

Adsorbsiya jarayoni ko'pincha gaz va suyuqlik aralashmala - ridagi yutilayotgan komponentning konsentratsiyasi kam miqdorda bo'lganda, adsorbtivni butunlay ajratib olish uchun qo'llaniladi.

Adsorbsiya jarayoni ikki xil bo'ladi: fizik va kimyoviy (xemosorbsiya) . Fizik adsorbsiya jarayonida kam issiqlik ajralib chiqib, bu issiqlik ***yashirin bug'lanish issiqligi*** deyiladi va bir necha kalloriyaga teng bo'ladi. Kimyoviy adsorbsiyada esa ajralib chiqadigan issiqlik odatdagi kimyoviy reaksiyalarning issiqlik hisobida bir necha yuz kalloriyaga yetadi. Shunday qilib, kimyoviy adsorbsiya yuqori haroratda kichik tezlikda boradi.

Adsorbsiya jarayonining tanlovchanlik xususiyati adsorbentning

va yutilayotgan moddaning tabiatiga, konsentratsiyasiga, haroratga hamda gazlar yutilayotgan bo'lsa, bosimga ham bog'liq bo'ladi. Adsorbentning faollashgan yuzasi adsorbtivning molekulalari bilan to'yingandan keyin jarayon to'xtaydi.

Adsorbsiya jarayonining tezligi esa adsorbentlarning solishtirma yuzalarining kattaligiga bog'liq.

Sanoatda adsorbent sifatida adsorbentning massa yoki birlik hajmiga nisbatan katta solishtirma yuzaga ega bo'lgan g'ovaksimon qattiq moddalar ishlatiladi. Adsorbentlar zarracha ichidagi kapillar kanallarining kattaligiga qarab shartli ravishda makro, oraliq, mikrog'ovakli bo'ladi. Makrog'ovakli adsorbentlarning kapillar kanallari diametrining o'lchami $2 \cdot 10^{-4}$ *mm* dan yuqori, oraliq g'ovaklilarniki $6 \cdot 10^{-6}$–$2 \cdot 10^{-4}$ *mm*, mikrog'ovaklarniki esa $2 \cdot 10^{-6}$–$6 \cdot 10^{-6}$ *mm* bo'ladi.

Adsorbsiya jarayonining xususiyati adsorbent g'ovaklarining kattaligi bilan tavsiflanadi. Makrog'ovakli adsorbentlarning solishtirma yuzasi kichik bo'lgani uchun bunday adsorbentning devorlarida juda kam miqdorda modda yutiladi. Makrog'ovakli adsorbentlarda yutilayotgan molekulalar ularning kanallari orqali uzatiladi.

Oraliq g'ovakli adsorbentlarning yuzasida adsorbsiya jarayoni davomida yutilayotgan modda molekulalarining kattaligi g'ovak teshiklaridan katta bo'lgani uchun yutilayotgan modda qatlami hosil bo'ladi. Adsorbentning yuzasida yutilayotgan modda molekulalarining soniga nisbatan bir va ko'p molekulalar qatlami hosil bo'ladi. Bu jarayon mono va polimolekulali adsorbsiya deyiladi. Mikrog'ovakli adsorbentlarda teshiklarning kattaligi yutilayotgan molekulalarning kattaligiga teng bo'lib, adsorbsiya davomida mikrog'ovaklarning hajmlari yutilayotgan molekulalar bilan to'ladi. Shuning uchun jarayon davomida mikrog'ovakli adsorbentlarning yuzasida yutilgan modda qatlamining fizik jihatdan ahaniyati kam.

Adsorbentlarning muhim tavsiflaridan biri uning faolligi yoki adsorbsiyalash qobiliyatidir. Uning faolligi adsorbentning birlik massasi yoki hajmida modda yutilish miqdori bilan aniqlaniladi.

Adsorbentning moddalarni yutish qobilyati harorat, bosim va yutilayotgan moddaning konsentratsiyasiga bog'liq. Adsorbentlarning bu sharoitlardagi maksimal yutish qobiliyati shartli ravishda ***muvozanat faollik*** deyiladi. Adsorbentlar o'z faolligidan qat'i nazar, zichligi, ekvivalent diametri, mexanik mustahkamligi, granulometrik tarkibi, yutish yuzasining birlik hajmi bilan tavsiflanadi.

Savol va topshiriqlar

1. Eritma va eruvchanlik tushunchalariga ta'rif bering.

2. D. I. Mendeleyevning eritmalarga oid gidratlar nazariyasi nimadan iborat?

3. Eritma konsentratsiyasi qanday usullar bilan ifodalanadi?

4. Qattiq jismlarning va gazlarning suyuqliklarda erishi uchun misollar keltiring.

5. Nima uchun gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi harorat ortishi bilan kamayadi?

6. Qanday shart mavjud bo'lganda Genri qonuni qo'llaniladi?

7. Elektrolitik dissotsiyalanish jarayonini tushuntiring.

8. Suvning ion ko'paytmasini yozing.

9. Osmos va osmotik bosimni tushuntiring.

10. Adsorbsiya va absorbsiya jarayonlarini tushuntiring.

VII. BOB

KIMYOVIY KINETIKA VA KATALIZ

Kimyoviy kinetika – kimyoviy reaksiyalarning tezligi haqidagi ta'limot bo'lib, u kimyoviy reaksiyalar tezligining vaqt bo'yicha o'zgarishi qonuniyatlarini o'rganadi. Turli kimyoviy reaksiyalar har xil tezlikda boradi.

Ba'zi reaksiyalar juda tez boradi, boshqalari shu darajada sekin boradiki, yuzaki qaraganda hatto reaksiya bormayotganga o'xshaydi. Portlash bir onda sodir bo'ladigan reaksiyaga misoldir. Bunda sekundning ulushlari qadar vaqt ichida portlovchi qattiq modda gazsimon mahsulotlarga aylanadi.

Temirning zanglashi, ya'ni korroziyalanish jarayoni yillar davomida boradigan reaksiyadir. Korroziylanish tufayli yiliga ishlab chiqariladigan metallning taxminan 12% befoyda yo'qoladi. Korroziyalanish jarayoni atrof-muhitga bog'liq.

Masalan, namlik yuqori va havosi o'rtacha issiq mamlakatlarda po'lat va temir buyumlar o'rtacha mintaqalardagiga qaraganda tezroq zanglaydi.

Bir idishga xona haroratida vodorod bilan kislorodni aralashtirib solinsa, har qancha uzoq vaqt qo'yib qo'yilganda ham idishda suv tomchisi paydo bo'lmaydi. Bunda vodorod kislorod bilan umuman birikmaydiganga o'xshaydi.

Aslida esa reaksiya juda sekin boradi idishda suv tomchisi hosil bo'lishi uchun necha ming yil o'tishi kerak. Lekin, shu idish qizdirilganda tez orada «terlaydi» suv hosil bo'ladi. 500°C da esa bu gazlar bir onda portlash bilan birikib suv hosil qiladi. Biror reaksiyadan amalda foydalanishda uning qanday tezlik bilan borishini bilishning ahamiyati katta.

Masalan, kimyoviy reaksiyalardan foydalaniladigan ishlab

chiqarish jarayonlarida apparatning unumdorligi reaksiyaning tezligiga bog'liq. Agar ko'mirning yonish reaksiyasi bir onda sodir bo'ladigan bo'lsa, biz ko'mirdan yoqilg'i sifatida foydalana olmagan bo'lar edik. Kimyoviy kinetika qonunlarini o'rganish sodir bo'ladigan jarayonning muhim tomonlarini, reaksiyaning mexanizmning chuqurroq tushunib olishga, reaksiyalarni ongli ravishda boshqarishga imkon beradi.

Kimyoviy kinetikani o'rganishga rus olimlaridan N. A. Menshutkin (birinchi bo'lib eritmalardagi reaksiyalarning kinetikasini tekshirgan), N. A. Shilov (murakkab reaksiyalarning kinetikasini o'rgangan) va boshqa olimlar katta hissa qo'shgan.

VII.1. Gomogen reaksiyalar. Reaksiya tezligi

Reaksiyalar qanday moddalar orasida va qanday sharoitda sodir bo'layotganiga qarab gomogen va geterogen reaksiyalarga bo'linadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddaning ikkalasi ham bir xil fazada bo'lsa va ular orasida chegara sirtlar bo'lmasa (masalan, gaz bilan gaz, suyuqlik bilan suyuqlik) bunday reaksiyalar ***gomogen reaksiyalar*** deyiladi.

Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalar turli fazalarda hamda ularni bir-biridan ajratib turadigan chegara sirtlari bo'lsa, bunday sistemalarda sodir bo'ladigan reaksiyaga ***geterogen reaksiyalar*** deyiladi.

Umuman kimyoviy reaksiyalarda reaksiyaga kirishayotgan modda massasining o'zgarishi muhim ahamiyatga ega. Shuning uchun reaksiyaning tezligi vaqt birligi ichida reaksiyaga qancha modda kirishganligi (yoki reaksiya natijasida qancha modda hosil bo'lganligini) ko'rsatish kerak.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi har qaysi vaqt oralig'ida o'zgarib turadi. Vaqt o'tgan sari reaksiya uchun olingan moddalarning konsentratsiyasi kamayganligi sababli reaksiya tezligi ham kamayadi. Reaksiyaning o'rtacha tezligi, odatda, t_2-t_1 vaqt oralig'ida konsentratsiyaning o'zgarishi (C_2-C_1) bilan aniqlanadi:

$$v_{o'r} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}.$$

O'rtacha tezlik reaksiyaning ayni paytdagi tezligini ko'rsatmaydi, shu sababli reaksiyaning haqiqiy tezligidan foydalanish qulay. Reaksiyaning haqiqiy tezligi υ cheksiz kichik vaqt oralig'ida konsentratsiyaning o'zgarishi bialn aniqlanadi:

$$\upsilon = \pm \frac{dC}{dt}.$$

Bunda dastlabki moddalar konsentratsiyasining o'zgarishi hisobga olinsa manfiy (-) ishora, reaksiya mahsulotlaridan birining konsentratsiyasi nazarda tutilsa musbat (+) ishora olinadi, lekin ikkala holda ham tezlik musbat hisoblanadi.

Endi kimyoviy reaksiya tezligining reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasiga bog'liqligini gazlar orasidagi reaksiya misolida ko'rib chiqamiz. Ma'lumki, gaz holidagi molekulalar o'zaro ta'sirlashishi uchun ular to'qnashuvi kerak. Lekin har qaysi to'qnashuvda ham reaksiya sodir bo'lavermaydi.

To'qnashganda reaksiyaga kirishish molekulaning qanday holatda ekanligiga bog'liq. Aktivlanish energiyasiga ega bo'lgan molekulalar to'qnashgandagina reaksiya sodir bo'ladi. Ammo molekulalar soni qancha ko'p bo'lsa, ya'ni reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, to'qnashuvlar soni va binobarin reaksiyaga kirishayotgan molekulalar soni ham ko'payadi, boshqacha aytganda, reaksiya tezligi ortadi.

Reaksiya tezligining reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasiga bog'liqligini birinchi marta norvegiyalik olimlar K. M. Guldberg va P. Vaage aniqlagan. Bu qonuniyat *massalar ta'siri qonuni* deyiladi va quyidagicha ta'riflanadi: kimyoviy reaksiya - ning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga proporsionaldir. Agar A va B moddalar o'zaro reaksiyaga kirishayotgan bo'lsa, massalar ta'siri qonuni quyidagicha

yoziladi:

$$\upsilon = kC_A \cdot C_B.$$

Bunda k har qaysi reaksiya uchun berilgan haroratda o'zgarmas kattalik bo'lib, ***reaksiyaning tezlik konstantasi*** deyiladi. U son jihatdan boshlang'ich moddalardan har birining konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgandagi tezligiga teng. Yuqoridagi tenglama reaksiyada A va B moddalardan bir molekula ishtirok etgan hol uchun yozilgan. Agar reaksiyada A moddadan m molekula, B moddadan n molekula ishtirok etgan bo'lsa, massalar ta'siri qonuni quyidagicha yoziladi:

$$\upsilon = kC_A^m \cdot C_B^n,$$

ya'ni modda formulasi oldidagi koeffitsiyent tezlik tenglamasida konsentratsiya darajasiga qo'yiladi.

VII.2. Geterogen reaksiyalar kinetikasi

Yuqorida bir jinsli gomogen muhitda sodir bo'ladigan reaksiyalarni ko'rib chiqdik. Agar reaksiya turli fazalardagi moddalar orasida geterogen muhitda sodir bo'ladigan bo'lsa, unga gomogen reaksiyalar kinetikasi qonuniyatlarini tatbiq etib bo'lmaydi.

Ikki faza masalan, qattiq va suyuq faza chegarasida sodir bo'ladigan reaksiya kimyoviy o'zgarish bilangina emas, balki moddalarning faza ichidan uning sirtiga chiqishi, shuningdek, mahsulotlarning reaksiya zonasidan yo'qotilishi bilan ham bog'liq. Shuning uchun geterogen reaksiyalarning kimyoviy kinetikasida massa uzatish qonunlari, diffuziya qonunlari amal qiladi.

Geterogen reaksiya jarayoni bir necha bosqichdan (reaksiya zonasiga o'tish zonasidan olib ketilishi bosqichidan) iborat bo'lganligi uchun jarayonning umumiy tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan aniqlaniladi. Geterogen reaksiyada reaksiya mahsulotlarining konsentratsiyasi ortishi bilan ular diffuziyalanishi tufayli reaksiya zonasidan ham chiqib turadi, shuning uchun bunday reaksiyalarda statsionar holat vujudga kelishi mumkin.

Bunda moddaning diffuziyalanish oqimi D moddaning tashqi muhitdagi va reaksiya zonasidagi konsentratsiyalarining ayirmasiga mutanosib bo'ladi:

$$D = \beta(C_0 - C_s).$$

Bunda β massa uzatish koeffitsiyenti C_0 boshlang'ich modda - ning muhitdagi va C_s reaksiya zonasidagi konsentratsiyalari b ning qiymati diffuziya koeffitsiyentining diffuziyalanish qatlami qalinligiga nisbati bilan o'lchandi.

Reaksiya tezligi moddaning muayyan holatidagi konsentratsiyasi bilan muvozanat konsentratsiyasi orasidagi farqqa mutanosibdir. Agar A modda B moddaga aylanayotgan bo'lsa, reaksiyaning boshlanishida reaksiyaning tezligi A ning konsentratsiyasiga (C_s) mutanosib deyish mumkin:

$$\upsilon = kC_s.$$

Statsionar holat uchun A moddaning reaksiya zonasiga diffuziya yechimi D keltirilgan miqdori shu vaqt oralig'ida reaksiya natijasida yo'qoladigan miqdoriga teng. Shuning uchun quyidagicha yozish mumkin:

$$kC_s = \beta(C_0 - C_s)$$

bunda C_s ni aniqlab, uni reaksiya tezligi tenglamsiga qo'ysak:

$$\upsilon = \frac{k\beta}{k+\beta} C_0$$

bo'ladi. β diffuzion qarshilik, k esa reaksiyaning kimyoviy qarshiligi deyiladi. Umumiy qarshilik kimyoviy va diffuzion qarshiliklar yig'indisiga teng.

Reaksiyaning umumiy tezligini diffuziya tezligi bilan ham kimyoviy reaksiya tezligi (kinetik bosqich) bilan ham aniqlash mumkin. Shuning uchun reaksiya tezligini o'rganishda shu reak-

siya diffuziya bosqichida sodir bo'ladimi yoki kinetik bosqichda sodir bo'ladimi, shuni aniq bilish kerak. Lekin ba'zan faza chegarasining bir qismida reaksiya kinetik bosqichda, boshqa qismida esa diffuzion sohada sodir bo'lishi mumkin. Masalan, g'ovak katalizator yordamida reaksiya o'tkazilganda uning tashqi yuzasida kinetik sohada boradi, tor g'ovaklarning ichida esa diffuzion sohada boradi. Bunday hollarda kinetik sohada boradigan reaksiya tezligini hisoblash uchun ko'pincha Langmyur tenglamasidan foydalaniladi.

VII.3. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik sinflanisi

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan reaksiyaning molekularligi va reaksiya tartibiga ko'ra sinflanadi.

Kimyoviy reaksiyaning elementar aktida ishtrok etuvchi molekulalar soniga qarab reaksiyalar monomolekular (reaksiyada bitta molekula ishtrok etadi), biomolekular (reaksiya borishi uchun kamida ikkita molekula bo'lishi kerak), trimolekular (reaksiyaga uchta molekula kirishadi) va polimolekular (reaksiyada uchtadan ortiq molekula ishtrok etadi) reaksiyalarga bo'linadi.

Amalda polimolekular reaksiyalar deyarli uchramaydi. Bi- va tri-molekular reaksiyalarning amalga oshirish uchun ikkita yoki uchta zarracha o'zaro to'qnashishi kerak.

Zarrachalar soni ko'paygan sari bunday to'qnashuv ehtimolligi kamayib boradi: uchta zarrachaning to'qnashish ehtimolligi ikkita zarrachaning to'qnashishi ehtimolligidan kam, to'rtta zarrachaning to'qnashishi ehtimolligi esa uchta zarrachanikidan kam va deyarli sodir bo'lmaydi. Agar reaksiyada ko'p molekulalar ishtrok etadigan bo'lsa, jarayon ancha murakkab yo'l bilan ikki yoki uch bosqichda boradi.

Monomolekular reaksiyada bitta molekula qatnashadi. Bunga radiy atomining parchalanib radonga aylanishi, ba'zi molekulalarning ichki molekular o'zgarish reaksiyalri kiradi, masalan:

$$J_2 = 2J$$

Oddiy monomolekular reaksiyalar uchun reaksiya tezligi quyidagicha ifodalaniladi:

$$\upsilon = kC .$$

Bunda C – boshlang'ich moddaning konsentratsiyasi.

Biomolekular reaksiyalarda ikkita molekula reaksiyaga kirishadi, masalan:

$$H_2 + J_2 = 2HJ$$

Oddiy biomolekular reaksiyalar uchun reaksiya tezligi:

$$\upsilon = kC_1C_2 .$$

Bunda C_1 va C_2 boshlang'ich moddalarning konsentratsiyasi. Trimolekular reaksiyalarda bir vaqtning o'zida uchta molekula o'zaro to'qnashishi kerak. Bunga quyidagi reaksiya misol bo'la oladi:

$$2NO+H_2=N_2O+H_2O$$

Umumiy holda trimolekular reaksiyaning tezligi quyidagicha ifodalaniladi:

$$\upsilon = kC_1 C_2 \cdot C_3$$

Bunday reaksiyalar juda kam uchraydi.

Reaksiya tartibi. Reaksiya tezligining konsentratsiyaga bog'liqligi tenglamasidagi konsentratsiyalar daraja ko'rsatkichlarining yig'indisi reaksiya tartibini ko'rsatadi. Shunga ko'ra barcha reaksiyalar birinchi tartibli, ikkinchi tartibli va uchinchi tartibli reaksiyalarga bo'linadi.

Yuzaki qaraganda esa tartibi uning molekularligi bilan bir xildek,ko'rinadi, lekin aslida bunday emas. Oddiy gomogen reaksiyaning tartibi reaksiyaning elementar aktida ishtirok etadigan molekulalar soniga mos keladi.

Lekin nolinchi tartibli reaksiyalar va tartibi kasr son bilan ifodalanadigan reaksiyalar ham bor. Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o'zgarmasa, bunday reaksiya nolinchi tartibli bo'ladi. Nolinchi tartibli reaksiyalarga adsorbsiyaning modda konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmagan sohasi misol bo'la oladi. Yuqori haroratda sodir bo'ladigan

$$N_2+O_2=2NO$$

reaksiyaning tezligi shunday ifodalaniladi:

$$\upsilon = kC_{N_2} \cdot C_{O_2}^{\frac{1}{2}}$$

(*NO* ning konsentratsiyasi kichik bo'lganda). Demak, bu reaksiyaning tartibi kasr son – 1,5 ga teng. Endi birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalarga batafsilroq to'xtalib o'tamiz. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik ifodasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dc}{dt} = -kc \cdot$$

Tenglamaning ikkala tomonini C ga bo'lamiz, buni integrallasak,

$$\ln C = -kt + V .$$

Bunda V integrallash doimiysi. $t = 0$ da boshlang'ich konsentratsiyasi C bo'lsa, u holda lnC_0 bo'ladi. Bunda

$$\ln\frac{C}{C_0} = -kt \quad \ln\frac{C_0}{C} = kt.$$

Natural logarifmni o'nli logarifmga aylantiramiz:

$$2,303\lg\frac{c_0}{c} = kt \quad \lg\frac{c_0}{c} = 0,4343kt$$

Bu tenglamalar birinchi tartibli reaksiyalar uchun konsentratsiyaning vaqtga bog'liqligini ifodalaydi. Birinchi tartibli reaksiylar tezlik konstantasi bilan birga yarim yemirilish davri τ bilan xarakterlanadi. Reaksiya uchun olingan moddaning aniq yarmi reaksiyaga kirishib bo'lgan vaqt yarim yemirilish davri deyiladi. Demak, shu davrdagi konsentratsiya C boshlang'ich konsentratsiyasi C_0 ning yarmiga teng bo'ladi, ya'ni

$$C = \frac{C_0}{2}$$

buni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak,

$$\ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = k\tau$$

bundan

$$k\tau = \ln 2 = 0,6932,$$

$$k = \frac{0,6932}{\tau_2}.$$

Demak, birinchi tartibli reaksiyaning konstantasi yarim yemirilish davriga teskari proporsional bo'ladi. Ikkinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasini reaksiyaga kirishayotgan ikkala moddaning konsentratsiyalari bir xil bo'lgan boshlang'ich hol uchun keltirib chiqaramiz. Biomolekular reaksiya tezligi tenglamasida $C_1 = C_2 = C$ deb faraz qilib va tenglamadan foydalanib, quyidagini keltirib chiqaramiz:

$$\frac{dC}{C_2} = -kdt,$$

Bu tenglamani integrallasak.

$$\frac{1}{C} = kt + B$$

bo'ladi. Bu yerda integrallash doimiysi B ma'lum bo'lgan konsentratsiya C_0 dan ($t = 0$) topiladi:

$$B = \frac{1}{C_0}$$

demak.

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

yoki

$$\frac{C_0 - C}{C \cdot C_0} = kt .$$

Bu tenglama ko'pincha boshqacha ko'rinishda qo'llaniladi. Agar tenglama reaksiyaga kirishayotgan moddaning ayni paytdagi konsentratsiyasi C o'rniga konsentratsiyaning shu paytga kelib, kamayganligni

$$x = C_0 - C$$

qo'ysak, quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{x}{(C_0 - x)C_0} = kt .$$

Endi bu tenglamani boshlang'ich moddaning yarmi reaksiyaga kirishgan payt

$$\left(x = \frac{1}{2}\right)C_0$$

uchun yechib, qisqartirsak,

$$\frac{1}{C_0} = kt$$

bo'ladi. Bu tenglama ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun yarim yemirilish davri boshlang'ich konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi.

VII.4.Zanjir reaksiyalari

Zanjir reaksiyalar kimyoviy reaksiyalarning bir turi bo'lib, bunda hosil bo'ladigan aktiv zarracha (erkin radikal) noaktiv molekulalarning har bir elementar aktida yangi aktiv zarracha hosil qiladi va u boshqa noaktiv molekulalardan farq qilib, to'yinmagan erkin valentliklarga ega bo'ladi, shu sababli boshlang'ich modda molekulalari bilan reaksiyaga oson kirishadi.

Erkin radikalning molekula bilan o'zaro ta'sirida molekulaning valent bog'lanishlaridan biri uziladi va natijada doimo yangi erkin radikal paydo bo'lib turadi.

Bu radikal o'z navbatida boshqa boshlang'ich molekula bilan reaksiyaga kirishib yana yangi radikal hosil qiladi va shu tariqa reaksiya zanjirsimon bo'lib ketaveradi.

Zanjir reaksiyalar keng tarqalganligi va katta amaliy ahamiyati borligi sababli ular haqidagi ta'limot kimyoviy kinetikaning eng muhim bo'limlaridan biri hisoblanadi. Bunday reaksiyalar nazariyasiga akademik N. N. Semyonov va uning maktabi shuningdek, Ginshelvud, Xristiansen, Bodonshteyn va boshqa olimlarning ishlarida asos solingan.

Zanjir reaksiyaga eng oddiy moddalardan biri xlor bilan vodorodning yorug'lik nuri ta'sirida boshlanadigan reaksiyasidir. Yorug'lik kvantining yutishi natijasida xlor molekulasi atomlarga ajraladi. Xlor atomi vodorod molekulasi bilan ta'sirlashib, vodorod atomi bilan HCl molekulasini hosil qiladi, hosil bo'lgan vodorod atomi xlor molekulasi bilan reaksiyaga kirishib, xlor atomi bilan HCl molekulasini hosil qiladi va jarayon shu tariqa davom etadi:

$$h\nu + Cl_2 = 2Cl^{\cdot}$$
$$Cl^{\cdot} + H_2 = HCl + H^{\cdot}$$
$$H^{\cdot} + Cl_2 = HCl + Cl^{\cdot}$$
$$Cl^{\cdot} + H_2 = HCl + H^{\cdot}$$

Ikkita bir xil radikal, masalan, ikkita vodorod atomi uchinchi jismga, masalan idish devoriga urilib o'zining ortiqcha energiyasini bergandagi o'zaro birikishi va nofaol H_2 molekulasini hosil qilishi mumkin.

Bunda reaksiya to'xtaydi, ya'ni zanjir «uziladi». Radikal boshqa radikal bilan reaksiyaga kirishib, elektron juft hosil qilishi hamda valentligi to'yinishi natijasida ham yo'qolishi mumkin. Bunda zanjirning uzilish tezligi radikallar konsentratsiyasi ko'payt- masiga proporsional bo'ladi.

Agar radikalning molekula bilan o'zaro reaksiyasi natijasida ikki yoki undan ortiq radikal hosil bo'lsa, zanjir tarmoqlanadi. Masalan, vodorod atomi kislorod molekulasi bilan reaksiyaga kirishganda OH radikal O (kislorod atomi) hosil qiladi. Dastlab, H_2 va O_2 molekulalari bevosita o'zaro ta'sirlashib, radikallar hosil qiladi:

$$H_2 + O_2 = 2OH^{\cdot}$$
$$H_2 + O_2 = H + HO_2^{\cdot}$$

Shundan keyingi jarayonlar radikallar ishtirokida boradi:

$$OH^{\cdot} + H_2 = H_2O + H\bullet$$
$$H\bullet + O_2 = OH + O^{\cdot}$$
$$O^{\cdot} + H_2 = OH + H^{\cdot}$$

Eng sekin boradigani ikkinchi reaksiya bo'lib, shuning uchun butun jarayonning tezligi ana shu reaksiyaga qarab belgilanadi. Agar H, OH, O radikallari reaksion idish devorlariga adsorblanib qolsa, ular xuddi shunday boshqa radikallar bilan oson birikadi va zanjir jarayoni to'xtaydi (zanjir uziladi).

VII.5. Kimyoviy reaksiya tezligi konstantasining harortga bog'liqligi

Kimyoviy reaksiyalar reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning o'zaro to'qnashuvi natijasida sodir bo'lganligi sababli harorat ko'tarilganda reaksiyalarning tezligi ortadi, chunki bunda molekulalarning harakatlanish tezligi kuchayib, ularning o'zaro to'qnashish ehtimolligi ko'payadi.



34-rasm. **Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi.**

Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligini yuqoridagi rasmda kuzatish mumkin.

Umuman, harorat har 10°C ko'tarilganda reaksiya tezligi taxminan ikki-to'rt marta ortadi, degan qoida bor. Bu ***Vant-Goff qoidasi.*** Bu qoida barcha reaksiyalarda juda aniq natija bermasa ham, har holda reaksiya tezligiga harorat qanday ta'sir etishini ko'rsatadi. Reaksiya tezligiga haroratning ta'sirini aniq bilish uchun quyidagi usuldan foydalaniladi. Reaksiyaning t haroratdagi tezlik konstantasini $k_t(t+10)$ dagi tezlik konstantasi esa k_{t+10} orqali belgilaymiz. Bunda,

$$\frac{k_{t+10^\circ}}{k_t} = \gamma$$

γ reaksiya tezligining ***harorat koeffitsiyenti*** deyiladi. Tajriba haroratlar oralig'i kichik bo'lganda γ ning qiymati haroratga qarab

kam o'zgarishini ko'rsatadi, ya'ni bunda γ ning qiymatini o'zgarmas deb hisoblash mumkin. Umumiy holda,

$$\frac{k_1 + n \cdot 10}{k_1} = \gamma^n$$

deyish mumkin. Masalan, agar harorat koeffitsiyenti moddaga teng desak, harorat 100°C ko'tarilganda, reaksiya tezligi

$$\frac{k_{t+100^\circ C}}{k_t} = 210 = 1024$$

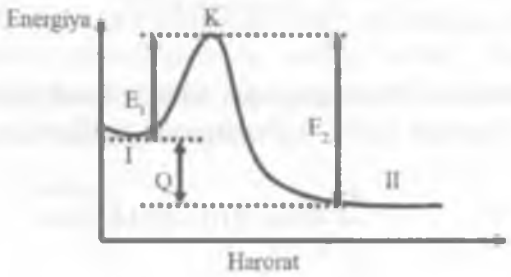
marta ortadi.

VII.6. Faollanish energiyasi katalizi

Ma'lumki, ikkita molekula o'zaro reaksiyaga kirishishi uchun bir-biri bilan to'qnashishi kerak. Lekin tajribalar ko'rsatishicha har qanday to'qnashuvda ham reaksiya sodir bo'lavermas ekan. Arrenius barcha molekulalar emas, balki faol molekulalar to'qnashgandagina reaksiya sodir bo'ladi degan fikrni o'rtaga tashladi. Bu degan so'z to'qnashuvda kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun to'qnashayotgan molekulalarning energiyasi barcha molekulalarning o'rtacha energiyadan ortiqcha (katta) bo'lishi kerak, demakdir. Ana shu ortiqcha energiya faollanish energiyasi deyiladi. Shuning uchun ham ko'p reaksiyalar oddiy sharoitda sekin boradi yoki sodir bo'lmaydi. Masalan, yog'och, qog'oz, kerosin, havoda oksidlanish va yonish xususiyatiga ega. Lekin bu reaksiyalar odatdagi sharoitda o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi. Chunki tegishli oksidlanish reaksiyalarning faollanish energiyasi ancha yuqoridir. Agar harorat ko'tarilsa kislorod bilan yonuvchi material molekulalari to'qnashuv paytida «qaynoq» bo'ladi, ya'ni ortiqcha energiyaga ega bo'ladi va nihoyat reaksiya tezligi ortadi, yonish boshlanadi.

Faollanish energiyasini tushunib olish uchun biror qaytar reak-

siyada energiyaning o'zgarishini ko'rib chiqamiz. 35-rasmda ordinatalar o'qiga ko'rilayotgan molekulalar sistemasining energiyasi, abssissalar o'qiga reaksiyaning borishi qo'yilgan.



35-rasm **Reaksiyada energiyaning o'zgarishi.**

Agar to'g'ri reaksiya (I holatdan II holatga o'tish) ekzotermik bo'lsa, reaksiya mahsulotlarining umumiy energiya zaxirasi boshlang'ich moddalarnikidan kam bo'ladi, ya'ni bu reaksiya natijasida sistema ancha past energetik pog'onaga (I pog'onadan II pog'onaga) o'tadi. I va II pog'onalar orasidagi farq reaksiyaning issiqlik effektiga teng bo'ladi. *K* daraja kimyoviy reaksiyaga kirishish uchun molekulada bo'lishi lozim bo'lgan minimum energiya zaxirasini ko'rsatadi. *K* va I pog'ona orasidagi farq to'g'ri reaksiyaning faollanish energiyasini (E_1), *K* bilan II pog'ona orasidagi farq esa teskari reaksiyaning faollanish energiyasini (E_2) ko'rsatadi. Shunday qilib, boshlang'ich holatdan oxirgi holatga o'tishda sistema o'ziga xos energetik g'ovdan o'tishi kerak. Demak, faollanish energiyasi qancha katta bo'lsa, berilgan haroratda reaksiya shuncha sekinlashadi. Demak, faollanish energiyasi pasayganda reaksiyaning tezligi ortadi.

VII.7. Kataliz

Kimyoviy reaksiyalarning tezligining katalizatorlar ishtrokida o'zgarishiga ***kataliz*** deyiladi. Katalizatorlar kimyoviy reaksiyaga

kirishayotgan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib oraliq mahsulot hosil qiladigan, lekin reaksiya oxirida kimyoviy jihatdan o'zgarmay qoladigan moddalardir.

Agar katalizator reaksiya tezligini oshirsa, bunday jarayon ***musbat kataliz***, katalizator qo'shilganda reaksiya tezligi kamayadigan bo'lsa, ***manfiy kataliz*** deyiladi.

Katalizator reaksiyada muvozanat holati qaror topishini tezlashtiradi, xolos. Lekin uni biror tomonga siljitmaydi. Katalizator to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklarini bir xil darajada oshiradi.

Amalda ko'pincha past haroratda muvozanat holatiga tez erishish kerak, chunki xuddi shunday sharoitda reaksiya mahsulotlari ko'p hosil bo'ladi, ya'ni, muvozanat konstantasining qiymati katta bo'ladi. Masalan, azot bilan vodoroddan ammiak sintez qilishda reaksiya juda yuqori haroratlarda boradi, chunki bu gazlarning birikish reaksiyasining faollanish energiyasi nihoyatda katta. Lekin, harorat ko'tarilgan sari muvozanat aralashmada kamroq ammiak olinadi, harorat ko'tarilishi bilan reaksiyaning muvozanat konstantasi kamayadi va demak, bu reaksiyani yuqori haroratda olib borish nomaqbuldir. Shu reaksiya katalizator ishlatilganda esa past haroratda, ya'ni ancha qulay sharoitlarda muvozanat holatiga tez erishish mumkin.

Katalizatorlarning ikkinchi muhim xossasi tanlab ta'sir etishdir. Katalizatorlar, odatda, biror reaksiyaning yoki ma'lum tipdagi reaksiyalar guruhini tezlashtiradi. Tabiiy murakkab katalizatorlar fermentlar juda tanlab ta'sir etuvchi bo'ladi. Katalizator, ko'pincha, faollanish energiyasini pasaytiradi. Lekin ba'zi hollarda reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning bir-biriga nisbatan joylashish holatini o'zgartirib, ularning tezroq reaksiyaga kirishishiga sababchi bo'ladi.

Katalizda uchraydigan deyarli barcha hollarda katalizator reaksiya uchun olingan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib, oraliq mahsulotlar hosil qiladi. Bu mahsulotlar beqaror bo'lib reaksiyaning orniga mahsuloti bilan katalizatorga ajraladi. Umumiy holda

$$A + B \rightarrow AB$$

reaksiya uchun katalizator K ishtirokida jarayonni quyidagicha if-odalash mumkin:

$$A + K = AK$$
$$AK + B = AB + K$$

Ba'zan kimyoviy reaksiyalarda hosil bo'ladigan moddalarning o'zi shu reaksiyalarda katalizator sifatida ta'sir etadi.

Bunday reaksiyalar avtokatalitik reaksiyalar deyiladi. Bunda reaksiya tezligi avval kichik bo'lib, so'ngra tez ortib ketadi, ammo reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi kamayishi bilan reaksiyaning tezligi ham pasayadi.

Katalizatorlarga ta'sir etganida uning faolligini kamaytiradigan moddalar ham bor. Bunday moddalar katalitik zaharlar, hodisaning o'zi esa katalizatorning zaharlanishi deyiladi. Zaharlanish qaytar va qaytmas bo'ladi. Qaytar zaharlanishda zaharli ta'sir etuvchi modda tugashi bilan katalizatorning faolligi tiklanadi. Qaytmas zaharlanishda esa katalizatorning faolligini tiklash uchun uni regeneratsiyalash, ya'ni maxsus ishlov berib zaharli moddadan tozalash lozim bo'ladi. Masalan, ozgina uglerod (IV) oksid aralashmasi mis katalizatorni zaharlaydi, selen va mishyak ishtirokida plantinaning katalitik ta'siri deyarli yo'qoladi.

Katalizatorlarning ishlash muddatini o'zgartirish uchun sanoatda reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalitik zahar hisoblangan qo'shimchalardan tozalanadi.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator bir jinsli sistema yoki turli fazalardan iborat sistema hosil qilishga qarab gomogen yoki geterogen kataliz bo'ladi.

Gomogen kataliz. Gomogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator bir jinsli sistema hosil qiladi. Gomogen katalizga SO_2 ning suv bug'i ishtirokida SO_3 gacha katalitik oksidlanishi yoki eruvchan uglevodorodlar suvdagi eritmada gidrolizla-

nishning kislota ishtirokida tezlashuvi misol bo'la oladi.

Birinchi holda reaksiyaga kirishuvchi modda bilan katalizator bir jinsli gaz faza, ikkinchi holda esa bir jinsli chin eritma hosil qiladi. Bularda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizatorlar orasida chegaraviy sirt bo'lmaydi.

Sulfat kislota ishlab chiqarishda oltingugurt (IV) oksidining oksidlanib, sulfat angidritga aylanishida azot oksidlari katalizator bo'lib xizmat qiladi.

Bu jarayonda oksidlovchi bo'lgan azot (IV) oksid NO_2 qaytarilib, NO ga aylanadi.

So'ngra bu oksid havo kislorodi ta'sirida oksidlanib, yana NO_2 ga aylanadi. Bu jarayonda katalizator oraliq birikma hosil qilib, so'ngra undan toliq qaytariladi, natijada uning miqdori va tarkibi o'zgarmasdan qoladi.

Eritmalarda boradigan gomogen katalizga ko'pincha vodorod va gidroksil ionlari sababchi bo'ladi. 1811-yilda kislotalarning katalitik ta'sirini Rossiyada birinchi bo'lib, K. Kirhgoff kashf etgan. Shakarning inversiyasi murakkab efirlarning sovunlanishi va ko'pigini boshqa reaksiyalar eritmada vodorod ionlar bo'lganida tezlashadi bu ionlarning konsentratsiyasi ko'paygan sari reaksiyaning tezligi ham ortib boradi. Eritmalardagi gomogen katalitik reaksiyalarda ham katalizator ishtiroki orqali birikmalar hosil bo'lishi aniqlangan.

Gomogen katalizda ancha barqaror oraliq birikma hosil bo'lishi bilan bir qatorda ion va molekulalarning juda qisqa vaqt mavjud bo'ladigan birikmalari ham katta rol o'ynaydi. Bunday birikmalar ion dipolli o'zaro ta'sir yoki vodorod bog'lanish hosil bo'lishi tufayli vujudga keladi. Bunday birlashishlar natijasida zarrachalarning qutblanishi ularning reaksiyaga kirishishi xususiyati va to'qnashgandagi bir-biriga tegib turish muddati o'zgarishi mumkin.

Bularning hammasi reaksiya tezligining o'zgarishiga olib keladi. Sanoatda gamogen kataliz bilan bir qatorda geterogen katalizdan ham keng ko'lamda foydalaniladi.

Geterogen kataliz. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan

katalizator turli agregat hollarda bo'ladigan reaksiyalar geterogen deyiladi. Amalda uchraydigan geterogen katalizning ko'pida kata - lizatorlar qattiq modda reaksiyaga kirishuvchilar esa suyuqlik yoki gazlar bo'ladi. Shuning uchun geterogen katalizning barcha jara - yonlarida reaksiya katalizatorning sirtida boradi.

Demak, katalizator sirtining kattaligi va xossalari sirt qatlami - ning kimyoviy tarkibiy tuzilishi va holati katalizatorning faolligida muhim rol o'ynaydi.

Geterogen katalizda katalizator sirtining ahamiyati kattaligi sababli sirtdagi atomlar sonini ko'paytirish uchun maydalangan faol moddalar ishlatiladi. Lekin kukunsimon katalizatorning gaz oqimi osongina ishlashtirib olib ketadi, ko'p miqdorda olinganda esa oqimga katta qarshilik ko'rsatadi.

Shu sababli, odatda, inert materialga (silikagelga, alyumogelga) cho'ktirilgan faol moddalar ishlatiladi yoki faol moddaning o'zini jarayonlab g'ovak tabletka, sharcha, yoki silindrlar shaklida katalizatorlar hosil qilinadi. Geterogen kataliz, asosan, moddaning katalizator sirtiga adsorblanishi bilan bog'liq. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator sirtiga adsorblanib reaksiyaga kirishadi, so'ngra hosil bo'lgan mahsulotlar katalizator sirtidan desorblanadi, va chiqib ketadi. Demak, bunda katalizator sirtining hammasi emas balki uning faol qismlari faol markazlarigina ishtrok etadi.

Reaksiyaga kirishuvchi molekulalar katalizator sirtiga adsorblanganda bu moddalarning struktur-energetik holatida o'zgarish yuz beradi, ularning reaksiyaga kirish xususiyati ortadi, molekulalardagi kimyoviy bog'lanishlar susayadi. Boshqacha aytganda, bu molekulalar katalizator sirtiga oddiy fizik adsorblanmay, xemosorbsiya sodir bo'ladi. Katalizator sirtiga xemosorblangan reaksiyaga kirishuvchi molekulalar qatlamini katalizator sirtidagi molekulalar bilan hosil bo'lgan oraliq birikmalar deyish mumkin. Adsorbsion geterogen katalizga doir barcha nazariyalar faol markazlarning roli va tuzilishini, shuningdek, ulardagi energetik molekulalarning energetik holatini o'rganishga bag'ishlangan.

Geterogen kataliz nazariyalaridan biri 1929-yilda B. Balandin

ishlab chiqqan multipletlar nazariyasi. Katalizator sirtidagi atomlar bilan reaksiyaga kirishuvchi molekuladagi atomlarning joylashuvi - da struktura jihatdan muvofiqlik bo'lishiga, shuningdek, bog'lanishlarning energetik jihatdan mos kelishiga asoslangan.

Bu nazariyaga ko'ra molekula umuman katalizatorning sirti bilan ta'sirlashmaydi, balki reaksiyaga kirishuvchi molekulalardagi atom yoki atom guruhlari katalizatorning sirt qatlamidagi atomlar yoki ionlar bilan o'zaro ta'sir etadi.

Katalizatorlarning kristall panjarasining tuzilishiga mos ravishda katalizator sirtida joylashgan bir necha atom yoki ionlardan iborat kichikroq sirt qismlari multipletlar deb ataladi. Bu atom yoki ionlarning katalizatorning sirtqi qatlamida joylashuvi reaksiyaga kirishayotgan moddalar molekulalaridagi atomlarning joylashuviga geometrik jihatdan mos kelgandagina katalitik faollik namoyon bo'ladi.

Bunday molekulalar adsorbsiyalanganda katalizator sirtidagi tegishli atom yoki ionlar bilan ta'sirlashuvi va qisman ular bilan bog'lanishi natijasida molekulalararo bog'lar bo'shashadi. Kata - lizatorlarning o'ziga xos ta'siri ham ana shu bilan tushuntiriladi. Misol tariqasida etil spirtning digedrogenlanish reaksiyasini ko'rib chiqamiz. Multipletlar nazariyasiga muvofiq, bu reaksiya katalizatorning ikki nuqtasida (dubletda) sodir bo'ladi. Dubletning bitta atomiga CH_3 va OH guruhlarining vodorod atomlari tortiladi. Dubletning ikkinchi atomiga esa kislorod atomi va CH_2 guruhning uglerod atomi tortiladi.

Bunday tortilish natijasida C-H va O-H bog'lanishlar uziladi hamda yangi H-H va C = O bog'lanishlar sirka aldegid hamda vodorod molekulalarida hosil bo'ladi:

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

Geterogen katalizning faol ansambllar nazariyasi ham bor. Bu nazariyaga ko'ra katalitik xossasi bo'lmagan modda (yoyuvchi) sirtiga yuqtirilgan modda atomlar katalitik faollik ko'rsatadi. Bu atomlarning kichikroq to'plamlari ansambllari (2–3 atomdan tarkib

topgan) faol matkazlar hosil qiladi. Bunday katalizatorning ansambllar soniga va ularning o'zaro joylashtiruv tartibiga bog'liq.

Katalizning eng yangi nazariyasi elektron-kimyoviy nazariyasidir. Reaksiyaga kirishayotgan modda bilan katalizatorning o'zaro ta'sir xarakteriga qarab elektron nazariyada barcha katalitik reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish va kislota-ishqoriy reaksiyalarga bo'linadi. Birinchi tipdagi reaksiyalarda elektronlar katalizatorlarga yoki katalizatordan moddaga o'tadi.

Shuning uchun barcha oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarda metallar (Fe, Ni. Rt va boshqalar) katalizator bo'ladi. Kislota ishqoriy reaksiyalarda kataliz protonlar o'tishi bilan boradi. Bunda katalizatorlar sifatida turli (TiO_2. Al_2O_3 va boshqalar) kuchli kislota yoki asoslar ishlatiladi.

Savol va topshiriqlar

1. Katalizatorlar reaksiyaning borishiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
2. Nima uchun katalizator ishlatilganda unum oshmaydi?
3. Gomogen, mikrogeterogen va geterogen kataliz nima?
4. Katalizatorning faol markazlari nimadan iborat?
5. Katalitik zahar nima?
6. Kataliz nazariyalari haqida nimalarni bilasiz?
7. Kimyoviy kinetikaning vazifasi nimadan iborat?
8. Kimyoviy reaksiyaning tezligi qanday omillarga bog'liq?
9. Zanjir reaksiyalar nimadan iborat?
10. Oddiy va murakkab reaksiyalarga ta'rif bering.
11. Reaksiya tartibi nima va u qanday aniqlanadi?
12. Reaksiya tezligiga harorat qanday ta'sir ko'rsatadi?
13. Faollanish energiyasi qanday aniqlanadi?

INNOVATSION TA'LIM TEXNOLOGIYALARIDAN FOYDALANIB, DARS O'TISH UCHUN TAVSIYALAR

Ta'lim O'zbekiston xalqi ma'naviyatiga yaratuvchilik faolligini baxsh etadi. O'sib kelayotgan avlodlarning barcha eng yaxshi imkoniyatlari unda namoyon bo'ladi, kasb-kori, mahorati uzluksiz takomillashadi, katta avlodlarning dono tajribasi anglab olinadi va yosh avlodga o'tadi.

I. Karimov

Mustaqil O'zbekiston Respublikasi bugun xalqaro hamjamiyatning va global moliyaviy-iqtisodiy bozorning ajralmas tarkibiy qismi hisoblanayotgan bir davrda, uning iqtisodiy tarmoqlarini modernizatsiya qilish, sohalarini texnik va texnologik qayta jihozlash, jahon standartlariga mos mahsulotlar ishlab chiqarish uchun mutaxassis kadrlarni yangi talablar va uslublar asosida tayyorlash, ularga zamonaviy bilimlarni berish dolzarb masalalardan biridir.

Ushbu maqsadlarning ijobiy natijaga ega bo'lishi, eng avvalo, yosh avlodga ilmiy bilimlar asoslarini puxta o'rgatish, ularda keng dunyoqarash hamda tafakkur ko'lamini hosil qilish, ma'naviy-axloqiy sifatlarini shakllantirish borasidagi ta'limiy-tarbiyaviy ishlarni samarali tashkil etishga bog'liqdir.

Zero, yurtning porloq istiqbolini yaratish, uning nomini jahonga keng yoyish, ulug' ajdodlar tomonidan yaratilgan milliy-madaniy merosni jamiyatga namoyish etish, ularni boyitish, mustaqil O'zbekiston Respublikasining rivojlangan mamlakatlar qatoridan joy egallashini ta'minlash yosh avlodni komil inson hamda malakali mutaxassis qilib tarbiyalashga bog'liqdir.

Shu sababli O'zbekiston yosh, rivojlanayotgan mamlakatlar ichida birinchilardan bo'lib ta'lim tizimini isloh qilishga kirishdi. Respublikamizda Kadrlar tayyorlash milliy dasturi va «Ta'lim to'g'risida» gi Qonunlar qabul qilindi.

«Ta'lim to'g'risida» gi qonun, Prezidentimizning «O'zbekiston XXI asrga intilmoqda» kitobi, Oliy majlisning birinchi sessiyasida qilgan ma'ruzalaridan kelib chiqib, respublikamizda kasblar yo'nalishi bo'yicha mutaxassis kadrlar tayyorlashga alohida e'tibor berilmoqda. Bu sohada, ya'ni kadrlar tayyorlash va ta'lim samaradorligini oshirishda bir qator loyihalar, iqtisodiy ta'lim islohotlari amalga oshirilmoqda. O'zbekiston Respublikasi Prezidenti I. A. Karimovning kishilarning umumta'lim va professional malaka daraja - sini oshirish, yangi talablar asosida kishilarning savodxonligini oshirish, uzluksiz ta'lim tizimini joriy qilish borasidagi tashabbuslari negizida iqtisodiy sohalarda yetuk mutaxassislar va raqobatbardosh kadrlar tayyorlash orqali tarmoqlardagi o'sish parametrlarining yaxshilanishiga erishilmoqda. Ma'lumki, uzluksiz va uzviylik ta'lim tizimida ortiqcha takroriylikka chek qo'yib, eng avvalo, jamiyatning ma'naviy va intellektual salohiyatini kengaytiradi, qolaversa, davlatning ijtimoiy va ilmiy-texnik taraqqiyotini takomillashtirish omili sifatida ishlab chiqarishning barqaror rivojlanishini ta'minlaydi.

Pedagogik texnologiyalarning rivojlanishi va ularning o'quv-tarbiya jarayoniga kirib kelishi oqibatida, shuningdek, axborot texnologiyalarining tez almashinuvi va takomillashuvi jarayonida har bir inson uchun o'z kasbiy tayyorgarligini, mahoratini kuchaytirish imkoniyati yaratildi. Ta'limning barcha bosqichlariga oid umumiy pedagogik va didaktik talab talaba (yoki o'quvchi) ning dasturiy bilim, tasavvur va ko'nikmalari asosida mustaqil ishlash samaradorligini takomillashtirish, ilmiy fikrlashga, o'quv faniga qiziqishni kuchaytirish, kasbiy bilimlarining faolligini oshirishdan iboratdir. Iqtisodiy ta'limda pe - dagogika tajribasi, zamonaviy pedagogik texnologiyalarining talaba (yoki o'quvchi) larning fanlarga qiziqtirishga, ularning mustaqil ishlashda faolliklarini oshirishda cheksiz ekanligi tasdiqlanmoqda.

Ta'limning bugungi vazifasi o'quvchilarni kun-sayin oshib bo-

rayotgan axborot ta'lim muhiti sharoitida mustaqil faoliyat ko'rsata olishga. axborot oqimidan oqilona foydalanishga o'rgatishdan iboratdir. Buning uchun ularga uzluksiz ravishda mustaqil ishlash imkoniyati va sharoitini yaratib berish zarur. Shu sababli ta'lim jarayonini texnologiyalashtirish, aniq vazifalarni qo'ygan holda, dars mashg'ulotlarining usul va vositalarini to'g'ri tanlash orqali shaxsning intellektual salohiyati va ijodiy qobiliyatini rivojlantirish, jamiyatdagi har bir fuqaroning bilim va malakasini oshirish, tezkor ta'lim uchun shart-sharoit yaratish mumkin.

Yuqoridagilardan kelib chiqqan holda pedagogika oliy o'quv yurtlari bakalavr yo'nalishida tahsil olayotgan talabalar uchun «Fizikaviy kimyo» fanining maqsadi va vazifalari hamda ta'lim berish texnologiyasini loyihalashtirishdagi asosiy konseptual yondashuvlarni keltiramiz:

Shaxsga yo'naltirilgan ta'lim. Bu ta'lim o'z mohiyatiga ko'ra ta'lim jarayonining barcha ishtirokchilarini to'laqonli rivojlanishlarini ko'zda tutadi. Bu esa ta'limni loyihalashtirilayotganda, albatta ma'lum bir ta'lim oluvchining shaxsini emas, avvalo, kelgusidagi mutaxassislik faoliyati bilan bog'liq o'qish maqsadlaridan kelib chiqqan holda yondoshishni nazarda tutadi.

Tizimli yondashuv. Ta'lim texnologiyasi tizimning barcha belgilarini o'zida mujassam etmog'i lozim: jarayonning mantiqiyligi, uning barcha bo'g'inlarini o'zaro bog'liqligi, yaxlitligi.

Faoliyatga yo'naltirilgan yondashuv. Individning jarayonli sifatlarini shakllantirish, ta'lim oluvchining faoliyatini faollashtirish va tezlashtirish, o'quv jarayonida uning barcha qobiliyati va imkoniyatlarini, tashabbuskorlini ochishga yo'naltirilgan ta'limni ifodalaydi.

Dialogik yondashuv. Bu yondashuv o'quv jarayoni ishtirokchilarining psixologik birligi va o'zaro munosabatlarini yaratish zaruriyatini bildiradi. Uning natijasida shaxsning o'z-o'zini faollashtirishi va o'z-o'zini ko'rsata olishi kabi ijodiy faoliyati kuchayadi.

Hamkorlikdagi ta'limni tashkil etish. Ta'lim beruvchi va ta'lim oluvchi o'rtasida demokratik, tenglik, hamkorlik kabi o'zaro subyektiv munosabatlarga, faoliyat maqsadi va mazmunini birgalikda

shakllantirish va erishilgan natijalarni baholashga qaratish zarurligini bildiradi.

Muammoli ta'lim. Ta'lim mazmunini muammoli tarzda taqdim qilish asosida ta'lim oluvchilarning o'zaro faoliyatini tashkil etish usullaridan biridir. Bu jarayon obyektiv qarama-qarshiligi va uni hal etish usullarini aniqlash, dialektik tafakkurni va ularni amaliy faoliyatda ijodiy qo'llashni shakllantirishni ta'minlaydi.

Axborotni taqdim qilishning zamonaviy vositalari va usullarini qo'llash bu yangi kompyuter va axborot texnologiyalarini o'quv jarayonida qo'llashdir.

O'qitish uslublari va texnikalari: ma'ruza (kirish, mavzuiy, ma'lumotli, ko'rgazmali (vizuallashgan), anjuman, aniq vaziyatlarni yechish), munozara, muammoli uslub, pinbord, aqliy hujum, tezkor-so'rov, savol-javob, amaliy ishlash usullari.

O'qitishni tashkil etish shakllari: dialog, polilog, muloqot, hamkorlik va o'zaro o'qitishga asoslangan frontal, jamoaviy va guruhlarda o'qitish.

O'qitishning vositalari: o'qitishning an'anaviy vositalari (o'quv qo'llanma, ma'ruza matni, tarqatma materiallar) bilan bir qatorda – chizmali organayzerlar, kompyuter va axborot texnologiyalari.

Kommunikatsiya usullari: talabalar bilan tezkor qaytar aloqaga asoslangan bevosita o'zaro munosabatlar.

Qaytar aloqalarning (ma'lumotning) usul va vositalari: tezkor-so'rov, o'qitish diagnostikasi.

Boshqarish usullari va vositalari: o'quv mashg'uloti bosqichlarini belgilab beruvchi texnologik karta ko'rinishidagi o'quv mashg'ulotlarini rejalashtirish, qo'yilgan maqsadga erishishda o'qituvchi va tinglovchining birgalikdagi harakati, nafaqat auditoriya mashg'ulotlari, balki auditoriyadan tashqari mustaqil ishlarning nazorati.

Monitoring va baholash: o'quv mashg'ulotida va butun dars davomida mavzu yuzasidan nazorat savollarini berib borish orqali o'qitishning natijalari rejali tarzda kuzatib boriladi.

Kurs oxirida test topshiriqlari yordamida talabalar (yoki o'quvchilar) bilimlari baholanadi.

ILOVALAR

1-MAVZU: KIRISH. FIZIKAVIY KIMYO FANINING PREDMETI. MAQSAD VA VAZIFALARI. UNI O'ZBEKISTONDA RIVOJLANISH TARIXI

1. 1. «Kirish. Fizikaviy kimyo fanining predmeti. Maqsad va vazifalari. Uni O'zbekistonda rivojlanish tarixi» mavzusiga ma'lumotli kirish ma'ruza texnologiyasi

Mashg'ulot vaqti – 2 soat	**Talabalar soni – 50–60 ta**
Mashg'ulot shakli	Kirish. Axborotli ma'ruza
Ma'ruza rejasi	1. Fizikaviy kimyo fanining maqsadi va vazifalari. 2. Fizikaviy kimyo fanining rivojlanishi va uning rivojlanishiga hissa qo'shgan olimlar. 3. O'zbekistonda fizikaviy kimyo fanining rivojlanishi.
Mashg'ulotning maqsadi	O'quv kursi bo'yicha umumiy tushuncha berish. «Fizikaviy kimyo» fanining maqsadi va vazifalari, o'rganish obyekti, rivojlanish tarixi, taraqqiyot bosqichlari haqida ma'lumot berish
Pedagogik vazifalar - O'quv kursining maqsadi va vazifalari, o'tiladigan mavzularni mantiqiy asosda tushuntirish; - «Fizikaviy kimyo» fanining tekshirish obyekti, uning maqsadi va vazifalari haqida ma'lumot berish; - «Fizikaviy kimyo» fanining rivojlanishiga hissa qo'shgan o'zbek olimlari haqida ma'lumot berish;	**O'quv faoliyati natijalari: talabalar:** - o'quv kursining maqsadi va vazifalarini, o'tiladigan mavzularni mantiqiy tushunadilar; - «Fizikaviy kimyo» fanining tekshirish obyekti, uning maqsadi va vazifalarini tushunib yetadilar; - «Fizikaviy kimyo» fanining rivojlanishiga hissa qo'shgan o'zbek olimlari haqida ma'lumotga ega bo'ladilar;
Ta'lim berish usullari	Ko'rgazmali ma'ruza, suhbat, aqliy hujum

Davomi

Ta'lim berish shakllari	Ommaviy, jamoaviy
Ta'lim berish vositalari	O'quv qo'llanma, ma'ruzalar matni, proyektor
Ta'lim berish sharoiti	O'TB bilan ishlashga moslashtirilgan auditoriya
Monitoring va baholash	Og'zaki nazorat, savol-javob

1. 2. «Fizikaviy kimyo fanining predmeti. Maqsad va vazifalari. Uni O'zbekistonda rivojla nish tarixi» mavzusiga ma'lumotli kirish ma'ruza mashg'ulotining texnologik xaritasi

Ish bosqichlari va vaqti	**Faoliyat mazmuni**	
	Ta'lim beruvchi	**Ta'lim oluvchilar**
Tayyorgarlik bosqichi	1. Mavzu bo'yicha o'quv mazmunini tayyorlash; 2. Kirish ma'ruzasi uchun taqdimot slaydlarini tayyorlash; 3. Talabalar o'quv faoliyatining baholash mezonlarini ishlab chiqish; 4. O'quv kursini o'rganishda foydalaniladigan adabiyotlar ro'yxatini ishlab chiqish;	
1. Mavzuga kirish – 15 daqiqa	1. 1. O'quv kursi nomini aytadi. Ekranda kursning tuzilmaviy chizmasini chiqaradi, mavzular ro'yxatini beradi va ularga qisqacha ta'rif beradi (1-ilova); 1.2.Birinchi mashg'ulot mavzusi, uning maqsadi va o'quv faoliyati natijalari bilan tanishtiradi; 1.3.Talabalar o'quv faoliyatining baholash mezonlari bilan tanishtiradi (2-ilova); 1. 4. Talabalar bilimlarini faollashtirish maqsadida savollar beradi (3-ilova);	Tinglaydilar Tinglaydilar Tinglaydilar Talabalar berilgan savollarga javob beradilar

Davomi

2. Asosiy bosqich – 55 daqiqa	2. 1. Power Point dasturi yordamida slaydlar namoyish qilish va izohlash bilan mavzu bo'yicha asosiy nazariy jihatlarini tushuntirib beradi (4-ilova); 2.2. Fizikaviy kimyo fanining rivojlanish tarixini sxematik tarzda tushuntirib beradi (5-ilova); 2. 3. Talabalar bilimlarini faollashtirish va mustahkamlash maq-sadida quyidagi savollarni beradi: - Fizikaviy kimyo fani nimani o'rganadi? - Fizikaviy kimyo fan sifatida qa - chondan o'qitila boshlandi? - Fizikaviy kimyo fanining rivojlanish bosqichlarini sanab bering. - O'zbekistonda fizikaviy kimyo faniga hissa qo'shgan olimlarni sanab bering. -Fizikaviy kimyo fanining tekshirish obyektlari nimalardan iborat?	Tinglaydilar Asosiy tushunchalarni muhokama qiladilar Talabalar berilgan savollarga javob beradilar
3. Yakuniy bosqich – 10 daqiqa	3. 1. Mavzu bo'yicha talabalarda yuzaga kelgan savollarga javob beradi, yakunlovchi xulosa qiladi; 3. 2. Mustaqil ish uchun topshiriq beradi va uning baholash mezonlari bilan tanishtiradi;	Savollar beradilar Vazifalarni yozib oladilar

1-ilova

Har bir ma'ruza va amaliy mashg'ulot uchun 0,5 balldan 2 ballgacha qo'yiladi. Reyting bo'yicha natijalar bahosi quyidagicha belgilanadi:

2,0 – a'lo

1,5 – yaxshi

1,0 – qoniqarli

0,5 – qoniqarsiz

2-ilova

PSIXOLOGIK MUHIT YARATISH UCHUN SAVOLLAR

1. Fizikaviy kimyo fanining boshqa fanlar bilan bog'liqligi.
2. Kimyo va uning bo'limlari.
3. M.V.Lomonosovning fizikaviy kimyo fani rivojlanishi uchun qo'shgan hissasi.
4. Fizikaviy kimyo fanining tekshirish obyektlari.
5. Termodinamika va MKN.

3-ilova



4-ilova

FIZIKAVIY KIMYO FANINING RIVOJLANISH BOSQICHLARI

Alkimyogarlar davridan XVIII asrgacha (dastlabki tushunchalarning paydo bo'lishi)

XVIII asrdan XX asrgacha (fan sifatida shakllanishi)
XX asrdan hozirgi davrgacha (rivojlangan bosqichi)

MUAMMOLI MA'RUZADA TA'LIM TEXNOLOGIYASI

2-MAVZU: TERMODINAMIKA ASOSLARI. GAZ HOLATI TENGLAMALARI. IDEAL GAZ TUSHUNCHASI VA UNING AHAMIYATI

2. 1. «Termodinamika asoslari. Gaz holati tenglamalari. Ideal gaz tushunchasi va uning ahamiyati» mavzusiga muammoli ma'ruza texnologiyasi

Mashg'ulot vaqti – 2 soat	Talabalar soni – 50–60 ta
Mashg'ulot shakli	Muammoli ma'ruza
Ma'ruza rejasi	1. Termodinamikaning I bosh qonuni. 2. Ichki energiya. 3. Standart issiqlik effekti. 4. Gaz holati tenglamalari.
Mashg'ulotning maqsadi	O'quv kursi bo'yicha umumiy tushuncha berish. Termodinamika asoslari haqida ma'lumot berish. Ichki energiya va ishni tushuntirish. Ideal gaz holat tenglamasini tushuntirish
Pedagog vazifalari: - Termodinamika haqida ma'lumot berish; - Termodinamikaning I bosh qonunining yaratilishi haqida ma'lumot berish; - Ichki energiya va ish haqida tushunchalar berish; - Termodinamikaning I bosh qonunining matematik ifodasini tushuntirish.	**O'quv faoliyati natijalari-talabalar:** - Termodinamika haqida ma'lumotga ega bo'ladi; - Termodinamikaning I bosh qonunining yaratilishi haqida ma'lumot oladi; - Ichki energiya va ish haqida tushunchalari haqida bilimga ega bo'ladi; - Termodinamikaning I bosh qonunining matematik ifodasini bilib oladi;
Ta'lim berish usullari	Ma'ruza, muammoli usul, aqliy hujum, munozara, tezkor so'rov, taqdimot

Davomi

Ta'lim berish shakllari	Ommaviy, jamoaviy, guruhli
Ta'lim berish vositalari	O'quv qo'llanma, ma'ruzalar matni, proyektor, kompyuter, ko'rgazmali materiallar, chizmalar, marker, skoch
Ta'lim berish sharoiti	Guruhlarda ishlashga mo'ljallangan, maxsus texnik vositalar bilan jihozlangan xona
Monitoring va baholash	Og'zaki nazorat, savol-javob, muammoni yechish bo'yicha o'quv topshirig'ini bajarish

2. 2. «Termodinamika asoslari. Gaz holati tenglamalari. Ideal gaz tushunchasi va uning ahamiyati» mavzusidagi muammoli ma'ruzaning texnologik xaritasi

Ish bosqichlari va vaqti	**Faoliyat mazmuni**	
	Ta'lim beruvchi	**Ta'lim oluvchilar**
Tayyorgarlik bosqichi	Muammoni va yakuniy xulosani aniq ifoda etadi. Har bir muammo bo'yicha muammo mag'zini va oraliq xulosalarga izoh beradi. Muammo mag'zi yechimini ta'minlab beruvchi to'g'ri javoblar va muammolarni to'liq yechishda talabalarning faol va tushungan holda qatnashuvidan kelib chiqqan muammoli savollar ro'yxatini tuzadi. Muammoga kirish usullari va vositalarini belgilaydi. Vazifa beradi, ma'ruza mavzusini o'rganib chiqadi.	Ma'ruza matnini o'rganib chiqadilar
1. Mavzuga kirish – 5 daqiqa	1.1. Mavzuning nomi, maqsad va kutilayotgan natijalarni yetkazadi. Mashg'ulot muammoli ma'ruza shaklida borishini ma'lum qiladi; 1.2.Insert texnikasini qo'llagan holda ma'ruza matni bilan tanishib chiqishga asoslangan uy vazifasini eslatib o'tadi;	Tinglaydilar Tinglaydilar, yozib oladilar

Davomi

2. Asosiy bosqich – 65 daqiqa	2.1. Talabalar bilimini suhbat shaklida faollashtiradi. Bilimlarni faollashtirish jarayonida o'quv muammosini yechish bo'yicha izlanuvchanlik faoliyatida faol ishti-rok etishlari uchun talabalarning egallagan bilimlari yetarli ekanligini aniqlaydi: 2.2. Faollashtirilgan bilimlar asosida talabalarni mashg'ulotda yechiladigan «Termodinamika asoslari. Gaz holati tenglamalari» nomli muammoga «olib kiradi» va uni ifodalaydi; 2.3. Uni yechishga urinib ko'rishlarini tashkillashtiradi. tahlil qiladi va ta'lim oluvchilar bilan birgalikda muammoning taxminiy yechimini muhokama qiladi: 2. 4. Muammo yechimi yo'llarini izlab topishni tashkillashtiradi: - muammo mag'zini aniq ifoda etadi. Muammoli savollarni o'rtaga tashlaydi (1-ilova), ularning javoblarini muhokama qiladi - mashg'ulotni tashkil etish uchun yordamchi savol va xulosalar, ko'rgazmali materiallarda (2-ilova) foydalaniladi: 2.5. Ta'lim oluvchilar bilan birgalikda javoblarning to'liqligini baholaydi. javoblar to'liq bo'lmagan yoki umuman javob bo'lma-gan hollarda berilgan savolga o'zi javob beradi: 2.6. Birinchi oraliq xulosaga olib boradi. Anologik ravishda (shunga o'xshash) keyingi muammolar mag'zini. muammolarni to'liq yechilishini hal etadi; 2. 7. Yakuniy xulosani aniq ifoda etadi;	Savollarga javob beradilar Muammoni yechish bo'yicha o'z fikrlarini bildiradilar Jarayon mobaynida muammoning yechilishi (yuzaki) yechilishi mumkin emasligini tushunadilar. Yuzaga kelgan qiyinchiliklar borasida o'z fikrlarini bildiradilar. bahslashadilar, muammoning (to'liq) yechilishining optimal yo'llari bo'yicha xulosalar chiqaradilar
3 Yakuniy bosqich – 10 daqiqa	3.1. Ta'lim oluvchilarning muammoni yechish mobaynida harakatlarini tahlil qiladi; 3. 2. Bahs jarayonida ularning tayyorgarchiligi va faolliginni baholaydi (3-ilova); 3. 3. To'g'ri yechimni e'lon qiladi;	Xatolarni tahlil qiladilar

1-ilova

MAVZU BO'YICHA BILIMLARNI FAOLLASHTIRISH UCHUN SAVOLLAR

1. Kimyoviy termodinamika nimani o'rganadi?
2. Sistema nima?
3. Termodinamikaning I bosh qonunini ta'riflang.
4. Ideal gaz kengayganda bajarilgan ishni sxematik tasvirlang.
5. Sistemaning issiqlik effekti nimalarga bog'liq?

2-ilova

MUAMMONI ANIQ IFODA ETISH UCHUN SAVOLLAR

1. Termodinamikaning asosiy tushuncha va atamalarini bilasizmi?
2. To'liq funksiya deganda nimani tushunasiz?
3. Ish nima?
4. Birinchi tur abadiy dvigatel yaratish nima uchun mumkin emas?
5. Termodinamikaning I bosh qonuni qachon va kim tomonidan kashf etildi?

3-ilova

«Termodinamika asoslari. Gaz holati tenglamalari. Ideal gaz tushunchasi va uning ahamiyati» mavzusidagi muammoli ma'ruzada ta'lim oluvchilar faoliyatini baholash mezonlarining ko'rsatgichlari

BAHOLASH MEZONLARI

F. I. SH.	Baho	Mezonlar			
		O'tilgan material bilimlari	Faollik (qo'shimcha savol-javob)	Muammolarni yechish bo'yicha taxminlar	Ballar yig'indisi
		0.8	0.6	0.6	2
		40	30	30	100

ANJUMAN MA'RUZADA TA'LIM BERISH TEXNOLOGIYASI MODELI
3-MAVZU: TERMOKIMYO VA GESS QONUNI

3. 1. «Termokimyo va Gess qonuni» mavzusi uchun anjuman ma'ruza texnologiyasi

Mashg'ulot vaqti – 2 soat	**Talabalar soni – 50–60 ta**
Mashg'ulot shakli	Anjuman ma'ruza
Ma'ruza rejasi	1. Standart issiqlik effekti. 2. Gess qonuni. 3. Issiqlik sig'imi.
Mashg'ulotning maqsadi	O'quv kursi bo'yicha umumiy tushuncha berish. Gess qonuni, uning tatbiq etish sohalari, issiqlik effekti noma'lum bo'lgan jarayonlar haqida ma'lumot berish
Pedagog vazifalari: - Issiqlik effekti va uning jarayonlarga bog'liqligini tushuntirish; - Standart issiqlik effektlari haqida ma'lumot berish: - Gess qonunini tushuntirib berish; - Gess qonuni asosida masalalar yechishni o'rgatish;	**O'quv faoliyati natijalari: talabalar:** - Issiqlik effekti va uning jarayonlarga bog'liqligini tushunadilar; - Standart issiqlik effektlari haqida ma'lumotga ega bo'ladilar; - Gess qonunini tushunib yetadilar; - Gess qonuni asosida masalalar yecha oladilar;
Ta'lim berish usullari	Anjuman ma'ruza, munozara, tezkor so'rov
Ta'lim berish shakllari	Ommaviy, jamoaviy, individual
Ta'lim berish vositalari	Ma'ruzalar tizimi, ko'rgazmali materiallar, lazerli proyektor, axborotli ta'minot
Ta'lim berish sharoiti	Texnik vositalardan foyda-lanishga mo'ljallangan xona
Monitoring va baholash	Og'zaki nazorat, savoljavob, nazorat savollari

3. 2. «Termokimyo va Gess qonuni» mavzusi uchun anjuman ma'ruzaning texnologik xaritasi

Ish bosqichlari va vaqti	Faoliyat mazmuni	
	Ta'lim beruvchi	Ta'lim oluvchilar
Tayyorgarlik bosqichi	Ma'ruza mavzulari, ma'ruzaga tayyorlanish uchun tavsiya etilayotgan adabiyotlar ro'yxatini beradi. Ma'ruzachilarga mavzularni berishni, taqrizchilar va opponentlarni aniqlashni tashkil lashtiradi. Ma'ruzachilarga tanlangan mavzu bo'yicha referat rejasini batafsil tuzish topshirig'ini beradi, maslahat beradi, olib boruvchi, taqrizchi, ekspertlar vazifasini va ma'ruza qilishga ajratilgan vaqt, baholash ko'rsatkichlari va maezonlari bilan tanishtiradi. Barcha talabalarga ma'ruza va qo'shimcha materiallar mazmun-ini o'rganib chiqish va savollar tuzish topshirig'ini beradi. Ma'ruzachilar bilan ma'ruza qilish uslubi va tuzilishini muhokama qiladi, ma'ruza mazmuniga o'zgartirishlar kiritadi	Ma'ruzachilar mavzuni tanlaydilar va rejasini tuzadilar. Qolganlar ma'ruza va qo'shimcha materiallar mazmunini o'rganadilar, ma'ruzachilarga o'zgartirishlar, to'ldirishlar kiritadilar. Referat yozadilar, ko'rgazmali materiallar tayyorlaydilar

Davomi

1. Mavzuga kirish – 5 daqiqa	1.1. O'quv mashg'ulotining mavzusi, maqsadi, ko'zlanayotgan natijalar va uni o'tkazish rejasini ma'lum qiladi. Olib boruvchini tanishtiradi; 1.2. Bilimlarni faollashtirish uchun diqqatni jalb qiluvchi savollar beriladi, tezkor so'rov o'tkazadi; 1.3. Ishga ajratilgan vaqt, mun-ozara o'tkazish qoidalari (1-ilova), baholash ko'rsatkichlari va mezon-lari bilan tanishtiradi (2-ilova);	Diqqat bilan tinglaydilar, yozib oladilar va javob beradilar Ishga ajratilgan vaqt, munozara o'tkazish qoida-lari, baholash ko'rsatkich-lari va mezonlari bilan tanishadilar
2. Asosiy bosqich – 65 daqiqa	2.1.Talabalarni tayyorlagan ma'ruza va ma'lumotlar bilan tanishtirishlarini tashkil etadi. Material mazmunini mantiqan yoritib berilishini diqqat bilan kuzatadi; 2.2. Taqrizchilarga so'zga chiqish va savollar berishni taklif etadi; 2.3. Ma'ruza mazmunini jamoa bo'lib muhokama qilish jarayonini tashkil etadi: -opponentlarga o'z fikrlarini bildirishlarini. qo'shimcha savollar berishni taklif etadi: - savollar beradi (3-ilova); -ma'ruzaning asosiy mohiyatini aniqlashtiradi; -talabalar (o'quvchilar) bilan ishonuvchanlik ruhida suhbatlashadi; 2.4. Har bir ma'ruzani qisqacha umumlashtirish bilan yakunlaydi;	Ma'ruzachilar ma'lumot bilan tanishtiradi Taqrizchi ma'ruzaning ijobiy jihatlarini, kuchsiz tomonlarini aytib o'tadilar. Opponentlar o'z fikrlarini aytadilar, savollar beradilar, munozaralarda ishtirok etadilar. Munozara ishtirokchilari jamoaviy ravishda ma'ruza mazmunini muhokama va munozara qiladilar

Davomi

3. Yakuniy bosqich – 10 daqiqa	3. 1. O'quv faoliyati natijalariga yakun yasaydi. Faol ishtirokchilarni rag'batlantiradi. Ma'ruza anjuman ma'ruzachilari va ishtirokchilari tayyorgarligini, munozaralardagi faolligini baholaydi. Olingan bilimlarni kelajakdagi kasbiy va o'quv faoliyatidagi ahamiyatini ko'rsatadi; 3. 2. Mustaqil ish uchun vazifa beradi (4-ilova);	Tinglaydilar. aniqlashtiradilar. vazifani yozib oladilar

1-ilova

Muhokamani o'tkazish tartibi va vaqt bo'yicha muddati (reglament)

Olib boruvchi – ma'ruza mavzusini e'lon qiladi va so'zga chiquvchiga so'zni beradi;
(ma'ruza 5 daqiqagacha davom etadi)
Taqrizehi – 5 daqiqagacha so'zga chiqadi
Jamoa bilan muhokama qilish 10 daqiqagacha davom etadi

2-ilova

Muhokama qatnashchilarini baholash mezonlari (ekspertlar yoki o'qituvchilar tomonidan to'ldiriladi)

Ma'ruzachining F. I. Sh.	Mavzuning to'liq yoritilganligi – 3 ball	Muhokama jarayonidagi savollarga berilgan to'g'ri javoblar soni – har bir savolga 1 ball	Ballar yig'indisi

Taqrizchining F. I. Sh.	Ma'ruzaning ijobiy tomonlari – 1 ball	Ma'ruzaning sust tomonlari – 1 balldan	Ballar yig'indisi

Muhokama qatnashchisining F. I. Sh.	Mavzuga qo'shimchalar	Savollar soni – mazmuni ho'yicha	Ballar yig'indisi

Muhokama qatnashchilariga ko'rsatma

Muhokama usuli munosabatlarni aniqlashtirish uchun emas, balki muammolarni yechsih usuli hisoblanadi

Boshqalarga ham o'z fikrini bayon qilish imkoniyatini berish uchun uzoq vaqt so'zlama

Gaplaringni o'yla, ularni fikrlab bayon qil, ongli fikrlaring o'z maqsadingga erishishi uchun o'z hissiyotlaringni nazorat qil

Opponent munosabatini ushunishga harakat qil va unga hurmat bilan qara

Opponent bayon qilgan fikrni buzmasdan va noto'g'ri talqin qilmasdan, to'g'ri e'tiroz bildir

O'qimishli va bilimdonligingni ro'kach qilmay, faqatgina muhokama mavzusi bo'yicha o'z fikrlaringni bildir

O'z chiqishingga boshqalarda qiziqish uyg'otib, ularni qoyil qoldir

Muhokamada yo'naltiruvchi ko'rsatma

Olib boruvchi – ta'lim beruvchining hamma vazifasini o'z qo'liga oladi, muhokama jarayonini boshqaradi, izoh beruvchi yoki rad qiluvchi hamma dalillarni, tushuncha va atamalarni aniq joylarda to'g'ri foydalanishlarini, muomala qilish

madaniyatini va h.k. ni kuzatib boradi. So'zga chiquvchilar uchun berilgan vaqtni qattiq nazorat qiladi.

Taqrizchi – so'zga chiquvchilarning ma'ruzalariga baho beradi va ma'ruzaning dolzarbligini, ketma-ketligini, mantiqiyligini va aniq bayon etilishini, xulosalarning aniq shakllantirish mezonlari bo'yicha ijobiy tomonlarini qayd qiladi

Ekspert – butun muhokamaning natijaviylik tomonlarini, olib chiqilgan faraz va tavsiyalarning haqqoniyligini hamda chiqarilgan xulosalarni baholaydi, muhokamada aniq qatnashchilarning qo'shgan muhim hissalari to'g'risida o'z fikrini bildiradi va h.k.

3-ilova

OPPONENT SAVOLLARI

1. Izoxorik jarayonida issiqlik effekti qanday aniqlanadi?
2. Izobarik jarayonda entalpiya nimaga teng?
3. Standart issiqlik effektlari qanday hisoblanadi?
4. Gess qonunini ta'riflab bering.
5. Gess qonuniga muvofiq karbonat angidrid (CO_2) dan is gazi (CO) hosil bo'lish issiqlik effektini toping.

4-ilova

Gess qonunidan foydalangan holda, suvning hosil bo'lish issiqlik effektini hisoblab toping.

TEMATIK MA'RUZADA TA'LIM BERISH TEXNOLOGIYASINING MODELI

4-MAVZU: TERMODINAMIKANING II QONUNI. ENTROPIYA VA UNING O'ZGARISHI

4. 1. «Termodinamikaning II qonuni. Entropiya va uning o'zgarishi» mavzusiga tematik ma'ruza texnologiyasi

Mashg'ulot vaqti – 2 soat	Talabalar soni – 50–60 ta
Mashg'ulot shakli	Tematik ma'ruza
Ma'ruza rejasi	1. Termodinamik jarayonlar 2. Karno sikli 3. Entropiya va uning o'zgarishi
Mashg'ulotning maqsadi	O'quv kursi bo'yicha umumiy tushuncha berish. Gess qonuni, uning tatbiq etish sohalari, issiqlik effekti noma'lum bo'lgan jarayonlar haqida ma'lumot berish
Mashg'ulotning asosiy tushuncha va atamalari	Karno, Gibs, Gelmgols, termodinamik qaytar jarayon, Klauzius, abadiy dvigatel, Tomson postulati, Karno sikli, entropiya
Pedagogik vazifalar -Termodinamik jarayonlar haqida ma'lumot berish; - Muvozanat va nomuvozanat jarayonlarni tushuntirish; - Karno siklini tushuntirish; - Entropiya va uning o'zgarishini tushuntirish; - Termodinamikaning II bosh qonunining asosiy tenglamasini keltirib chiqarishni tushuntirish:	**O'quv faoliyati natijalari** - Termodinamik jarayonlar haqida ma'lumot beradi; - Muvozanat va nomuvozanat jarayonlarni tushuntiradi; - Karno siklini tushuntiradi; -Entropiya va uning o'zgarishini tushuntiradi; - Termodinamikaning II bosh qonunining asosiy tenglamasini keltirib chiqarishni tushuntiradi;
Ta'lim berish usullari	Ma'ruza, blis so'rov, insert texnikasi
Ta'lim berish shakllari	Frontal ish, guruhlarda ishlash

Davomi

Ta'lim berish vositalari	Ma'ruzalar matni, mavzu bo'yicha tarqatma materiallar, grafik organayzerlar, kadoskop, kompyuter texnologiyalari
Ta'lim berish sharoiti	Guruhdagi ishlarni tashkillashtirish uchun muvofiqlashtirilgan texnik uskunalar bilan jihozlangan auditoriya
Monitoring va baholash	Og'zaki nazorat, savol-javob, nazorat savollari
Talabalarning berilgan o'quv mashg'ulotlari uchun kerakli bilim va ta'lim mahoratlarining ro'yxati	Termodinamikaning II bosh qonunining asosiy vazifalari, uning I bosh qonun bilan bog'liqligi, Gelmgols va Gibbs funksiyalarining o'zgarishi, termodinamik jarayonlar, entropiya va uning o'zgarishi haqidagi ma'lumotlarni o'zlashtirish

4. 2. «Termodinamikaning II qonuni. Entropiya va uning o'zgarishi» mavzusiga tematik ma'ruzaning texnologik xaritasi

Ish bosqichlari va vaqti	**Faoliyat mazmuni**	
	Ta'lim beruvchi	**Ta'lim oluvchilar**
Tayyorgarlik bosqichi	Auditoriya holati bilan tanishadi, davomatni tekshiradi	Auditoriyada o'z joylarini egallaydilar
1. Mavzuga kirish – 10 daqiqa	1.1. Ma'ruza mavzusini, uning maqsadi va o'quv natijalarini tushuntiradi; 1.2.Mashg'ulot o'tkazish shakli va baholash mezonlarini tushuntiradi (1-ilova); 1.3. Har bir talabaga mavzu bo'yicha ma'ruza matnlarini tarqatadi; 1.4. Mavzu rejasi va asosiy tushuncha va atamalarga izoh beradi;	Tinglaydilar va zaruriy axborotlarni yozib boradilar Tinglaydilar va zaruriy axborotlarni yozib boradilar

Davomi

2.Asosiy bosqich – 60 daqiqa	2.1. Savollarga o'ylab ko'rib javob berishlari tavsiya etiladi: - Termodinamikaning II bosh qonuni qachon va kim tomonidan kashf etilgan? - Termodinamik funksiyalar deb nimaga aytiladi? - Musbat jarayonlar deganda nimani tushunasiz? - Klauzius postulatini ta`riflang. -Kelvin-Tomson postulari nimani ifodalaydi? - Perpeptuum mobil nima? - Entropiya nima?	Javob beradilar
	2.2. Ixtiyoriy ravishda ta'lim oluvchilarni mini (kichik) guruhlarga ajratadi. Har bir guruh ekspert bo'lishi va mavzu yuzasidan berilayotgan savollardan biriga qolganlarni o'qitishi lozimligini e`lon qiladi;	10 kishidan iborat 5 ta guruhga bo'linadilar
	2.3. Har bir mini guruhga keyinchalik ishlashlari kerak bo'lgan ekspert guruhi raqami ko'rsatilgan 1/2/3/.../10 raqamchalar tarqatiladi;	Raqamchalar (1/2/3/.../10 sonlar yozil-gan qog'ozchalar) ni oladilar.
	2.4. O'z raqamlariga muvofiq ravishda ekspert guruhlariga birlashishlarini taklif qiladi. Ekspert varaqa (2-ilova) larini tarqatadi va guruhlardagi ishlarni tashkillashtiradi;	Guruhlarda suhbatlashib, ish yuritadilar, qo'yilgan savolga javobni ma'ruza matnlaridan qidiradilar va o'qiydilar.

Davomi

	2.5.Prezentatsiya boshlanganligini e'lon qiladi. Maslahatchi sifatida so'zga chiqadi. Sharhlaydi, aniqlashtiradi, tuzatishlar kiritadi; 2.6. Har bir guruh prezentatsiyasining yakunida shu mavzuga doir savolga talabalar diqqatini tortadi va har bir savolga xulosalar chiqaradi;	Ma'lumotni tizimlashtiradilar. fikrlar almashadilar. Muzokara mobaynida tanlangan ma'lumotlarni taqdim etish uchun grafik organayzerlar tuzadilar. Guruh sardorlari ko'rgazmali materiallardan foydalangan holda javobni e'lon qiladilar
3.Yakuniy bosqich – 10 daqiqa	3.1. Mavzuga butunlay yakun yasaydi. Talabalardan o'zaro baholash natijalarini e'lon qilishlarini so'raydi. Natijalarni sharhlaydi. Kelajakdagi kasbiy faoliyatlarida qilingan ishning muhimligini uqtiradi; 3.2. Navbatdagi vazifani beradi: - Insert texnikasini qo'llagan holda matnni mustaqil o'qib chiqish; - B-B-B jadvali bo'yicha 1- va 2-qatorlarni to'ldirish (3-ilova); - Testlarni yechish (4-ilova)	Guruhlar o'zaro baholanish natijalarini e'lon qiladilar Mustaqil ish uchun vazifalarini yozib oladilar

1-ilova

«Termodinamikaning II qonuni. Entropiya va uning o'zgarishi» mavzusiga tematik ma'ruzaga doir ta'lim oluvchilar faoliyatini baholovchi mezonlarining ko'rsatgichlari

EKSPERT GURUHLARINING ISH NATIJALARINI BAHOLOVCHI MEZONLAR

Mezonlar	Ball	%	Guruh natijalari bahosi			
			1	2	3	4
Axborotning to'liqligi	1,0	50				
Ilyustratsiya (grafik tarzda taqdim etish)	0,6	30				
Guruh faolligi (qo'shimcha, berilgan savol va javoblarning soni)	0,4	20				
Jami	2	100				

2-ilova

EKSPERT VARAQASI №1

Qonunning yaratilishi haqida tushuncha

1. **Qonunning yaratilgan vaqti**
2. **Qonunning mazmuni**
3. **Qonunning amaliy tadbiqi**
4. **Qonunning boshqa kimyoviy qonunlar bilan bog'liqligi**

EKSPERT VARAQASI №2

Entropiya va uning qo'llanilishi haqida tushuncha

1. **Entropiyaning to'liq funksiya ekanligi**
2. **Jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat sharti**

3. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi
4. Modda holatining o'zgarishi

EKSPERT VARAQASI №3

Karno sikli haqida tushuncha

1. Karno sikli necha jarayondan iborat?
2. Karno siklini sxematik ifodalang
3. Karno-Klauzius nazariyasi
4. Karno qonuni va uning mazmuni

EKSPERT VARAQASI №4

Termodinamikaning II bosh qonunining asosiy tenglamasi haqida tushuncha

1. Entropiya qiymatining issiqlik miqdoriga bog'liqligi
2. Sistema bajargan maksimum ish
3. Qaytmas jarayonning bajargan ishi
4. Jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat sharti

EKSPERT VARAQASI №5

Izotermik potensiallar haqida tushuncha

1. Gibbs energiyasi nima?
2. Gelmgols funksiyasi
3. Termodinamik funksiyalarning qiymati
4. Qaytar jarayonlar uchun Gelmgols funksiyasining bajarilishi

3-ilova

Insert texnikasini qo'llagan holda ish yuritish qoidalari

1. Ma'ruza matnini o'qing.

2. Ma'ruza matn qatorlariga qalam bilan belgilar qo'yib, olingan ma'lumotlarni tizimlashtiring.

B – Termodinamikaning II bosh qonuni haqida mavjud bo'lgan bilimlar (ma'lumotlar) ga mos keladi;

«-» (minus) – Termodinamikaning II bosh qonuni haqida mavjud bo'lgan bilimlar (ma'lumotlar) ga e'tiroz bildiradi;

«+» (plus) - Termodinamikaning II bosh qonuni haqida yangi ma'lumotlar hisoblanadi;

«?» – tushunarsiz, aniqlik yetishmaydi, qo'shimcha ma'lumotlar talab qiladi;

B-B-B texnikasini qo'llagan holda ish yuritish qoidalari

1. Insert texnikasidan foydalanib ma'ruza matnini o'qing.

2. Olingan ma'lumotlarni tizimlashtiring, ma'ruza matniga qo'yilgan belgilar asosida jadval qatorlarini to'ldirib chiqing.

B-B-B

BILAMAN – BILISHNI XOHLAYMAN – BILIB OLDIM

T/r	Mavzu savollari	Bilaman	Bilishni xohlayman	Bilib oldim
1				
2				
3				

TEST SAVOLLARI

1.Qanday jarayonga qaytar jarayon deyiladi?

A. *Reaksiya yo'nalishi teskari tomonga borishi mumkin bo'lgan, ammo bosim, hajm va harorat o'zgarmasdan qolgan jarayonga aytiladi;

B. Reaksiya o'z yo'nalishini teskari tomonga o'zgartirib, hajm o'zgarib, harorat va bosim o'zgarmasdan qolgan jarayonga aytiladi;

C. O'z yo'nalishini teskari tomonga o'zgartirganda bosim, harorat o'zgarib, hajm o'zgarmasdan qolgan sistemaga aytiladi;

D. Reaksiya yunalishini istalgan bosqichda teskari tomonga borishda parametrlarning birortasi (ayni paytda bosim) cheksiz kichik qiymatga o'zgarishiga aytiladi.

2. Izotermik jarayonda sistema bajargan ishning tenglamasini tanlang.

A. * $A = \int_{V_1}^{V_2} (RT/V)dV = RT \ln\left(-\frac{V_2}{V_1}\right)$;

B. $A = \int_{V_1}^{V_2} (RT/P)dV = RT \ln\left(-\frac{P_2}{P_1}\right)$;

C. $A = \int_{V_1}^{V_2} (RV/V)dT = RT \ln\left(-\frac{T_2}{T_1}\right)$;

D. $A = \int_{V_1}^{V_2} (RT/T)dV = RT \ln\left(-\frac{T_2}{T_1}\right)$.

3. Izoxorik jarayonda sistema bajargan ishning tenglamasini tanlang.

A. $Q_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$;

B. $Q_v = \Delta U; A = 0^*$;

C. $Q_v = \Delta U = U_1 - U_2$;

D. $Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$.

4. Kimyoviy reaksiya issiqlik sig'imining o'zgarishi harorat o'zgarishi bo'lib, $\Delta C_p = \Delta a + \Delta BT + \Delta CT^2$ tenglama bilan ifodalanadi va Δa, ΔB, ΔC koeffitsientlar noldan katta. Koeffitsiyentlar qanday fizikaviy ma'noga ega?

A. *Ma'noga ega emas;

B. Moddalarning solishtirma issiqlik sig'imi;

C. Moddalarning molar issiqlik sig'imi;

D. Issiqlik effektining o'zgarishi.

5. Agar bir litr hajmdagi berk idishda 2 mol geliyni 1°C qizdirilganda jarayonning bajargan ishi nimaga teng bo'ladi?

A. A = 0*;

B. RT;

C. R;

D. 2RT.

6. Reaksiyaning issiqlik effekti Q_v hajm va Q_p bosim o'zgarmaganda, issiqlik effekti orasida qanday bog'liqlik bor?

A. * $Q_p = Q_v + \Delta nRT$;

B. $Q_p = Q_v + p\Delta V$;

C. $Q_v = Q_p + \Delta nRT$;

D. $Q_p = Q_v$.

7. Bir mol gaz izoxorik holda T_1 dan T_2 haroratgacha qizdirildi. Shu gaz ichki energiyasi o'zgarishining umumiy ifodasini ko'rsating.

A. * $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$;

B. $\Delta U = \int_{T_2}^{T_1} \Delta C_V dT$;

C. $\Delta U = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT$;

D. $\Delta U = (C_P - C_V)(T_2 - T_1)$.

8. Bir mol gaz izobarik holda T_1 dan T_2 haroratgacha qizdirildi: Jarayon gaz entalpiyasining o'zgarishi issiqlik sig'imi harorat oralig'ida o'zgarmas bo'lganda hisoblash formulasini ko'rsating.

A. * $\Delta H = Cp(T_2 - T_1)$;

B. $\Delta H = \Delta Cp(T_2 - T_1)$;

C. $\Delta H_{T_2} = \Delta H_T + Cp(T_2 - T_1)$;

D. $\Delta H = \Delta C_i T + const$.

9 A, B va C yonuvchi moddalarning yonish va hosil bo'lish issiqliklari qiymati ma'lum. Bu qiymatlar bir xil aniqlikda olingan (masalan ±5%): A, B, C moddalar orasidagi reaksiya issiqlik effektini topish uchun qanday qiymatlar olib ishlatiladi?

A. *Hosil bo'lish issiqligi qiymatlari ishlatiladi, chunki hosil bo'lgan issiqlikning qiymati yonish issiqligi qiymatidan kam bo'lgani sababli, hosil bo'lish issiqligi farqini hisoblaganda kam xatolikka yo'l qo'yiladi;

B. Yonish issiqligi qiymatlari ishlatiladi, chunki bu qiymatlar yonayotgan modda uchun bir muncha aniq qiymatdir;

C. Ikkalasining ham qiymati ishlatilishi mumkin, chunki buning farqi yo'q;

D. Hosil bo'lish issiqligi qiymatlarini ishlatish mumkin, chunki bu usul keng tarqalgan.

10 . Entropiya sistemaning holatiga bog'liq bo'ladimi?

A. *Sistema dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishda sistema entropiyasining o'zgarishi dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, jarayon bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lmaydi;

B. Entropiya sistemaning dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishida sistema entropiyasining o'zgarishi sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq bo'lmaydi;

C. Sistema dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishda sistema S ning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holatga va bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'ladi;

D. Sistema dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishda sistema S ning o'zgarishi jarayon yuliga bog'liq bo'lib sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq bo'lmaydi.

11. Entropiyaning matematik ifodasini tanlang.

A. * $dS = \frac{\delta Q}{T}$;

B. $dS = \frac{\delta A}{V}$;

C. $dS = \frac{\delta A}{T}$;

D. $dS = \left(\frac{\partial \omega}{P}\right)_V$.

12. Termodinamika II qonunining matematik ifodasini tanlang.

A. * $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$;

B. $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{dA}$;

C. $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2$;

D. $\Delta S = \int_1^2 dQ = S_2 - S_1$.

13. Izotermik jarayon uchun entropiyaning o'zgarishi qaysi formuladan hisoblanadi?

A. * $\Delta S = \frac{\partial Q}{T}$;

B. $\Delta S = -\frac{Q}{T}$;

C. $\Delta S = \frac{Q}{V}$;

D. $\Delta S = -\frac{Q}{V}$.

14. Eruvchi molar qismini ifodalaydigan tenglama qaysi?

A. *$N_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$;

B. $\Delta T = K \cdot C$;

C. $P = P_0 N_1$;

D. $E = \frac{P_1}{P_1^0}$.

15. Kimyoviy reaksiya kinetikasining asosiy usullarini ko'rsating.

A. *Reaksiya tezligining hajm o'zgarishi, spektral analiz, polyarometrik va xromotografiya usuli bilan aniqlash;

B. Reaksiya tezligini spektral analiz bilan aniqlash;

C. Reaksiya tezligini polyarometrik, elektrokimyoviy usul bilan aniqlash;

D. Reaksiya tezligini hajm o'zgarishi bilan aniqlash.

16. Reaksiya tartibini aniqlash usullarini ko'rsating.

A. *Izolatsiyalash. Vant-Goff. Yarim yemirilish va molekular tenglamalarga mos kelishi usuli;

B. Vant-Goff usuli;

C. Yarim yemirilish vaqti;

D. Molekular tenglamalarga muvofiq kelishi.

17. Nolinchi tartibli qaytmas reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladimi?

A. *Bog'liq bo'lmaydi;

B. Bog'liq bo'ladi;

C. Konsentratsiya yuqori bo'lganda;

D. Suyultirilgan eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

18. Ketma-ket borayotgan reaksiya tezligi qanday aniqlanadi?

A. *Kimyoviy reaksiyaning eng tez boradigan bosqichi bilan aniqlanadi;

B. Kimyoviy reaksiyaning sekin boradigan bosqichi bilan aniqlanadi;

C. Kimyoviy reaksiyaning eng tez boradigan limitlangan bosqichi bilan aniqlanadi;

D. Kimyoviy reaksiyaning eng sekin boradigan limitlangan bosqichi bilan aniqlanadi.

19. Parallel reaksiyalar deganda nimani tushunasiz?

A. *Parallel reaksiya deb bir vaqtning o'zida ikki va undan ortiq yo'nalishida boradigan reaksiyalarga aytiladi;

B. Parallel reaksiya deb to'g'ri (o'ng tomon) yo'nalishida boradigan reaksiyalarga aytiladi;

C. Parallel reaksiya deb faqat teskari (chap tomon) yo'nalishida boradigan reaksiyalarga aytiladi;

D. Parallel reaksiya deb bir vaqtning o'zida to'g'ri va teskari boradigan reaksiyalarga aytiladi.

20. Harorati yuqori bo'lmagan reaksiyalarda reaksiya tezligiga haroratning ta'siri va Vant-Goff qoidasini ko'rsating.

A. *Harorati yuqori bo'lmagan reaksiyalarda harorati 10 °C oshirilganda reaksiya tezligi 4 marta oshadi;

B. Harorati yuqori bo'lmagan reaksiyalarda harorati 10 °C oshirilganda reaksiya tezligi oshmayadi;

C. Harorati yuqori bo'lmagan reaksiyalarda harorati 10 °C oshirilganda reaksiya tezligi 10 marta oshadi;

D. Harorati yuqori bo'lmagan reaksiyalarda harorati 10 °C

oshirilganda reaksiya tezligi ko'p marta ortadi.

21. Faollanish energiyasining o'lchov birligi nimadan iborat?

A. *kJ/mol;

B. J/kmol;

C. J/mol;

D. mol/J.

22. Energiya g'ovidan qanday molekulalar osha oladi?

A. *Energiya g'ovidan faqat faol molekulalar osha oladi;

B. Energiya g'ovidan faqat manfiy zarrachalr o'ta oladi;

C. Energiya g'ovidan faqat neytral molekulalar osha oladi;

D. Energiya g'ovidan birorta molekula osha olmaydi.

23. Zanjir reaksiyasining boshlanishi uchun qanday molekulalar bo'lishi kerak?

A. *Zanjir reaksiyasi boshlanishi uchun faol markazlar va bunday faol markazlar vazifasi valentligi to'yinmagan atom va radikallar bo'lishi shart;

B. Zanjir reaksiyasi boshlanishi uchun faol markazlar, kopleks-lar bo'lishi shart;

C. Zanjir reaksiyasi boshlanishi uchun faol markazlar bo'lishi shart;

D. Zanjir reaksiyasi boshlanishi uchun faol markazlar va juftlashmagan radikallar bo'lishi shart.

24. Kataliz (haqidagi) hodisasi haqidagi tushunchangizni gapirib bering.

A.*Katalizatorlar ishtirokida boradigan reaksiyalar katalitik reaksiyalar va bunday borish hodisasi kataliz deyiladi;

B. Kimyoviy reaksiyani tezlatuvchi jarayonga kataliz deyiladi;

C. Reaksiya borgan sohaga va mexanizmga ta'sir ko'rsatgan jarayonga kataliz deyiladi;

D. Kataliz deb oksidlanish-qaytarilish jarayoni bilan boradigan sohaga aytiladi;

25. Zanjir reaksiyasining boshlanishi uchun qanday molekulalar bo'lishi kerak?

A.*Zanjir reaksiyasi boshlanishi uchun faol markazlar va bunday faol markazlar vazifasi-valentligi to'yinmagan atom va radikallar bo'lishi shart;

B. Zanjir reaksiyasi boshlanishi uchun faol markazlar, kopleksлar bo'lishi shart;

C. Zanjir reaksiyasi boshlanishi uchun faol markazlar bo'lishi shart;

D. Zanjir reaksiyasi boshlanishi uchun faol markazlar va juftlashmagan radikallar bo'lishi shart.

26. Nernst-Tyurin tenglamasini ko'rsating.

A.* $E = E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln a^{z+}$;

B. $E = \frac{RT}{F} \ln a^{z+}$;

C. $E = E_0 - RT \ln a^{z-}$;

D. $E = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln a^{z-}$.

27. Dissotsilanish konstantasi va darajasi orasidagi bog'liqlikni ko'rsating.

A.* $K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$;

B. $K = \sqrt{C\alpha}$;

C. $K = C\alpha^2$;

D. $K = \frac{C\alpha}{1-\alpha^2}$;

28. Arrenius nazariyasining kamchiliklarini ko'rsating.

A. *Ion-dipol va ion-ion o'zaro ta'sirini hisobga olmagan

B. Ion-dipol o'zaro ta'sirini hisobga olmagan

C. Ion-ion o'zaro ta'sirini hisobga olmagan

D. Ion atmosferasini hisobga olmagan

29. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi?

A.*Maydoni 1 sm^2 va uzunligi 1 sm bo'lgan idishdagi elektrolitg ning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi;

B. Maydoni 10 sm^2 va uzunligi 100 sm bo'lgan idishdagi eleku trolitning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi;

C. Bir-biridan 1 sm masofada turgan ikki elektrod orasidagi 1 g-ekv elektrolit bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aye tiladi;

D. Metallarning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi.

30. Daniel-Yakobi elementi uchun quyidagi zanjirlardan qay si biri to'g'ri yozilgan?

A.* (–)$Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu(+)$;

B. (–)$Zn|CuSO_4||ZnSO_4|Zn(+)$;

C. (–)$Cu|CuSO_4||CuSO_4|Cu(+)$;

D. (–)$Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Zn(+)$.

31. Elektrokimyoning predmeti deganda nima tushuniladi?

A.*Elektrodlarda boradigan jarayonlar termodinamikasi va ki-netikasini o'rganish tushuniladi;

B. Elektrodlarda boradigan jarayonlarning kinetikasini o'rganil-

ishi tushuniladi:

C. Elektrodlarda boradigan oksidlanish-qaytarilish jarayoni tushuniladi

D. Elektrodlarda boradigan jarayonlarda elektrod bilan eritma orasidagi o'zaro munosabat tushuniladi.

32. Ionlarning o'rtacha faolligini ko'rsating.

A.* $a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}$;

B. $a_{\pm}\sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+}}$;

C. $a_{\pm} = \sqrt{a_+^{\nu_+} - a_-^{\nu_-}}$;

D. $a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_-^{\nu_-}}$.

33. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning o'lchov birligi nimadan iborat?

A.* $m^2 \cdot om^{-1} \cdot 2 - ekv^{-1}$;

B. $om^{-1} \cdot 2 - ekv$;

C. $om^{-1} \cdot sm^{-1}$;

D. $\frac{om}{m} \cdot g - ekv$.

34. Oksidlanish-qaytarilish elektrodlari zanjirning E.Yu.K. hisoblash tenglamasini ko'rsating.

A.* $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$;

B. $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Fe^{3+}}$;

C. $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$;

D. $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Fe^{2+}}$.

35. Konsentratsion zanjirni ko'rsating.

A.* (–)Ag|$AgNO_3$||$AgNO_3$|Ag(+)

B. (–)Ag|$AgNO_3$|Ag(+)

C. (–)Zn|$ZnSO_4$|Cu(+)

D. (–)Zn|$ZnSO_4$|H_2(+)

36. Normal Veston elementini ko'rsating.

A.* (–)(Hg)Cd|Cd^{2+}. SO_2^{2-}|Hg_2^{2-},Hg(+);

B. (–)Ag|$AgNO_3$||$AgNO_3$|Ag(+);

C. (–)Zn|$ZnSO_4$||$CuSO_4$|Cu(+);

D. (–)Zn|$ZnSO_4$|Cu(+).

37. Birinchi turdagi elektrodni ko'rsating.

A.*vodorod elektrodi;

B. kumush xlorli elektrodi;

C. xingidron elektrodi;

D. oksidlanish-qaytarilish elektrodi.

38. Kuchli elektrolitlar uchun Kolraush tenglamasini ko'rsating.

A.* $\lambda = \lambda^0 - b\sqrt{c}$;

B. $\lambda = \lambda^0 + ab\sqrt{c}$;

C. $\lambda = b\sqrt{c}$;

D. $\lambda^0 = \lambda + \sqrt{c}$;

39. Elektrodlar uchun Lippmanning I va II tenglamalarini ko'rsating.

A.* $\frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} = -q; -\frac{\partial^2 \tau}{\partial \varepsilon^2} = c$;

B. $\partial \tau \bullet \partial \varepsilon = -q; \frac{\partial^2 \tau}{\partial \varepsilon^2} = c$;

C. $\frac{\partial^2 \tau}{\partial \varepsilon} = q; \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon^2} = c$;

D. $\frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon^2} = q; -\frac{\partial^2 \tau}{\partial \varepsilon^2} = -c$.

40. Osvaldning suyultirish qonunining matematik ifodasini ko'rsating.

A.* $\kappa = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$;

B. $\kappa = c\alpha^2$;

C. $\kappa = \frac{c^2\alpha}{\alpha + 1}$;

D. $\kappa = \frac{c\alpha}{1+\alpha}$;

FIZIKAVIY KIMYODAN MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT UCHUN SAVOLLAR

1. Moddaning agregat holatlari deganda nima tushuniladi?
2. Gaz, suyuqlik, qattiq jism va plazma tushunchalariga ta'rif bering.
3. Gaz holati qanday qonunlar bilan xarakterlanadi? Ularga ta'rif bering va tegishli formulalarini yozing.
4. Klapeyron tenglamasi bilan Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi orasida qanday tafovut bor?
5. Gazlarning kinetik nazariyasi nimadan iborat?
6. Harorat tushunchasiga xarakteristika bering.
7. Gazlarning kinetik nazariyasidan qanday xulosalar kelib chiqadi?
8. 1 mol karbonat anfidrid 293 K da 2 litr hajmni egallaydi. Mendeleyev-Klapeyron tenglamsi aosida bosim topilsin (javobi p=11,8 atm).
9. Suyuqliklarga umumiy xarakteristika bering.
10. Molekulalarning tezligi ularning massasiga bog'liqmi?
11. Termodinamika nimalarni o'z ichiga oladi?
12. Termodinamik tushunchalarni birma-bir aytib bering va har birini ta'riflang.
13. Sistema, tashqi muhit, gomogen sistema, geterogen sistema, izolatasiyalangan sistema, ochiq va yopiq sistema, ekstensiv va instensiv paramaterlar energiya, ish tushunchalarini ta'riflang.
14. Jarayonlar necha tur bo'ladi? Ularga ta'rif bering.
15. Ichki energiyaning absolut qiymatini nima uchun bilib bo'lmaydi?
16. Birinchi xil abadiy dvigatel nima?
17. Termokimyoviy tenglama reaksiyaning odatdagi tenglamsidan nimalar bilan farq qiladi?
18. Reaksiyaning issiqlik effekti bilan uning entalpiyasi orasida qanday bog'lanish bor?
19. Gess qonunning 5 ta oqibati ma'lum, ulardan siz qaysilarini bilasiz?
20. Amalda gess qonunlari qayerlarda qo'llaniladi?

21. Eritma va Erituvchanlik tushunchalariga ta'rif bering.

22. D.I.Mendeleyevning eritmalarga oid gidratlar nazariyasi nimadan iborat?

23. Eritma konsentratsiyasi qanday usullar bilan ifodalaniladi?

24. Qanday shart mavjud bo'lganda Genri qonuni aniq qo'llanila oladi?

25. Kriogidrat deb nimaga aytiladi?

26. Suyuqlik ustidagi bosimni pasaytirishning qanday ahamiyati bor?

27. Eritmalar qaynash haroratining ko'tarilishi nimalarga bog'liq?

28. Eritmalarda diffuziya bilan osmos o'rtasidagi ayirma nimadan iborat?

29. Izotonik eritmalarga ta'rif bering.

30. Elektrolit eritmasining qarshiligini qanday kamaytirish mumkin?

31. Kimyoviy kinetikaning vazifasi nimadan iborat?

32. Kimyoviy reaksiyaning tezligi qanday o'lchanadi? Ammiak sintezi misolida tushuntirib bering.

33. Reaksiya tezligi qanday omillarga bog'liq?

34. Reaksiyaning mexanizmi deganda nima tushuniladi?

35. Reaksiyalarning tartibi nima va u qanday aniqlaniladi?

36. Reaksiyalarning kinetik sinfi nimadan iborat?

37. Oddiy va murakkab reaksiyalarga ta'rif bering.

38. Zanjir reaksiyalari nimadan iborat?

39. Reaksiya tezligiga haroratga qanday ta'sir ko'rsatadi?

40. Arrenius tenglamsi nimadan iborat?

41. Kimyoviy muvozanat nima?

42. Kimyoviy muvozanat qaror topganini qanday bilish mumkin?

43. Massalar ta'siri qonunining ta'rifini aytib bering. Qaytar reaksiyalar uchun bir nechta misol keltiring.

44. Kimyoviy muvozanat qanday belgilar bilan xarakterlanadi?

45. Turli jarayonlarning o'z-o'zicha borishi va muvozanat holatiga kelishi qanday shartlarga rioya qiladi?

46. KS va KR orasida qanday bog'lanish bor? Qanday reaksi-

yalarda KR dan foydalaniladi?

47. Nima sababdan geterogen sistemalar uchun muvozanat konstanta ifodasini yozishda kondensatlangan (qattiq va suyuq) moddalarning konsentratsiyasidan foydalanilmaydi?

48. Gibbs-Gelmgols tenglamasi nimadan iborat?

49. Le-Shatele prinsipi nimadan iborat?

50. Klazius-Klapeyron tenglamsiga tushuncha bering.

51. Elektrokimyo fani nimani o'rganadi?

52. Qo'sh elektr qavat nima?

53. Neris tenglamasining tom ma'nosi nimadan iborat?

54. Standart elektrod potensial nima?

55. Golvanik elemnt deganda nimani tushunasiz?

56. Elektrodlarning qanday turlarini bilasiz?

57. Kalmol elektrod nima?

58. Ximgirdon, shisha elektrodlar nima?

59. Potensiometrik titrlash nimalarga asoslangan?

60. Galvonometrik elemntning elektr yurituvchi kuchi qanday hisoblanadi?

61. Yorug'lik yutilishi (absorbsiya) nima?

62. Fotokimyoviy reaksiya deb qanday reaksiyalarga aytiladi?

63. Moddaning yorug'likni yutish qobilyati bilan ekstinsiya o'rtasida qanday bog'lanish bor?

64. Ekstinsiya koeffitsiyentining o'lchamini qayd eting.

65. Fotokimyoviy reaksiyalarni kataliz deb qarash mumkunmi?

66. Fotokimyoviy ekvivalent deb nimaga aytiladi? Fotokimyoviy ekvivalentlik qonuni qanday ta'riflaniladi?

67. Qanday holda fotokimyoviy reaksiyaning kvant unumi 1 dan kichik bo'ladi?

68. Sensibilizator nima?

69. Molekular vodorod to'lqin uzunligi 2537Å bo'lgan yorug'lik bilan yoritilganda atomlarga parchalanmaydi, vaholangki bu nur - ning energiyasi vodorod molekulalarining parchalanish energiyasidan ortiq bo'ladi. Agar molekular vodorodga ozroq miqdordagi simob bug'lari aralashtirilsa tezda parchalanish sodir bo'ladi. Bu hodisani qanday tushuntirish mumkin?

70. Fotosintezning yig'indi reaksiya tenglamalarini yozing.

TAYANCH IBORALAR

Ajralish issiqligi, asos, absolut harorat, ampermetrik titrlash, alangali Fotometriya usuli, faol ansabllar nazaiyasi, avtokatalitik reaksiyalar, biomolekular, bosim, bufer eritmalar, iffuzion qarshilik, dipol. Dipol momenti, dissotsiyalanish nazariyasi, diffuziya potensiali, erkin va bog'langan energiya, entalpiya,erish issiqligi, elektrokimyo, elektr yurituvchi kuchlar, elektron potensiallar, elektr yurituvchi kuchlar, elektrodlar, elektrometrik usul, elektroliz, elektr o'tkazuvchanlik, elektr yorituvchi kuchlar,ekvivalent,entropil, eritmalar, energetik of, elektron kimyoviy nazariya,Faradey qonunlari, fotokimyoviy reaksiyalar, fotosintez, fotometrik analiz, fradey soni, Gess qonuni, galvonik elementlar,geterogen sistemalar, gidroliz konstantasi, gazlar aralashmasi, gidrat,giterogen kataliz va Gomogen kataliz, geterogen reaksiyalar va Gomogen reaksiyalar, haqiqiy tezlik, harakat-lanish qonuni, infraqizil spektrometriya, indikator elektrod, indikatorlar, ionlar konsentratsiyasi, izotonik eritmalar, issiqlik effekti, ichki energiya, joul, kulonometrik analiz usuli, konsentratsion elementlar, kimyoviy muvozanat, konsentratsiya, kuchsiz elektrolitlar, kuchli elektrolitlar, kislota, kolorimetr usul, konduktometriya, konduktometrik titrlash, krioskopik kons-tanta, kinetika, kataliz,lambert qonuni, le-Shatele prinsipi, mass spektrometrik analiz, membrana potensiali, molarlik, muvozanat konstantasi, muhit,muzlash harorati,monomolekulyar, multipetlar nazariyasi, normallik, oksidlanish energiyasi, o'rtacha tezlik, osmos hodisasi, osmotik bosim, optik zichlik, optik analiz usuli, oksidlanish-qaytarilish potensiallari, plank doimiyligi, potensiometrik titrlash, polomel elektrod, protalitik nazariya, polyorimetriya, jarayon,

qaytar va qaytmas jarayon, qarshilik o'tkazgich uzunligi, qaynash harorati,qattiq eritmalar, rentgen struktura analizi, Raul qonuni, spektrometrik usul,sistema,solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, termodinamika, termografik analiz,harorat, tuzlar gidrolizi, termodinamika potensiallari, termokimyo, ultrabinafsha, universal gaz doimiyligi,vodorod ko'rsatkich, valden qoidasi, vant-Goff qonuni va qoidasi,ximgirdon kalomen,yadro-magniy-rezonans usuli,yarim yo'nalish davri, zanjir reaksiyalar,

GLOSSARIY (IZOHLI LUG'AT)

Atom	Moddaning kimyoviy jihatdan bo'linmaydigan eng kichik zarrachasi. Bir turdagi atomlar "kimyoviy element" deyiladi. Atomlar o'zaro birikib molekula hosil qiladi.
Absorbsiya	Suyuqlikning sirtiga yutilishi
Adsorbsiya	Qattiq jismning sirtiga yutilishi
Kimyoviy element	Bir xil yadro zaryadiga ega bo'lgan atomlar turi.
Kimyoviy modda	Atomlar o'zaro birikishi natijasida atomlar tuzilishiga ega bo'lgan moddalar.
Katalizator	Reaksiyanining tezligini oshirishga yordam beruvchi modda
Kataliz	Katalizator ishtirok etadigan kimyoviy reaksiya
Termodinamika	Issiqlik va ish ma'nosini anglatadi
Entropiya	Sistemaning tartibsizlik o'lchovi
Entalpiya	Sisitema issiqlik saqlami
Molekula	Ayni modda tarkibini va kimyoviy xossalarini ifodalovchi eng kichik zarracha.
Izobar jarayon	O'zgarmas bosimda boradigan jarayon
Izoxorik jarayon	O'zgarmas hajmda boradigan jarayon
Neytron	Yadroning tarkibiy qismi bo'lib, zaryadi nolga va massasi 1 ga teng bo'lgan zarra. n belgi bilan ifodalanadi.
Orbita	Elektronni yadro atrofida aylanish ehtimoli yuqori bo'lgan yo'li.
Proton	Yadroning tarkibiy qismi bo'lib, zaryadi 1 va massasi 1 ga teng bo'lgan zarracha. Vodorod atomining yadrosi ham protondir. p belgi bilan ifodalanadi.
Spin	Elektronni o'z o'qi atrofida aylanish xususiyatini ifodalovchi tushuncha. u $+\frac{1}{2}$ va $-\frac{1}{2}$ qiymatlarga ega bo'ladi.

Davomi

Elektron	Atomning tarkibiy qismi bo'lib, zaryadi -1 va massasi 1 ga teng bo'lgan zarracha.
Elektron bulut	Elektronning yadro atrofida harakati natijasida vujudga kelgan maydon. Elektron harakatining belgilangan energiyasiga muvofiq elektron bulut shakli turlicha bo'lishi mumkin.
Yadro	Atomning asosiy tarkibiy qismi bo'lib, musbat zaryadlangan zarra. Atomning massasi yadroda mujassamlashgan bo'ladi. Yadro musbat zaryadlangan protonlar va neytronlardan tashkil topadi.
Plastmassalar	Sun'iy usul bilan olingan yuqori molekular birikmalar, plastik o'zgarishlarga moyil.
Termoplastlar	Yuqori haroratda asosan plastik o'zgarishlarga moyil plastmassalar. Masalan, polivinilxlorid, polietilen, polistirol.
Duroplastlar	Ishlab chiqarish jarayonida muloyim plastik holatdagi plastmassalar, keyingi termik yoki boshqa biron xil ta'sir natijasida qattiq va suyuqlanmaydigan holatga aylanadi. Masalan, fenoplastlar, aminoplastlar.
Elastomerlar (kauchuklar)	Rezinasimon xususiyatga ega bo'lgan tabiiy yoki saun'iy usulda olingan yuqori molekular moddalar. Masalan, tabiiy kauchuk, sun'iy kauchuk, rezina.
Kimyoviy tolalar	Sun'iy usul bilan olingan tola shaklidagi yuqori molekular birikmalar, ular tekstil kiyim-kechaklar tayyorlashda qo'llaniladi. Masalan, poliakrilonitril tolalar (volpril, dyuralon, orlon, nitron), poliamid tolalar (dederon, neylon, perlon, kapron), poliefir tolalar (grizuten, elan, trevir, lavsan).
Valentlik	Elementning bir atomiga nechta atom vodorod birikishini yoki almashishini ko'rsatuvchi son.

Davomi

Oksidlanish darajasi	Atomning molekuladagi shartli zaryadi bo'lib, u molekula faqat ionlardan tarkib topgan degan taxmin asosida hisoblab topiladi. Boshqacha aytganda, oksidlanish darajasi – bu modda molekulasi faqat ionlardan tuzilgan deb faraz qilingandagi elementlarning elektrovalentligidir.
Oksidlanish	Atom, molekula yoki ionning elektron berish jarayoni
Oksdilovchi	Elektronlarni biriktirib oladigan atom, molekula yoki ionlar.
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari	Reaksiyaga kirishayotgan moddalar tarkibidagi atomlarning oksidlanish darajasi o'zgarishi bilan boradigan kimyoviy reaksiyalar
Qaytarilish	Atom, molekula yoki ionning elektronlarni biriktirib olish jarayoni.
Qaytaruvchi	Elektronlarni beradigan atom, molekula yoki ionlar
Elektr toki	Zaryadlangan zarrachalarning tartibli harakati.
Galvanik element	Elektr energiyasini kimyoviy energiyaga, yoki kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantiradigan qurilma
Katod	Elektroliyzorning manfiy qutbi.
Anod	Elektroliyzorning musbat qutbi
Elektroliz	Elektrolit eritmasi yoki suyuqlanmasidan o'zgarmas tok o'tganda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi.
Elektrod	Elektrolitga botirilgan metall yoki yarim o'tkazgich.
Elektron potensial	Qo'sh elektr qavatda paydo bo'ladigan musbat va manfiy zaryadlar potensiallar farqi.
Korroziya	Metallarning yemirilishi.
Standart elektrod	Potensiali tashqi muhitga va boshqa ta'sirlar natijasida o'zgarmaydigan elektrod (kalomel elektrod).

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Karimov I.A. "O'zbekiston XXI asr bo'sag'asida: xavfsizlikka tahdid, barqarorlik shartlari va kafolatlari"– T: O'zbekiston. 1997.

2. Karimov I.A. "O'zbekistonning siyosiy-ijtimoiy va iqtisodiy istiqbolining asosiy tamoyillari"– T: O'zbekiston. 1997.

3. Karimov I.A. "Yuksak malakali mutaxassislar taraqqiyot omili".– T: O'zbekiston. 1995.

4. Karimov I.A. "Barkamol avlod O'zbekiston taraqqiyotining poydevori"– T: O'zbekiston. 1997.

5. Nazarov Sh. "Fizik va kolloid kimyo"–T: Mehnat. 1998.

6. Болдиров А.И. "Физическая и коллоидная химия".–М: Химия. 1983.

7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. "Физическая химия".–М: "Высшая школа". 1988.

8. Rustamov H.R. "Fizikaviy kimyo'– T.: "O'zbekiston". 2000.

9. Nazarov Sh. "Fizik va kolloid ximiya" –T. "Mehnat" 1998.

10. Семиохин И.А. "Физическая химия" –М.: МГУ. 2001

11. Abdusamatov A., Raximov A. "Fizik va kolloid kimyo" –T.: .1992

12. Olimxo'jayeva N.T., Akbarxo'jayeva X.N. "Bioanorganik va fizkolloid kimyo"–T.:O'zbekiston -2007.

13. Karimova D.A. "Fizikaviy va kolloid kimyo" fanidan o'quv-uslubiy majmua Navoiy-2009.

14. Izbosarov B.F., Kamolov I.R. "Molekulyar fizika va termodinamika asoslari". "Yurist-media markazi".–T: 2008.

MUNDAREJA

SO'Z BOSHI.....3

KIRISH. FIZIKAVIY KIMYO FANINING PREDMETI. MAQSADI VA VAZIFALARI.....5

I BOB. TERMODINAMIKA ASOSLARI. GAZ HOLATI TENGLAMALARI. IDEAL GAZ TUSHUNCHASI VA UNING AHAMIYATI

I.1. Moddaning gaz holati.....14
I.2. Gazlar aralashmasi.....21
I.3. Moddaning qattiq holati.....21
I.4. Moddaning suyuq holati.....26
I.5. Sirt tarangligi va uni aniqlash usullari.....27
I.6. Suyuqliklarning qovushqoqligi.....29
I.7. Suyuqliklarning bug'lanishi va qaynashi.....31
I.8. Suv molekulasining tuzilishi.....33

II BOB. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMODINAMIK SISTEMA

II.1. Sistemaning Ichki energiyasi va issiqlik saqlami. Entalpya.....37
II.2. Termodinamikaning I qonuni.....40
II.3. Termokimyo va Gess qonuni.....42

III BOB. TERMODINAMIK JARAYONLAR

III.1. Erkin va bog'langan energiya.....51
III.2. Termodinamikaning II qonuni.....52
III.3. Karno sikli.....54
III.4. Ikkinchi bosh qonunning asosiy tenglamasi.....59
III.5. Jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat shartlari.....61
III.6. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.....64

IV BOB. GIBBS VA GELMGOLS ENERGIYASI

IV .I. Termodinamik entimollik va entropiya.....79

V. BOB. FAZALAR QOIDASI VA FIZIK-KIMYOVIY TAHLIL

V.1. Fazalar qoidasi....92
V.2. Suyuqliklarning tuzilishi va fazolardagi muvozanat....94
V.3.Suyuqlik va bug' muvozanati:....121
V.4.Erish va qotish. Fizikaviy kimyoviy tahlil....123

VI. BOB. ERITMALAR

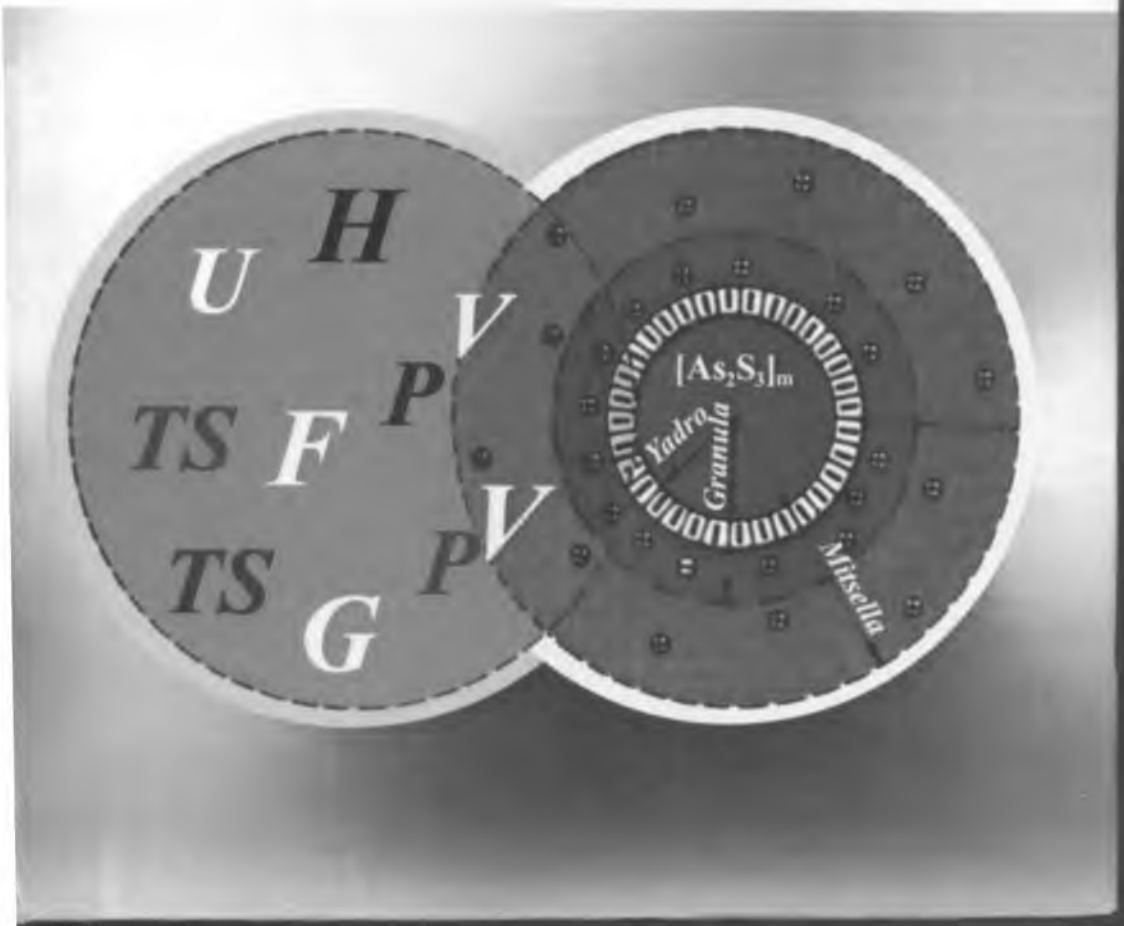
VI.1.Suyultirilgan eritmalar....132
VI.2. Raul qonuni va tatbig'i....134
VI.3. Dispers sistemalar. Kolloid eritmalar....140
VI.4. Smotik bosim....142
VI.5. Eritmalarning muzlash va qaynash haroratlari....145
VI.6.Elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasi....148
VI.7.Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi....149
VI.8.Elektroliz. Faradey qonunlari....150
VI.9. Ionlarning harakatlanish tezligi va uni aniqlash usuli....151
VI.10. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi....153
VI.11. Ionlarning harakatlanish qonuni....155
VI.12. Suvning elektrolitik dissotsiyalanishi....159
VI.13. Konduktometriya....162
VI.14. Absorbsiya....164
VI.15.Adsorbsiya....167

VII. BOB. KIMYOVIY KINETIKA VA KATALIZ

VII.1. Gomogen reaksiyalar. Reaksiya tezligi....171
VII.2. Geterogen reaksiyalar kinetikasi....173
VII.3. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik sinflanisi....175
VII.4.Zanjir reaksiyalari....180
VII.5.Kimyoviy reaksiya tezligi konstantasining harortga bog'liqligi..182
VII.6.Faollanish energiyasi katalizi....183
VII.7.Kataliz....184
ILOVALAR....195
TEST SAVOLLARI....216
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR....237

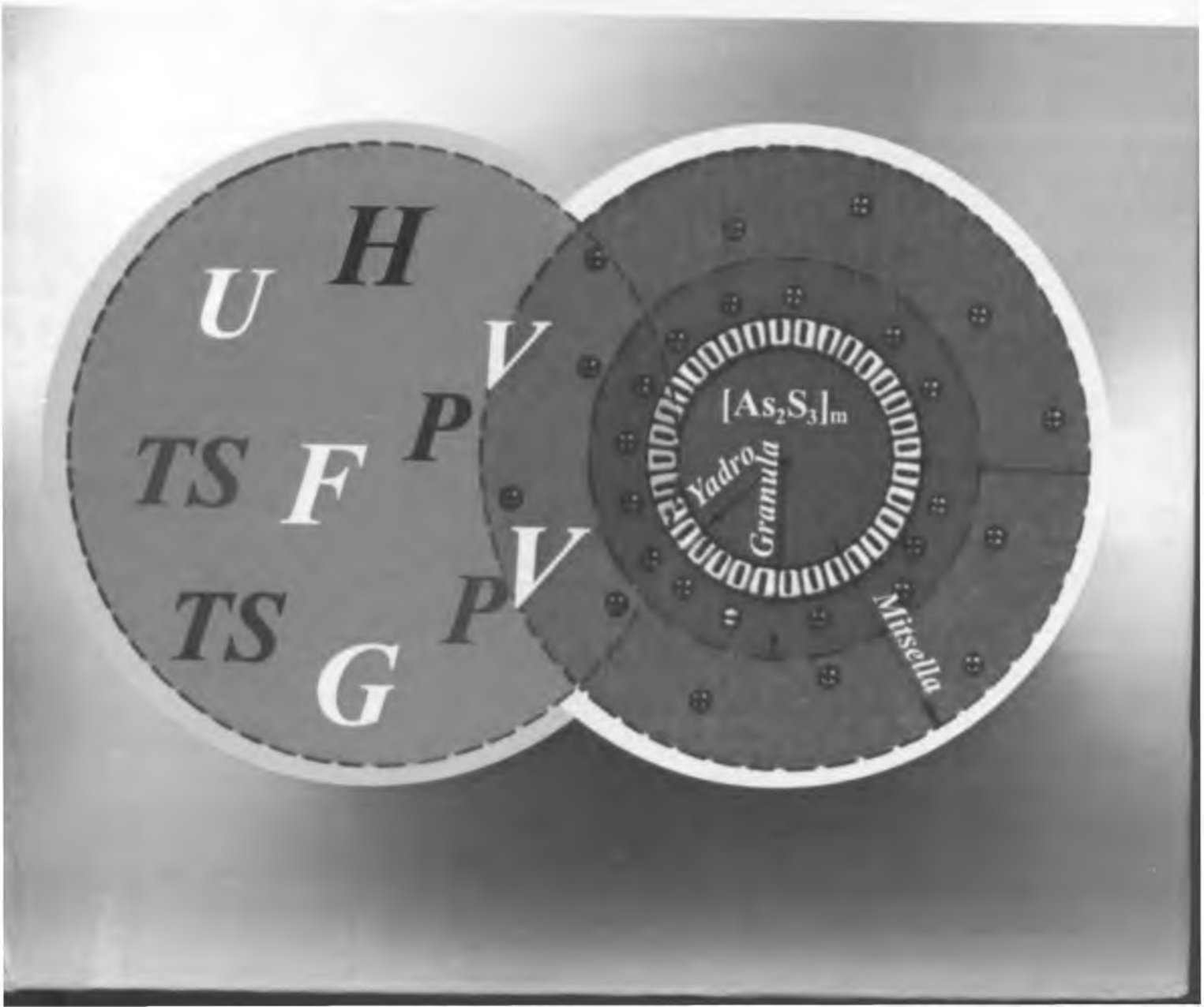
SH.P. NURULLAYEV

FIZIKAVIY KIMYO



SH.P. NURULLAYEV

FIZIKAVIY KIMYO



549
Sv-87

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

Sh.P. NURULLAYEV

FIZIKAVIY KIMYO

(to‘ldirilgan va qayta ishlangan nashri)

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligining muvofiqlashtiruvchi kengashi tomonidan darslik sifatida tavsiya etilgan

549
Sh-87

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

Sh.P. NURULLAYEV

FIZIKAVIY KIMYO

(to'ldirilgan va qayta ishlangan nashri)

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining muvofiqlashtiruvchi kengashi tomonidan darslik sifatida tavsiya etilgan

132

TOSHKENT
«IQTISOD–MOLIYA»
2014

BUXORO MUHANDIS.
TEXNOLOGIYA INSTITUTI
ARM
REESTR № 7686

UO'K: 544(075)
KBK: 24.5
N-87

Taqrizchilar:
X.T.Sharipov – kimyo fanlari doktori, professor,
H.I.Akbarov – kimyo fanlari doktori, professor

Nurullayev Sh.P.
Fizikaviy kimyo. Darslik / Sh.P. Nurullayev. O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. Toshkent Kimyo texnologiyalari instituti «IQTISOD-MOLIYA», – T.: 2014, -496 bet.

Ushbu darslik kimyo-texnologiya, neft va gazni qayta ishlash, qurilish materiallari hamda oziq-ovqat mahsulotlari ishlab chiqarish texnologiyasi ta'lim yo'nalishlarida tahsil olayotgan talabalar uchun mo'ljallangan, shuningdek, universitetlarning kimyo va pedagogika, tibbiyot institutlaridagi boshqa turdosh yo'nalishlar bo'yicha mutaxassislar tayyorlovchi oliy ta'lim muassasalari talabalariga ham foydalanish uchun tavsiya qilinadi.

Darslikda texnologik jarayonlarni ishlab chiqish va o'tkazilishida har bir mutaxassisni bilishi zarur bo'lgan fizikaviy kimyoning asosiy bo'limlari – molekulalarning tuzilishi, termodinamika va termokimyo qonunlari, qaytar jarayonlarda boradigan reaksiyalarga (ayniqsa, *unumliligiga)* ta'sir etuvchi omillar va uning unumini oshirish choralari, agregat *(fazalar)* holatlarining o'zgarishi bilan sodir bo'ladigan jarayonlarda moddalarning taqsimlanishi, eritmaning (elektrolit eritmalarning va aralashmalarning) xossalari va ularning elektr o'tkazuvchanligi, galvanik elementlarda kimyoviy energiyaning elektr energiyaga aylanishi, elektroliz jarayonida elektrodlarda moddalarning ajralishi, kimyoviy reaksiyalar tezligiga ta'sir etuvchi omillar va reaksiya tezligini oshirish choralari hamda katalizatorlar ishtirokida boruvchi reaksiyalarning mexanizmini o'rganish qonuniyatlari bayon etilgan.

Darslik O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2012-yil 14-martdagi 107-sonli buyrug'i bilan tasdiqlangan «Fizikaviy kimyo» fanining Namunaviy o'quv dasturiga binoan tayyorlandi.

UO'K: 544(075)
KBK: 24.5

ISBN 978-9943-13-501-7

© «IQTISOD-MOLIYA», 2014
© Sh. Nurullayev, 2014

Fizik-kimyoviy kattaliklarning belgilanishi

A	bajarilgan ish
a	aktivlik
C_v, S_r	issiqlik sig'imi
S	erkinlik darajasi soni
s	konsentratsiya
E	elektr yurituvchi kuch (EYuK)
E_{ebl}	ebulioskopik konstanta
e	elektron zaryadi
F	– Faradey soni (F=96500 kulon)
	– Gelmgols energiyasi
f	uchuvchanlik (fugitivlik)
G	Gibbs energiyasi
H	Entalpiya
h	Plank doimiysi ($h=6,6252\cdot10^{-34}$ J·s)
I	ion kuchi
i	izotonik koeffitsiyent
K	muvozanat konstantasi
K_{kr}	krioskopik konstanta
k	– tezlik konstantasi;
	– Boltsman doimiysi ($k_b=13,803\cdot10^{-22}$ J/grad.)
M	moddaning molekulyar massasi
m	– molyal konsentratsiya;
	– biror moddaning massasi
N	mol qism (molyar hissa)
N_A	Avagadro soni ($N_A=6,0229\cdot10^{23}$ mol^{-1})
n	– reaksiya tartibi soni;
	– mollar soni
P	bosim, 1 atm.=$1,013\cdot10^5$ Pa (n/m^2)
Q	Issiqlik
R	universal gaz doimiysi
R_M	molyar (mol) refraksiya
R_C	elektr tokini oqib o'tishiga ko'rsatilgan qarshilik
S	Eptropiya
T	absolyut harorat, K (T=273,15+t °C)

t	harorat, °C
T	harorat; F – Farangeyt n°F=(5/9) (n-32) °C n°F=[(5/9) (n-32)+273,15]K
U	ichki energiya
V	hajm (normal sharoitda, ya'ni 273 K va $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa, V=22,415 l.)
α	dissotsatsiyalanish darajasi
K_D	dissotsatsiyalanish konstantasi
a	termodinamik aktivlik
γ	aktivlik koeffitsiyenti,
ε	dielektrik o'tkazuvchanlik
λ	kuzatilgan elektr o'tkazuvchanlik
λ_s	solishtirma elektr o'tkazuvchanlik
λ_{ekv}	ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik
$\lambda^+ \lambda^-$	ionlarning harakatchanligi
μ	kimyoviy potensial

Muhtaram ustozimiz akademik Husnitdin Rustamovning yorqin xotirasiga bag'ishlanadi

SO'ZBOSHI

Mustaqil Respublikamizning kimyo, oziq-ovqat, neft va gazni qayta ishlash, qurilish materiallari hamda iqtisodiyotimizning rivojlanishini barqarorlashtiruvchi boshqa turdosh sanoat ishlab chiqarishlari hozirgi zamon talablaridan kelib chiqqan holda uzluksiz takomillashib bormoqda Bu esa o'z navbatida ilm-fanni rivojlantirishni, nazariy va amaliy bilimlarni chuqurlashtirishni, olingan bilimlarni amaliyotda sinab ko'rishni talab qiladi

O'zbekiston Respublikasi Prezidenti I A Karimovning «*Oliy ta'lim muassasalarining moddiy-texnik bazasini mustahkamlash va yuqori malakali mutaxassislar tayyorlash sifatini tubdan yaxshilash chora-tadbirlari to'g'risida*»gi qarori mazkur dolzarb vazifalarni bajarishda muhim ahamiyat kasb etadi. Kadrlar yetishtirish muammosini hal qilishda barcha ta'lim o'quv yurtlarini sifatli va mukammal tayyorlangan o'quv adabiyotlari bilan yetarli darajada ta'minlash zaruriyatlari mavjud bo'ladi.

Texnologik jarayonlarni har tomonlama chuqur va atroflicha kompleks o'rganish, tahlil qilish, ularda sodir bo'luvchi kimyoviy reaksiyalarni boshqarish va jarayonlarning optimal borish shart-sharoitlarini belgilash fizikaviy kimyo fanining nazariy qonun hamda qonuniyatlariga asoslanadi. Turli fizik-kimyoviy va kimyoviy jarayonlarning borishi qonuniyatlarini o'rganish bilan bir qatorda, bu fan reaksiyalarni miqdoriy jihatdan ifodalash yo'nalishlarini o'rgatadi. Fizikaviy kimyoning nazariy usullari jarayonlarni tekshirish hamda tahlil qilishda qo'llaniladigan fizik va kimyoviy tajriba uslublari, jumladan, infraqizil spektrlar (IQS), rentgenografiya, optik, masspektroskopiya, dipol momentlarini o'lchash, termik tahlil, radiospektroskopiya, yadro magnit rezonansi (YaMR)ni qo'llagan holda moddalarning umumiy tuzilishini chuqur o'rganishga yordam beradi.

Fizikaviy kimyo fanining asosiy qonunlarini yetarli darajada

o'zlashtirish uchun darslikda fizik-kimyoviy kattalik, tushunchalar va atamalarning qisqacha izohli lug'ati berilgan.

Muallif mazkur darslikni tayyorlashda o'zining foydali maslahatlarini bergan kimyo fanlari doktorlari, professorlar N.P. Ismoilov, marhum R. Tillayev, H.Akbarov, dotsentlar A. Sidiqov, X. Talipova, E. Rustamova va boshqalarga o'zining samimiy minnatdorchiligini izhor etadi.

Darslik kamchiliklardan xoli bo'lmasligi mumkin, albatta. Shu sababli kitobning yutuq va kamchiliklari haqidagi fikr va mulohazalaringizni nashriyot manzilgohiga yuborishingizni so'raymiz.

«FIZIKAVIY KIMYO» FANI HAQIDA

Kimyoviy reaksiyalar bilan boradigan jarayonlar favqulodda juda xilma-xil kechadi va ularning hammasi ma'lum bir umumiy qonuniyatlarga bo'ysunadi. Bu qonuniyatlarni **fizik-kimyo fani** o'rganadi.

Kimyoviy hodisalar fizikaviy jarayonlar bilan birga borishi kuzatiladi. *Masalan: issiqlik ajralib chiqishi yoki yutilishi bilan boradigan kimyoviy reaksiyalar, ionlarning harakatlanishi tufayli elektr tokining hosil bo'lishi* va boshqalar.

Boshqa tarafdan qaralsa, fizikaviy jarayonlar kimyoviy hodisalarga sabab bo'ladi. *Masalan: haroratning oshirilishi kimyoviy reaksiyalarning tez ketishiga; eritmadan elektr tokini o'tishi elektrolizga, ya'ni oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining sodir bo'lishiga olib keladi.* Ko'pgina reaksiyalar ultratovush yoki turli xildagi nur tasiridagina amalga oshadi.

Fizik-kimyo kimyoviy jarayonlar va fizikaviy hodisalar orasidagi bog'lanishni o'rganadi, moddalarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi bilan ularning xossalari o'rtasidagi qonuniyatlarni o'rnatadi. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi, borish mexanizmi, ketish-ketmasligi, muvozanat sodir bo'lish shartlarini hamda energiya almashinuvi *(issiqlik effektlarini o'zgarishi)* natijasida olingan natijalarni ko'pincha matematik usulda ifodalaydi.

Ma'lumki, moddiy olamning harakat qonunlarini, jumladan, kimyoviy jarayonlarni, asosan, ikki usul bilan ***kuzatish-tajriba va fikrlash*** yo'li bilan o'rganish mumkin. Kuzatish-tajriba usuli asosiy usul bo'lsa ham uning vositasida turli kimyoviy jarayonlardagi umumiylikni, farqni va umumlashgan qonuniyatlarni bilib bo'lmaydi.

XVIII asrning o'rtalarida buyuk rus olimi M.V. Lomonosov tabiat sirlarini, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarni o'rganishda kuzatish-tajriba usuli bilan bir qatorda, fikrlash usulini ham qo'llashni tavsiya etdi va yuqorida bayon etilgan vazifalarni hal etuvchi **«Nazariy kimyo»** fanining yaratilishi kerakligini, ya'ni kimyoviy jarayonlarni o'rganishda fizika qonunlari va usullariga asoslanish

lozimligini maslahat berdi va bu yangi fanni **«Fizikaviy kimyo»** nomi bilan atadi.

1752-yilda M.V. Lomonosov Peterburg Fanlar akademiyasi talabalariga fizik-kimyodan kurs o'qidi. Darslarda fanning mavzulari bo'yicha tajribalar ko'rsatish, amaliy laboratoriya ishlarini olib borish yo'lga qo'yildi.

1752–53-yillarda birinchi darslik yozdi. Uni ***«Chin fizik-kimyoga kirish»*** deb atadi. Bu darslikda fizika va matematikani kimyogar uchun, kimyoni tibbiyot uchun ahamiyatini tushuntirdi. U kimyoni tibbiyotga bog'liqligini *«Kimyoni bilolmagan medik u to'liq medik bo'lolmaydi»*, deb ta'riflasa, kimyoni fizikaga bog'liqligini *«Fizikani bilmagan kimyogar, har narsani timirskilab topuvchi odamga o'xshaydi va bu fanlar shunday yaratilganki, ular bir-birisiz hech qachon mukammal bo'la olmaydi»*, – deydi.

Bu davrda kimyoviy hodisalarni tushuntirishda oddiy fizikaviy usullar qo'llana boshlandi. *Massaning saqlanish qonuni, karrali nisbatlar qonunlari* (Lomonosov, Lavuaze, Dalton) ta'riflandi. *Gazlar adsorbsiyasi* (Sheele), ***eritmada erigan modda adsorbsiyasi*** (Lovits), ***elektrokimyo*** sohasidagi birinchi izlanishlar (Volta, Faradey) olib borildi.

XIX asr o'rtalariga kelib, fizik-kimyoning bir qancha yo'nalishlariga asos solindi. 1836-yilda peterburglik akademik **G.I. Gess** issiqlikning doimiyligi to'g'risidagi qonunini yaratdi. Termodinamika qonunlari ta'riflandi (Karno, Tomson va boshqalar), 1837-yilda amerikalik olim **D.Gibbs** tomonidan kimyoviy va fazalararo muvozanat qonuniyatlari o'rganildi.

1884-yilda gollandiyalik olim **Ya. Vant-Goff** va shvetsiyalik olimi **S. Arreniuslarning** eritmalar to'g'risidagi nazariyalari yaratildi. Shu bilan bir qatorda, kimyoviy kinetikaning klassik nazariyasiga asos solindi. Nemis olimi F. Kolraush va Nernstlarning ishlari elektrokimyoning yadrosini tashkil qildi.

Fizikaviy kimyo fanini alohida fundamental fan bo'lib ajralib chiqish davri qariyb 100 yil davom etdi, ya'ni:

– 1864-yilda Xarkov universitetida N.N. Beketov fizik-kimyo bo'limini tashkil etdi, 1865-yildan boshlab esa «Fizikaviy kimyo» kursidan ma'ruzalar o'qidi.

– fandan birinchi haqiqiy darslik 1876-yili Rossiyada N N. Lyubavin tomonidan yozildi.

– 1887-yildan boshlab Leypsig universitetida V. Ostvald fizik-kimyo kafedrasini tashkil etdi va birinchi ilmiy «Fizik-kimyo» jurnalini chiqara boshladi

Bu vaqt fizikaviy kimyoning haqiqiy fan sifatida vujudga kelish davri bo'ldi. Shu tariqa mazkur fan rivojlanib borib, hozirgi kunda fizikaviy kimyo fani yer yuzining barcha o'quv maskanlarida fan sifatida alohida o'qitilib kelinmoqda.

O'zbekistonda fizik-kimyoviy jarayonlarni o'rganish **Beruniy, Ibn-Sino, Amir Temur, Ulug'bek** davrlarida taraqqiy etgan, deyish mumkin.

Xorazmlik **Abu Rayhon Muhammad ibn Ahmad al-Beruniy** (973–1048-yy.) «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), minerallar, metallarning 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** (980–1037-yy.) birinchi bo'lib distillangan suv oldi; siydik (peshob)ni rangi, hidi, tiniqligi bo'yicha tahlil qildi, 1200 ta mineral dorilar ustida ishladi. U tabiatda mutlaqlik 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 qo'lladi (taklif etdi). Turli xil gilmoyalarning xossalarini o'rganib, ularni insondagi yoqimsiz hidlarni yo'qotishda (ya'ni adsorbsiyada) qo'lladi. Ularni qizdirib sirka kis-

lota bilan ishlov berib, faollash mumkinligini ko'rsatdi. Gilmoyalarni dorishunoslikda qo'llashda ularning dispersligigi, g'ovakligiga katta e'tibor berdi.

1927-yil O'zbekiston Milliy universiteti (o'shanda O'rta Osiyo Davlat universiteti)da birinchi bo'lib fizik-kimyo kafedrasi 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.Kolosovskiy, A.Usanovich, A.Murtazayev, V.Udovenko, E.Pozner, B.Zaprometov, X.Usmanov, X.Rustamov, K.Axmedov, R.Tillayev, E.Oripov, S.Xamrayev, A. Yo'lchiboyev, A.Sultanov, X.Raximov, A.Abdusamatov, A.Agzamxo'jayev, S.Mo'minov, G'. Raxmatqoriyev, H.Sharipov, S.Aminov, H.Akbarov va boshqalar muhim hissa qo'shdilar.

Shunday qilib, fizikaviy kimyo murakkab moddalarda sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarning sababini fizika qonunlari va tajribalari asosida tushuntiruvchi fandir. U kimyoviy jarayonlarning umumlashgan qonunlari va ular orasidagi bog'lanishlarni aniqlaydi.

Fizikaviy kimyo fani bu vazifalarni yechishda, asosan **quyidagi uch usuldan:**

- **termodinamika,**
- **molekulyar-kinetik nazariya va**
- **kvant mexanika usulidan** foydalanadi.

Termodinamika usuli – termodinamikaning uch qonuniga asoslangan bo'lib, unda uzoq vaqt davomida to'plangan tajriba va kuzatish natijalari umumlashtirilgan. Bu usulda termodinamika qonunlaridan foydalanib, aniq natijalar olinadi. Termodinamika usulida sistemadagi moddalar molekulalarining tuzilishini bilish shart emas, ya'ni bu usul vositasida *jarayonning mohiyati oydinlashmaydi* **(termodinamika usulining kamchiligi).** Bu usulning yana bir xususiyati shundaki, unda sistemaning umumiy xossalari (masalan, harorat, hajm, bosim va hokazolar) bilan ish ko'riladi.

Molekulyar-kinetik – yoki statistik usulda sistemani tashkil etuvchilarning *(atomlar va molekulalar harakati)* xossalari tekshirilib va jamlanadi. Bu usuldan foydalanish uchun asosan sistemaning tuzilishini bilish kerak. Biroq bu usulda ko'pincha taxmin

qilishga va soddalashtirishga yo'l qo'yiladi, bu esa natijalarning bir oz noaniq chiqishiga sabab bo'ladi. Bu usulda *jarayonning mohiyati oydinlashadi.* Termodinamika va molekulyar-kinetik usullar bir-birini to'ldiruvchi usullardir.

Kvant mexanika usuli, asosan, moddalarning tuzilishini o'rganishda qo'llaniladi.

Fizikaviy kimyo «sof» nazariy fan va unda faqat yuqorida qayd etilgan «sof» nazariy usullardan foydalaniladi, deyish noto'g'ridir, chunki fizikaviy kimyo fani kimyo fanining boshqa bo'limlari kabi tajribalarning natijalariga tayanadi.

Fizikaviy kimyo aniq fan bo'lib, nazariy qarashlarning eksperimental usullari, fizikaning mantiq va matematik qonun va qonuniyatlaridan keng foydalanadi. Bu esa jarayonlarning qanday borishini va sodir bo'ladigan o'zgarishlarni oldindan aytib berish imkoniyatini yaratadi.

FIZIKAVIY KIMYO FANINING TEKSHIRISH OBYEKTLARI

Ma'lumki, kimyo fanining «anorganik kimyo» bo'limi noorganik moddalarning, «organik kimyo» bo'limi esa organik moddalarning olinishi yo'llari va xossalarini, «analitik kimyo» eritmalarning sifati va miqdoriy tarkibini tekshiradi. **Fizikaviy kimyo** esa kimyoviy jarayonlardagi o'zgarishlarni har tomonlama taqqoslab, kimyoviy jarayon va u bilan boradigan yondosh fizikaviy jarayonlarni kompleks ravishda tekshiradi va tahlil qiladi. Kimyoviy jarayonlarda qanday moddalar *(anorganik yoki organik)* ishtirok qilishidan qat'iy nazar fizikaviy kimyo qonunlari o'z kuchini saqlaydi.

Fizikaviy kimyo fani asosan kimyoviy jarayonlarning quyidagi muhim muammolarini o'rganadi:

1. Kimyoviy jarayonning yo'nalishini, ya'ni ma'lum moddalar o'rtasida kimyoviy reaksiyalarning sodir bo'lishi yoki bo'lmasligini aniqlaydi. Reaksiyalar qanday sharoitlarda amalga oshadi, jumladan, reaksiya chap tomondan o'ngga, ya'ni mahsulotlar hosil bo'lish tomonigami, yoki aksincha, o'ngdan chapgami? Masalan:

a) reaksiya bir vaqtning o'zida ikki tomonga qaytar ravishda sodir bo'ladimi?

b) agar reaksiya qaytar bo'lsa, unumi qanchaga teng va reaksiya unumining miqdori past bo'lsa, uni oshirishning yo'llarini belgilaydi. Fizikaviy kimyoning katta yutug'i bo'lgan nazariy hisoblash usullarini qo'llash bilan bu masalalarni tajribalar o'tkazmasdan amalga oshirishni o'rgatadi.

2. Reaksiyalar natijasida fazalar (agregat holatlar) soni o'zgaradi yoki yangi fazalar *(cho'kma, gaz, suyuq holatda)* hosil bo'ladi. Fizikaviy kimyo jarayonda ishtirok etayotgan moddalarni shu fazalar bo'yicha taqsimlanishini, o'zgarishini va boshqa holatlarini o'rganadi.

3. Kimyoviy jarayon natijasida issiqlik ajraladi, elektr energiyasi vujudga keladi, nurlanish, portlashlar sodir bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya boshqa energiyalar turiga aylanadi va aksincha turli energiyalar kimyoviy energiyaga aylanishi, kimyoviy jarayonlar bilan birgalikda fizikaviy o'zgarishlar *(energiya fizika obyekti bo'lib hisoblanadi)* yonma-yon sodir bo'lishi mumkin.

Fizik-kimyoviy jarayonlarning bu ikki xil tomonini e'tiborga olib, ularni o'zaro bog'lagan holda olib borilishini tushuntirib beradi.

4. Har qanday jarayon ma'lum tezliklarda boradi. Kimyoviy jarayonlarning tezligiga turli omillarning *(parametrlar)* tasirini o'rganish va natijada reaksiyaning yo'nalishini tezlatish hamda kerak bo'lmagan oraliq reaksiyalar tezligini kamaytirish usullarini o'rgatadi.

5. Reaksiyaning borish mexanizmini, ya'ni qanday yo'llar bilan sodir bo'lishini aniqlab beradi. Ba'zan reaksiya mahsuloti olingan dastlabki moddalarning bevosita ta'siri natijasida to'g'ridan to'g'ri hosil bo'ladi. Ayrim hollarda kimyoviy jarayon bosqichma-bosqich oraliq moddalar hosil bo'lish bilan boradi. Masalan, $H_2+Cl_2=2HCl$; $H_2+0{,}5O_2=H_2O$. Oraliq moddalar hosil bo'lishi sababli bu reaksiyalar ancha murakkab tarzda sodir bo'ladi.

6. Moddalarning kimyoviy reaksiyalarga kirishish qobiliyati va boshqa holatlari ularning tuzilishiga bog'liq ravishda ro'y berishi va bunda sodir bo'ladigan qator hodisalarni tushuntirib, izohlab beradi.

Fizikaviy kimyo fani kimyoviy jarayonlarni har taraflama atroflicha *(kompleks ravishda)* o'rganish, kimyoviy jarayonlarni ongli

ravishda idora qilish, ya'ni jarayonlarni olib borishda optimal sharoitni belgilashga imkoniyatlar yaratadi.

Shunday qilib, fizikaviy kimyo fanining bergan ma'lumotlari, qonun va qonuniyatlari kimyo, neft-gaz, qurilish materiallari, oziq-ovqat va shu kabi turdosh sanoat texnologiyalarini yanada rivojlantirishda muhim amaliy ahamiyatga ham ega.

Fizikaviy kimyo xalq xo'jaligining taraqqiy etishi va o'sishini ta'minlovchi talablarga bevosita to'liq javob berganligidan XX asrda bu fan juda katta odimlar bilan rivojlanib takomillashtirildi.

I bob. KIMYOVIY TERMODINAMIKA. TERMODINAMIKA QONUNLARI

Termodinamikaning asosiy tushunchalari

Termodinamika kimyoviy jarayonlarni o'rganishdagi asosiy usullardan biri bo'lganligi uchun umumiy termodinamikaning qonunlarini, unda qabul qilingan ba'zi bir tushuncha va atamalarni qisqacha eslatib o'tamiz. Umumiy termodinamika uch bo'limdan iborat bo'lib, bu bo'limlar turlicha ataladi. Jumladan, har bir bo'limning qonuni *(yoki postulati)*ni boshqa bo'limning qonun va postulatlaridan keltirib chiqarish mumkin emas.

Termodinamikaning I va II qonunlari *(klassik termodinamika)* mantiqiy nazariya asosida emas, balki insoniyatning ko'p asrlar davomidagi kuzatishlari va tajribalari asosida yaratilgan.

Birinchi qonun **1842**-yilda **R. Meyer,** ikkinchi qonun *(birinchisidan avval)* **1824**-yilda **S. Karno** va uchinchi qonun **1912**-yilda **Nernst** tomonidan kashf etilgan va ta'riflangan.

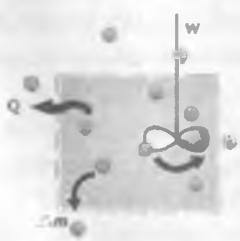
Endi umumiy termodinamikaning ba'zi tushuncha va atamalarini eslatib o'tamiz.

Termodinamikada o'rganiladigan obyekt *sistema* deyiladi.

Sistema – termodinamik jihatdan o'rganish uchun tashqi muhitdan ajratib olingan, doimo bir-biri bilan o'zaro munosabatda (ta'sirlanib turuvchi) bo'lgan jism (modda) yoki jismlar guruhidir.

Tashqi muhit – sistema bilan to'g'ridan to'g'ri yoki juz'iy aloqada bo'lgan hamma narsa. Termodinamik sistemaning bir holatdan boshqa holatga o'tishi – ***jarayon*** deyiladi.

Tashqi muhit bilan ta'sirlashishiga qarab sistemalar ochiq, yopiq, izolirlangan sistemalarga bo'linadi.

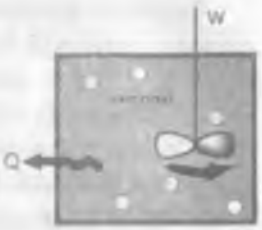


Ochiq sistema – tashqi muhit bilan ham modda, ham energiya almashadi.

masalan: *ochiq kolbadagi eritma; sanoat miqyosida qo'llaniladigan nasos, issiqlik almashtirgich, yig'gich (bunker), aralashtirgich, filtrlar ham ochiq sistemaga misol bo'ladi.*

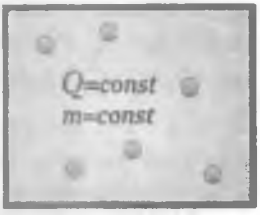
Yopiq sistema – tashqi muhit bilan modda almashmaydi, energiya almashadi.

masalan: *usti yopiq kolbadagi eritma; bosim ostida ishlovchi vakuum – qurilma, uskuna va boshqa massa almashishi sodir bo'lmaydigan qurilmalar.*



Izolirlangan sistema *(xolis, ajratilgan)* – tashqi muhit bilan modda ham, energiya ham almashmaydi. Demak, turg'un energiya va hajmga ega bo'lgan sistema tushuniladi. Izolirlangan sistemalar amalda juda kam tarqalgan. Ularga *kosmik kema kabinasini* va *suv osti kemalarining xonalarini* misol sifatida keltirish mumkin.

masalan: *termostatda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiya. Amalda bunday sistema bo'lmaydi.*



Sistemalar **gomogen** va **geterogen** bo'ladi.

Gomogen sistema bitta fazadan, geterogen sistema bir necha fazadan iborat bo'ladi.

Faza – geterogen sistemaning chegara sirt bilan ajralgan va hamma nuqtalarida bir xil fizikaviy xossaga ega qismi.

Sistemaning holati, deganda uning barcha fizik va kimyoviy xossalari va termodinamik parametrlari yig'indisi tushuniladi. Sistemaning termodinamik holati *termodinamik parametrlarning qiymati* bilan ifodalanadi.

Sistemaning holatini xarakterlash uchun ko'pincha ***P***, ***t***, ***V*** va modda konsentratsiyasidan foydalaniladi. Termodinamik parametrlarning birortasining o'zgarishi bilan boradigan jarayonga – ***termodinamik jarayon*** deyiladi. Kimyoviy reaksiyani borishi ham termodinamik jarayondir, chunki unda moddalar holatining o'zgarishi kuzatiladi.

Termodinamik parametrlar *intensiv* va *ekstensiv* parametrlarga bo'linadi.

Intensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog'liq bo'lmasdan, sistemalar kontaktda bo'lganda tenglashadigan parametrlar *(t, P, d, C,* μ) – ular sistemaning asosiy holat parametrlari hisoblanib, sistemaning sifat xarakteristikalarini birlashtiradi.

Ekstensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog'liq bo'lgan parametrlar *(m, V,* $C_{mg'}$*, U, H, S,* ΔG*,* $\Delta G'$*)* – sistemaning holat funksiyalari hisoblanadi.

> Sistemaning ekstensiv xossalari, sistema qismlarining ekstensiv xossalari yig'indisiga teng (additivlik xossaga ega).
>
> Intensiv xossalari faqat sistemaning tabiatiga bog'liq bo'lib, additivlik xususiyatiga ega emas.

Termodinamik parametrlar tashqi va ichki parametrlarga bo'linadi. Odatda, *P* (bosim) va *T* (harorat) sistemaga nisbatan tashqi parametrlar bo'lib hisoblanadi.

Ichki energiya

Kimyoviy energiya biror jarayonning borishi natajasida energiyaning boshqa xillariga aylanishi mumkin. Kimyoviy energiyaning boshqa xildagi energiyalarga aylangan miqdori ichki energiyaning o'zgarishiga teng bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya ichki energiyaning miqdori bilan o'lchanadi.

Modda va sistemaning ko'p xossalari ularning ichki energiyasiga bog'liq.

Ichki energiya *(U)* – sistemaning umumiy energiya zaxirasini xarakterlaydi. Unga energiyaning barcha turlari – *zarrachalarning ilgarilanma va aylanma harakat energiyalari, o'zaro tortilish va itarilish energiyalari, ilgarilanma va aylanma harakat, atomlarning tebranish energiyasi, ichki molyar, elektronlarning qo'zg'alish energiyalari, yadro ichidagi energiyalar, nurlanish energiyalari kiradi.* **Ichki energiya miqdori modda tabiatiga, uning massasiga va *P, V, T* kabi termodinamik parametrlariga bog'liq.**

U holat funksiyasi bo'lib, uning *mutlaq qiymatini* o'lchab bo'l-

maydi, faqat sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi o'zgarishi $U_2-U_1=\Delta U$ o'lchanadi va u doimo musbat qiymatga tengdir.

Odatda, 1 *mol* modda uchun hisoblanadi va molyar ichki energiya deyiladi, *J/mol* larda o'lchanadi.

Ichki energiya harorat funksiyasidir. Harorat qancha yuqori bo'lsa, ichki energiya ham shuncha ortadi $\Delta U>0$, agar ichki energiya kamaysa, $\Delta U<0$ bo'ladi. Ichki energiya hatto absolyut «0» da ham nolga teng bo'lmaydi, ya'ni molekulalar harakati to'xtamaydi. Shuning uchun ham ichki energiyaning mutlaq qiymatini aniqlab bo'lmaydi. *Sistemaning to'liq energiyasini aniqlash uchun uni barcha energiyalardan xolis qilish lozim. Bu mumkin emas.*

Ma'lum jarayonda, qiymatning o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, jarayonning borgan yo'liga *(jarayonning borish sharoitiga)* bog'liq bo'lmagan fizik va kimyoviy kattaliklarga – ***to'liq funksiyalar*** deyiladi.

Qiymatning o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatidan tashqari, jarayonning borgan yo'liga bog'liq bo'lgan fizik-kimyoviy kattaliklar – ***noto'liq funksiyalar*** deyiladi. To'liq funksiyalar *integrallanadi*, lekin noto'liq funksiyalar umumiy holda integrallanmaydi. Agar noto'liq funksiyalarning o'zgarishida jarayon yo'li ma'lum bo'lsa *(izotermik, izobarik, izoxorik va hokazo)*, u holda noto'liq funksiya to'liq funksiya xossasiga ega bo'ladi va integrallanadi.

To'liq funksiyalar *holat funksiyasidir*. Ma'lum holatda, bu holatga qanday o'zgarishlar natijasida kelgani va umuman shu holatga kelishdan oldin qanday o'zgarishlarga uchraganligiga qaramasdan funksiya shu holatga mos qiymatga ega bo'ladi.

Ichki energiya *to'liq funksiya* bo'lib, u holat funksiyasi hisoblanadi. Bu termodinamikaning birinchi qonunning asosiy ta'riflaridan biridir.

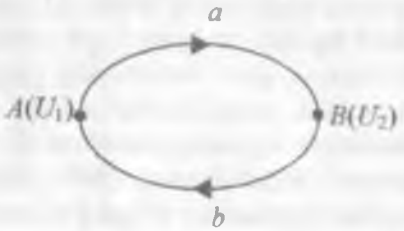
Agarda 1.1-rasmdagi *A* nuqtada ichki energiya U_1 bo'lsa, *B* nuqtada esa U_2 bo'lsa, *A* nuqtadan *B* nuqtagacha *«a»* yo'l bilan o'tilsa, *B* dan *A* ga qaytish esa *«b»* yo'li bilan sodir bo'lsa hamda ichki energiyaning o'zgarishi bosib o'tilgan yo'lga bog'liq bo'lsa, unda $\Delta U_1>\Delta U_2$ bo'ladi. U holda bu halqani bir necha marotaba aylanib, sistemada energiyani yig'ib olish mumkin bo'lardi. Bu ener-

REESTR № 36465

giyani hech qanday manbayi bo'lmasdi. Bu esa umumiy qonun – ***energiyaning saqlanish qonuniga ziddir***.

Bundan yana bir xulosa chiqadi: *izolirlangan sistemada boradigan har qanday jarayon natijasida sistemaning ichki energiyasi o'zgarmaydi:*

$$U = \text{const}; \quad dU = 0$$



1.1-rasm. **Qaytar jarayon sxemasi**

Ideal gazlar ichki energiyasi qiymatining o'zgarishi faqat haroratga bog'liq bo'lib, sistemaning hajmi va bosimiga bog'liq emas:

$$U = f(T)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (I.1)$$

Ekvivalentlik (tenglik) qonuniga ko'ra turli jarayonda energiyaning bir turi boshqasiga aylanadi. Ichki yonish dvigateli dastgohlarida issiqlik energiyasi mexanik ishga, ishqalanishda aksincha, mexanik energiya issiqlik energiyasiga aylanadi. Kimyoviy jarayonlarda kimyoviy energiya, ya'ni ichki energiya boshqa xil energiyaga aylanadi. *Masalan*, issiqlik chiqadi, nurlanadi, elektr energiya vujudga keladi, ish bajariladi va hokazo. Bu jarayonlarning teskarisi sodir bo'lishi mumkin. Turli xil energiyalar kimyoviy energiyalarga aylanadi, ya'ni bu energiyalar ta'sirida kimyoviy jarayonlar sodir bo'ladi.

Termodinamikaning birinchi qonuni turli energiyalar o'rtasidagi miqdoriy bog'lanishni o'rganadi va *ekvivalent* (tenglik) qonunida bu bog'lanishni belgilaydi. Bu qonun bo'yicha *jarayonning borish sharoitiga, unda qanday jism yoki moddalar ishtirok etishiga qaramasdan, energiyaning ma'lum miqdordagi bir turi doimo energiyaning ma'lum miqdordagi boshqa turiga aylanadi* (ekvivalentlik qonuni). *Masalan*, qanday bo'lmasin biror jarayonda issiqlik ishga aylana-

yotgan bo'lsa, doim 1 *kkal* issiqlik 426,88 *kg/m* ishga aylanadi (issiqlikning mexanik ekvivalenti) va aksincha, bir kilogrammetr 1 *kkal* issiqlik energiyasi 426,88 kilogrammetr mexanik energiyaga teng demakdir. Bu koeffitsiyentlarning son qiymati faqat issiqlik bilan ish qaysi o'lchov birligida olinganligiga bog'liq. Ekvivalentlik qonuni – termodinamikaning birinchi qonuni asosidir.

Demak, energiya bir turdan boshqa bir turga ma'lum ekvivalentlik (teng qiymatlik) bilan o'tadi.

Agarda bu tenglik, ya'ni issiqlikning mexanik ekvivalentining son qiymati jarayonning tabiatiga va unda ishtirok qilgan modda (jism)larga bog'liq bo'lganda edi, jarayonni turlicha o'tkazib yoki turli modda (jism)lar qo'llab, masalan, 1 *kkal* issiqlikdan turli miqdorda mexanik energiya olish mumkin bo'lar edi. Ya'ni yo'q yerdan energiya hosil qilish mumkin bo'lar edi. Bu esa energiyaning saqlanish qonuniga xilofdir.

Ekvivalentlik qonuni, izolirlangan sistemada ichki energiyaning doimiylik qonuni va I qonunning boshqacha ta'riflangan qonunlaridan, insoniyatning asrlar davomida kuzatish-tajribasiga asoslangan postulat **hech qayerdan energiya olmasdan davriy ravishda ishlovchi dastgoh, ya'ni birinchi tip abadiy dvigatelni yasash mumkin emasligi** kelib chiqadi. *Bu birinchi qonunning asosiy postulatidir.*

Ish

Energiyaning ma'lum bir turi har xil jarayon va sharoitlarda ishga aylanishi, ya'ni energiyani uzatish orqali ish bajarishi mumkin. Biz faqat, tashqi faktorlar *(energiyalar)* ta'sirida gazlarning kengayishi yoki torayishi jarayonida bajaradigan ish to'g'risidagina bahs yuritamiz.

Gaz kengayganda, sistema ish bajaradi, aksincha, gaz siqilganda sistema ustidan ish bajariladi. Sistemaning bajargan ishi musbat (+) va sistema ustidan bajariladigan ish manfiy (–) ishora bilan belgilanadi.

Ish (*A*) jarayonning borish sharoitiga qarab turli qiymatga ega bo'ladi. *Masalan*, agar jarayon sistema hajmining kengayishi (yoki

torayishi) bilan borayotgan bo'lsa va boshqa xil foydali ish bajarmasa:

$$\delta A = PdV \tag{I.2}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \tag{I.3}$$

bo'ladi. Bu tenglamani integrallash uchun bosimning hajmga bog'lanishini, ya'ni holat tenglamasini bilish kerak. Agar sistemadagi jarayonda ideal gaz ish bajarayotgan bo'lsa, turli sharoitda hajm kengayishida bajarilgan ishlarning grafik ifodasi *1.2-rasmda* tasvirlangan. Bu rasmda $V_1EF'V_2$ – yuza izotermik, V_1EFV_2 – yuza izobarik, $V_1EF''V_2$ – yuza adiabatik jarayonda bajarilgan ishlardir. Shunga binoan *turli termodinamik jarayonlarda bajarilgan ish miqdori* quyidagicha aniqlanadi:

a) izotermik jarayon (T=const) uchun (1.2-rasmda – CD – egri chizig'i):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{I.4}$$

b) izobarik (p=const) jarayon uchun:

$$A = P(V_2 - V_1) \tag{I.5}$$

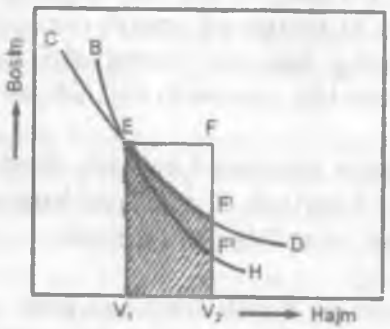
c) adiabatik (Q=const) jarayon uchun (1.2-rasmdagi – CH – egri chizig'i):

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

bo'lganligi sababli bu sharoitda, ish faqat ichki energiya hisobiga bajariladi, ya'ni $\Delta U = A$ bo'ladi. U holda:

$$A = nC_V(T_1 - T_2) \tag{I.6}$$

bo'ladi.



1.2-rasm. **Ideal gaz kengaygan jarayonlarda bajarilgan ish**

d) izoxorik (V=const) jarayonda ish bajarilmaydi, chunki.

$$A = pdV; \quad dV = 0, \quad \delta A = 0$$

ga teng bo'ladi

Termodinamikaning nolinchi qonuni

Agar ikkita yopiq sistemani bir-biriga tegizilsa, har ikkala sistemaning holati o'zgaradi. Ma'lum vaqtdan so'ng shunday holat yuz beradiki, bunda sistemalarda o'zgarish ro'y bermaydi. *Masalan:* haroratlari bir-biridan farq qiladigan ikki jism – sovuq suv va qizdirilgan metall bir-biriga tegizilsa, suv isib, metall soviy boshlaydi. Birozdan so'ng ularning ikkalasi bir xil haroratga ega bo'ladi va *issiqlik muvozanati* yuzaga keladi.

Issiqlik muvozanati bir nechta jismlar orasida ham yuzaga keladi. Uchta – A, B va D sistemalar ko'rilganda tajriba shuni ko'rsatdiki, **A va B sistemalar D sistema bilan muvozanatda bo'lishsa, ular o'zaro ham issiqlik muvozanatida bo'ladi. Bu emperik fakt termodinamikaning nolinchi qonuni, deb yuritiladi. Buni 1931-yilda R.Fauler ta'riflagan.**

«0» qonun termodinamikaning to'rtinchi postulati bo'lib, u XVIII asr o'rtalarida shotland olimi Jozef Blek termometrni kashf etgandan so'ng ta'riflandi. Bu qonunni termik muvozanat qonuni, deb ham yuritiladi.

Bir-biri bilan issiqlik almashadigan 3 ta oddiy sistemani olaylik:

$$f_{1,2}(P_1, V_1; P_2, V_2) = 0$$
$$f_{1,3}(P_1, V_1; P_3, V_3) = 0$$

«0» qonuni bo'yicha $f_{2,3}(P_2, V_2; P_3, V_3) = 0$. Chunki hamma o'zgaruvchilar bir-biri bilan o'zaro bog'liq Bundan:

$f_A(P_AV_A) = f_D(P_DV_D)$ va $f_B(R_BV_B) = f_D(P_DV_D)$ bo'lsa,

$f_A(P_AV_A) = f_B(P_BV_B)$ bo'ladi Bundan:

$$f_A(P_AV_A) = f_B(P_BV_B)) = f_D(P_DV_D) = t$$

$$\left.\begin{array}{l} t_1 = t_2 \\ t_1 = t_3 \\ t_2 = t_3 \end{array}\right\}$$ bu emperik harorat deyiladi

$f(P, V)=0$. Bu qonun 2ta jism harorati bir xil yoki turlichaligini bilishga imkon beradi.

Termodinamikaning birinchi qonunining matematik ifodasi

Ko'pchilik ishlab chiqarish sanoati jarayonlarini issiqlik energiyasining yutilishi va ajralishi yig'indisi, deb qaralishi va shunga binoan bu jarayonlarning energetik balansini hisoblash imkoniyatini beradi. Shunday hisoblashlarning nazariy asosi bo'lib termodinamikaning birinchi qonuni xizmat qiladi.

Termodinamikaning I qonuniga muvofiq, sistemaga issiqlik (Q) berilsa, u sistemaning ichki energiyasini (U) oshirishga va foydali ish bajarishga (A) sarf bo'ladi:

$$Q = \Delta U + A \qquad \text{(I.7)}$$

yoki

$$\Delta U = Q - A. \qquad \text{(I.8)}$$

Bu tenglamalarda: Q – sistemaga berilgan issiqlik miqdori, ΔU – sistema ichki energiyasining o'zgarishi, A – sistema tomonidan bajarilgan ish. Sistemaga tashqaridan issiqlik berilganda yoki olinganda va sistema ustidan ish bajarilganda *(yoki sistema ish bajarganda)* ichki energiya o'zgaradi. Ichki energiyaning o'zgarishini bevosita o'lchash mumkin emasligi ma'lum. Berilgan *(olingan)* issiqlik va bajarilgan ishlar yig'indisini o'lchab ichki energiyaning o'zgarishi aniqlanadi.

Yuqorida ΔU – to'liq funksiya ekanligi bayon etilgan. **Issiqlik va ish (A) noto'liq funksiyalardir.** *Misol:* sistema boshlang'ich holat T_0V_0 dan T_0 da (boshlang'ich holat T_1, V_1) $2V_0$ gacha kengaysin. Oxirgi holat (T_1, $2V_0$) ga ikki yo'l bilan erishish mumkin. Idish ikki bo'lakdan iborat bo'lib, har qaysi bo'lakning hajmi V_0 ga teng bo'lsin. O'rtadagi devor ideal bo'lib, so'rilganda ishqalanish sodir bo'lmasin.

a) idishning bir bo'lagida T_0 – harorat va V_0 – hajmni ishg'ol qilib turgan gaz, ikkinchi bo'lak vakuum *(gazi bo'shatilgan)* bo'lsin. Devor yo'qotilganda, gaz kengayib, $2V_0$ hajmni ishg'ol qiladi va kengayishda qarshilikka uchramaganidan ish bajarilmaydi, ya'ni A=0; kengayish natijasida gaz T_1 gacha sovisin, ya'ni harorat $\Delta T_1 = T_0 - T_1$ pasaysin, endi bu gazni T_0 gacha isitish uchun Q_1 – issiqlik talab qilinsin.

b) *ikkinchi yo'l:* devorga tosh qo'yilib surilganda qarshilikka uchrasin. Yana gaz kengayib $2V_2$ – hajmni ishg'ol qilganda, bu

jarayonda qarshilikni yengish uchun A_2 ish sarf bo'ladi. Ichki energiyaning bir qismi ish bajarishga sarf bo'lganligidan, birinchi yo'lga qaraganda gaz ko'proq soviydi, ya'ni – T_2 gacha; (bunda $\Delta T_1 = T_0 - T_2$).

Demak, $\Delta T_2 \geq T_1$ gazni T_2 dan T_1 gacha isitish uchun ko'proq issiqlik – Q_2 sarf bo'ladi. Demak, $Q_2 > Q_1$. Shunday qilib ikkala yo'lda ham boshlang'ich va oxirgi holat bir xil bo'ladi.

$V_0T_0 \rightarrow T_0 2V_0$, lekin A, Q lar har xil qiymatlidir.

Odatda, bajarilgan ish va sarf qilingan issiqlik differensial holda beriladi.

$$\delta Q = dU + \delta A \qquad (I.9)$$

d – to'liq funksiyaning, δ – ***noto'liq funksiyaning*** cheksiz kichik o'zgarishi. Demak, issiqlik va ish noto'liq funksiyalardir, lekin ularning yig'indisi to'liq funksiyadir. Agar ish faqatgina gazning kengayishi (torayishi) jarayonida bajarilgan ish bo'lsa, (II.2), (II.9) tenglamalardan:

$$\delta Q = dU + PdV \qquad (I.10)$$

(I.9), (I.10) tenglamalarga muvofiq, sistemaga tashqaridan berilgan issiqlik, uning ichki energiyasini oshirishga va sistemaning ish bajarishiga sarflanadi.

(I.7), (I.8), (I.9) va (I.10) tenglamalar termodinamikaning birinchi qonunini matematik ifodasidir.

Termodinamikaning I qonuni ichki energiyaning holat funksiyasi ekanligini, izolirlangan sistema ichki energiyasining o'zgarmasligini, ekvivalentlik qonunini, I xil abadiy dvigatelni yaratish mumkin emasligini umumiy qonun bo'lmish energiyaning saqlanish qonunidan va aksincha I qonunning postulatidan energiyaning saqlanish qonunini mantiqiy keltirib chiqarish mumkin, shunga ko'ra *termodinamikaning I qonuni* ***energiyaning saqlanish qonunini xususiy ko'rinishi bo'lib, uning miqdoriy ifodasidir.***

Termodinamika I qonunining bir qancha ta'riflari mavjud. Ammo ularning hammasi bir maqsadni – energiyani yo'qolmasligini va o'zaro bir-biriga o'tishining qat'iy ekvivalent ekanligini ifodalaydi.

A. Alohida olingan (izolirlangan) sistemaning energiyasi o'zgarmas qiymatga ega.

B. Birinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas ***(ya'ni yo'qdan energiya olib ishlaydigan mashina qurib bo'lmaydi).***

D. Energiya yo'qdan bor bo'lmaydi va bordan yo'qolmaydi, faqat bir turdan boshqa turga ekvivalent miqdorda o'tadi.

XIX asrda R. Mayer, G. Gelmgols, D. Joul ishlarida bu qonun yanada rivojlantirildi.

Termokimyo

Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan boradi. O'zgarmas hajm yoki o'zgarmas bosimda borayotgan qaytmas jarayonlarda doimiy haroratda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlikning maksimal miqdori shu jarayonning issiq**lik effekti,** deyiladi.

Termodinamikaning kimyoviy reaksiyadagi issiqlik effektini o'rganuvchi bir bo'limi – **termokimyodir.**

Termokimyo – kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlarini; moddalarning bir agregat holatdan ikkinchiga o'tishidagi issiqlik effektlarini, bir kristall holatdan boshqasiga o'tishdagi energiya effektini; modda hamda sistemalar issiqlik sig'imlarining o'zgarishini o'rganadi.

Termokimyoning ahamiyati katta. Uning yordamida turli texnologik jarayonlarning issiqlik balansi hisoblanadi. Ishlab chiqarish qurilmalarining sovutish, isitish bo'yicha apparatlari xarakteristikasi belgilanadi.

Ko'pchilik reaksiyalar issiqlik chiqishi bilan *(ekzotermik reaksiyalar),* ba'zan issiqlik yutilishi bilan boradi (*endotermik reaksiyalar).* Chiqarilgan issiqlik manfiy (–), yutilgan issiqlik musbat (+) ishora bilan belgilanadi. Issiqlikni e'tiborga olganda reaksiya quyidagicha yoziladi:

$A + B = C - Q$ – ekzotermik reaksiya,

$A + B = C + Q$ – endotermik reaksiya.

Kimyoviy energiyani issiqlik energiyasiga va aksincha, issiqlik energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish jarayoni termodinamikaning I qonuniga bo'ysunadi. Shunga ko'ra, Termokimyo bobida I termodinamikaning qonunini kimyoviy reaksiyalarda qo'llanishi etirof etiladi.

Issiqlik effekti

Turli jarayonlarda, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarni borishi natijasida ajraladigan yoki yutiladigan issiqlikka ***reaksiyaning issiqlik effekti*** deyiladi. Issiqlik *noto'liq funksiya* bo'lganligidan issiqlik effektining qiymati jarayonning borish sharoitiga bog'liq.

a) **izoxorik** (V=const) jarayondagi issiqlik effekti Q_V birinchi qonunning asosiy tenglamasiga muvofiq $\delta Q = dU + PdV$ va shartimiz bo'yicha V=const; dV=Q bo'lganligidan:

$$\delta Q_V = dU \qquad (I.11)$$

bo'ladi.

Demak, izoxorik jarayonlarda reaksiyaning issiqlik effekti ichki energiyaning o'zgarishiga teng. U – ***to'liq funksiya*** bo'lganligidan, bu holda Q_V ham to'liq funksiyadir, ya'ni izoxorik jarayonlarda issiqlik effektining qiymati jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, ya'ni yo'l ma'lum.

b) **izobarik** (P=const) jarayondagi issiqlik effekti Q_P (I.10) tenglama bo'yicha integrallansa:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Agar H=U+PV deb ishoralansa, unda (H – *entalpiya* deyiladi):

$$Q_P = H_1 - H_1 = \Delta H \qquad (I.12)$$

bo'ladi

Doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlardagi ajralgan issiqlik entalpiya «H»ning kamayish o'lchovidir.

U, P, V – holat funksiyasi bo'lganligidan ΔH – ham holat funksiyasi, ya'ni energiya o'lchamidir. ΔH sistemaning ichki energiyasi bilan hajmiy energiya (PV)lar yig'indisi bo'lib, u sistemaning to'liq energiyasi hisoblanadi. H – izobarik jarayonda sistema energiya zaxirasi o'zgarishini xarakterlaydi.

$$H = U + PV \qquad (I.13)$$

va

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad (I.14)$$

Ideal gazlar uchun $P\Delta V = nRT$ bo'lganligidan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \qquad (I.15)$$

Δn – mollar soni *(reaksiya natijasida o'zgaradi – reaksiya natijasida mol sonlarining ko'payishi yoki kamayishiga qarab musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin)*:

$$\Delta n = (\sum n)_{mahsulot} - (\sum n)_{dast.\ modda}.$$

Agar sistema ish bajarsa, $dH>dU$ bo'ladi, agar *sistema ustidan* ish bajarilsa, $dH<dU$ bo'ladi va ish bajarilmasa, $dH=dU$ bo'ladi. $dH=dU+\Delta nRT$ da $\Delta H \gtrless O$ bo'lishi mumkin, shunga ko'ra $dH \gtrless dU$ bo'ladi. Masalan

a) reaksiya natijasida molekulalar soni o'zgarmagan reaksiyalarda $H_2+I_2=2HI$ da $\Delta n = 0$ ga teng, demak, $dH=dU$;

b) molekulalarning dissotsialanish reaksiyalarida $PCl_5=Cl_2+PCl_3$, $H_2O_4=2HO_2$ kabi reaksiyalarda $\Delta n > 0$, demak, $dH>dU$;

d) $3H_2+N_2=2NH_3$, $2SO_2+O_2=2SO_3$ kabi reaksiyalarda $\Delta H < 0$ (manfiy qiymat)ga teng, demak, bu xil reaksiyalarda sistema ustidan ish bajariladi. Shunga ko'ra, $\Delta H < dU$ bo'ladi

Kimyoviy reaksiyalarda ΔH, ΔU moddaning dastlabki holatiga va reaksiya mahsulotiga bog'liq. Termokimyoviy reaksiyalarda issiqlik effekti ΔH orqali, yoki sistema entalpiyasi (issiqlik saqlami)ning o'zgarishi orqali ifodalanadi

Kimyoviy reaksiyalarda ishtirok qilayotgan moddalarni o'zaro ta'sirlanishini unda ajraladigan (yoki yutiladigan) issiqlik effektini ko'rsatish bilan yoziladigan tenglamalari – termokimyoviy tenglamalar, deyiladi. Masalan, glyukozaning spirtda bijg'ishi reaksiyasining termokimyoviy tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\underset{(qattiq)}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2\underset{(suyuq)}{C_2H_5OH} + 2\underset{(gaz)}{CO_2} - 71,56\ kJ/mol.$$

Jarayonda issiqlik yutilsa, **endotermik**, issiqlik ajralib chiqsa, **ekzotermik jarayon,** deyiladi.

Ekzotermik jarayonlarda dastlabki moddalarning ichki energiyasi mahsulotlar energiya zaxirasidan katta bo'ladi, ya'ni $\Delta U=U_1-U_2$

$$U_1>U_2;\ H_1>H_2 \text{ va } \Delta U<0;\ \Delta H<0$$

bo'ladi (*misol:* oksidlanish, gidratlanish, galogenlash, polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari).

Endotermik jarayonlarda aksincha, issiqlik yutilishi hisobiga hosil bo'lgan moddalarning ichki energiyasi ortadi,

$$U_1<U_2;\ H_1<H_2 \text{ va } \Delta U>0;\ \Delta H>0$$

bo'ladi *(misol:* qaytarilish, degidratlanish, piroliz, gidroliz reaksiyalari).

O'z-o'zidan ma'lumki, reaksiya vaqtida issiqlik ajralsa (+Q bo'lsa), sistemaning issiqlik saqlami kamayadi (–ΔH bo'ladi).

$$+Q = -\Delta H.$$

Agar reaksiya vaqtida issiqlik yutilsa (–Q), issiqlik saqlami ortadi (+ΔH), bundan

$$-Q = +\Delta H$$

kelib chiqadi.

Moddalarni barqaror holda (stabil holatda)gi, ya'ni bosim 1 atm (yoki $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa) va harorat 25 °C (298,15 K)da reaksiyaga kirishishidagi issiqlik effekti – **standart issiqlik effekti, deb yuritiladi** – ΔH^0 yoki ΔH^0_{298} bilan belgilanadi hamda **1 *mol* toza moddaga** nisbatan hisoblangan bo'ladi. Bu qiymatlar ba'zi moddalar uchun ma'lumotnomalarda berilgan. Agar ma'lumotnoma jadvallarida kerakli qiymatlari berilgan bo'lmasa, ularni ma'lum usullar bilan turli aniqlikda hisoblab topish mumkin.

Jarayonning xarakteriga qarab issiqlik effektlari turlicha bo'ladi, masalan: $\Delta H^0_{h.h}$; ΔH^0_{yonish}; ΔH^0_{parch}; $\Delta H^0_{eritish}$ va hokazo.

Misollar:

Molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti – $\Delta H^0_{h.h}$ – 1 molekulaning oddiy moddalardan hosil bo'lganda ajralgan (*yoki yutilgan*) issiqligi bo'lib, ekzotermik jarayonda (–) bilan endotermik jarayonda esa (+) bilan ifodalanadi. Masalan,

$Na + 1/2Cl_2 = NaCl$; $\Delta H^0_{h.h} = -411{,}1$ *kJ/mol*,

$MgCl_2 + 2Na \rightarrow 2NaCl + Mg$; $\Delta H^0_{h.h} = 172{,}4$ *kJ/mol*.

$(COOH)_2 + CH_3OH = (COOCH_3)_2 + 2H_2O$ $\Delta N^0_{h.h} = -6{,}4$ *kJ/mol*.

Oddiy modda molekula holidagi gaz (N_2, O_2, H_2 va hokazo)larning hosil bo'lish issiqlik effekti ***nolga teng*** deb qabul qilingan. Oddiy modda standart sharoitda (T=293 °K; P–1 atm.) barqaror agregat holatda olinadi.

Yonish issiqlik effekti – ΔH^0_{yonish} – 1 *mol* modda to'la yonganda (yuqori oksidlar hosil qilish bilan) ajralgan issiqlikdir. Masalan,

$$C_{grafit} + O_2 = CO_2;\ \Delta H^0_{yonish} = -393{,}42\ kJ/mol,$$

$$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O;\ \Delta H^0_{yonish} = -2266{,}02\ kJ/mol,$$

$$2C_{grafit} + 3H_{2(gaz)} + 1/2O_{2(gaz)} \rightarrow C_2H_5OH_{(suyuq)}\ \Delta H^0_{yonish} = -276{,}5\ kJ/mol.$$

Yonish issiqlik effekti yoqilg'i moddalar (*neft mahsulotlari, ko'mir* va hokazo) uchun ahamiyatlidir.

Parchalanish issiqlik effekti – ΔH^0_{parch}:

$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2 - \Delta H$

Neytrallanish issiqlik effekti – ΔH^0_{neyt}

$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O + 13{,}7$ *kkal*,

$HCl + KOH \rightarrow = KCl + H_2O +$ **13,7** ***kkal*** yoki **57,4** ***kJ/mol kJ.***

Neytrallanish jarayonining issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan kislota va asosning tabiatiga bog'liq bo'lib, modda xiliga bog'liq emas. Agar kislota va asos kuchli bo'lsa, $\Delta H^0_{neyt} = 57{,}4$ *kJ* ga teng bo'ladi (1 *mol* suv uchun olingan neytrallanish issiqligi).

Agar kislota yoki asos kuchsiz bo'lsa, unda neytrallanish issiqligi 57,4 *kJ* dan kichik bo'ladi.

Masalan: $HClO + NaOH \rightarrow NaClO + H_2O + 40.184$ *kJ*.

Tuzlarning erish issiqlik effekti – ΔH^0_{erish}.

Turli erish jarayonida, ya'ni suyuq moddalar bir-biriga aralashganda, qattiq modda yoki gazlar suyuqlikda eriganda yoki ma'lum konsentratsiyadagi eritma suyultirilganda hamda konsentrlanganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori **erish issiqlik effekti,** deyiladi. Bu xildagi erish issiqlik effektlari bevosita ***kalorimetrlarda o'lchanadi*** yoki hisoblab topiladi. Erish jarayoni turg'un harorat va bosimda boradi, deb faraz qilinadi.

Ma'lum konsentratsiyadagi eritmani quyidagicha tayyorlash mumkin:

– sof eruvchi va erituvchini ma'lum nisbatda aralashtirib;

– suyultirilgan eritmani konsentrlab, ya'ni eritmaga eruvchi qo'shib;

– konsentrlangan eritmani suyultirib, ya'ni eritmaga erituvchi qo'shib.

Bu jarayonlarning barchasida issiqlik ajraladi yoki yutiladi.

1 ***mol*** **tuz juda ko'p miqdordagi (300–400 ml) erituvchida eriganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori** ***erish issiqligi*** **deyiladi.**

Tuzlarning erish jarayoni ikki bosqichda boradi:

– modda kristall panjarasining buzilishi va uni ionlarga dissotsialanishi (endotermik jarayon);

– ionlarning salvatlanishi yoki gidratlanishi (ekzotermik jarayon).

Demak, $\Delta H^0_{erish} = \Delta H_1 + (-\Delta H_2)$, ya'ni kristall (qattiq) moddaning suyuq erituvchidagi erish issiqlik effektini – erish jarayonida sodir bo'ladigan ikki jarayonning issiqlik effektlari yig'indisi, deb qarash mumkin.

Ko'p hollarda qattiq moddalar eriganda $Q_1 \geq Q_2$ bo'ladi va issiqlik yutiladi – *eritma soviydi*. Agar erituvchi suv bo'lsa va eruvchi suv bilan *gidratlar* hosil qilsa, $Q_1 \geq Q_2$ bo'lishi mumkin va erish jarayonida **issiqlik ajraladi.** Bu issiqlik (Q) suyultirish yoki konsentrlash bilan o'zgarib, bu jarayonda $Q_1 \geq Q_2$ va $Q_2 \geq Q_1$ bo'lishi mumkin.

Integral erish issiqlik effekti Q_i – 1 *mol* eruvchi modda – n *mol* toza erituvchida erib, m – konsentratsiyali eritma hosil qilganda ajralgan yoki yutilgan issiqlik miqdoridir.

Q_i ning qiymati 1 *mol* modda necha *mol* n erituvchida eriganiga bog'liq, ya'ni, *masalan,* 1 *mol* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ turli miqdordagi suvda eriganda Q_i ning qiymati quyidagicha o'zgaradi:

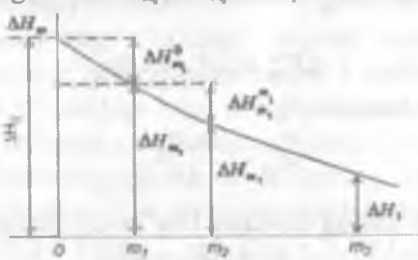
$$Q_i = 800 - 5023\frac{n-10}{n+11,24}\ kkal$$

Bu empirik tenglamadan ko'rinib turibdiki, 1 *mol* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ tuzi 10 *mol* suvda eriganda, ya'ni n=10 bo'lganda $3,34 \cdot 10^3$ *J* (800 *kall*) issiqlik yutiladi. Cheksiz miqdordagi $p \longrightarrow \infty$ suvda $1,765 \cdot 10^4$ *J* (4223 kall) issiqlik ajralib chiqadi. Bir *mol* tuz 14 *mol* (n=14) suvda eriganda issiqlik ajralmaydi ham, yutilmaydi ham, demak, Q_i=0.

Erish jarayoni turg'un bosimda borganligidan: $Q_i = \Delta H_m$ ga teng.

Qattiq moddalarning issiqlik yutishi bilan boradigan erish jarayoni 1.3-rasmda tasvirlangan:

– ya'ni, erituvchi miqdorining o'zgarishiga qarab *(ya'ni qanday konsentratsiyali eritma hosil bo'lishiga qarab),* integral erish issiqlik effektining o'zgarishi $\Delta H_{m_1}, \Delta H_{m_2}, \Delta H_{m_3}$... bilan tasvirlangan.



1.3-rasm. Erish issiqligi

ΔH_0 – birinchi, ΔH_3 – oxirgi yoki to'liq integral issiqlik effektlaridir. Bir *mol* eruvchi modda ***n mol*** erituvchida eriganda ajralgan *(yutilgan)* issiqlik miqdori *(ba'zi moddalar uchun)* ma'lumotnoma jadvallarida berilgan.

Konsentrlash jarayonining parsial erish issiqligi

Eritma konsentrlanganda, ya'ni unga eruvchi modda qo'shilganda issiqlik effekti hosil bo'ladi. Bir *mol* eruvchi modda, ma'lum konsentratsiyali juda katta hajmdagi eritmada eriganda ajralgan (*yoki yutilgan*) issiqlik ***konsentrlash parsial*** yoki ***differensial erish issiqlik effekti*** (ΔH_D) deyiladi. Eritma m_1 dan m_2 gacha konsentrlangandagi issiqlik effektining o'zgarishi:

$\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} = \Delta H_D$ ga teng.

Umuman:

$$\Delta H_D = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \qquad (I.16)$$

bu yerda: n_2 – eruvchining va n_1 – erituvchining *mol* miqdori.

Suyultirishni parsial erish issiqligi eritmani suyultirish, ya'ni ma'lum konsentratsiyali eritmaga erituvchini ma'lum miqdorda qo'shish orqali hosil qilinadi. Suyultirish ham issiqlik effektining o'zgarishi, ya'ni suyultirish issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan boradi. *Ma'lum konsentratsiyali eritmaga bir mol erituvchi qo'shilganda ajralgan (yoki yutilgan) issiqlik* ***suyultirishning parsial*** *yoki* ***differensial issiqligi*** ΔH_s *deyiladi.* 1 3-rasmda ΔH_m^0 1 *mol* erigan modda tutgan eritma cheksiz suyultirilgandagi issiqlik effekti ko'rsatilgan. Agar oldingi eritmaning konsentratsiyasi m_1 ga teng bo'lsa, bu issiqlik:

$$\Delta H_{m_1}^0 = \Delta H_0 - \Delta H m_1,$$

ga teng bo'ladi. Umuman:

$$\Delta H_s = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} \qquad (I.17)$$

$\Delta H_D, \Delta H_s$ – o'rtasida quyidagi bog'lanish mavjud.

$$\Delta H_D = \Delta H_m - n\Delta H_s \qquad (I.18)$$

Gazlar suyuqlikda erigandagi erish issiqlik effektini bu jara-

yonda sodir bo'ladigan ikki jarayon issiqlik effektlarining yig'indisi deb tasvirlash mumkin:

$$Q=(+Q_1)+(+Q_2)$$

Q_1 – gaz suyuqlikda eriganda suyuqlik hajmini olib go'yo suyuqlanadi, bu jarayonda issiqlik ajraladi,

Q_2 – gaz eruvchi bilan fizik-kimyoviy ta'sirlashganda ajralgan issiqlik. Shunga ko'ra, gazlar suyuqlikda eriganda doimo issiqlik ajraladi.

Suyuqlik suyuqlikda aralashganda *(eriganda)* ham issiqlik effekti sodir bo'ladi. Bunda suyultirish jarayoni boradi, agar ular bir-biri bilan fizik-kimyoviy ta'sirlanmasa, erish issiqligi suyultirish issiqligidan iborat bo'ladi va odatda, bu issiqlik juda kichik bo'ladi. Agarda ular fizik-kimyoviy ta'sirlansa yoki yangi fazalar hosil bo'lsa *(masalan, cho'kma tushsa)*, bu issiqlik suyuqlanish issiqligiga qo'shiladi va erish issiqligining qiymati sezilarli darajada bo'ladi.

Molekulaning hosil bo'lish va yonish issiqlik effektini taqribiy hisoblab topish

Reaksiyaning issiqlik effekti *tajriba yo'li* bilan yoki termokimyoviy hisoblash yordamida aniqlanadi. Issiqlik effekti 1 *mol* modda uchun *kJ/mol* birlikda hisoblanadi *(Termokimyoda energiyaning o'lchov birligi sifatida ko'pincha Joul qo'llaniladi – 1 kal = 4,184 J)*.

Hozirgi vaqtda ko'p moddalar uchun hosil bo'lish, yonish issiqlik effektlari aniqlangan, ularning qiymatlari standart sharoitda ma'lumotnoma jadvallarida beriladi.

Agar kerakli moddaning hosil bo'lish issiqligi ma'lumotnomada berilgan bo'lmasa, uni bir necha xil usullarda turlicha aniqlikda taqribiy hisoblab topish mumkin.

Gazsimon (yoki *bug' holidagi)* organik moddalarning hosil bo'lish issiqligini ***bog' energiyalari*** orqali hisoblash mumkin. Bu usulda, ikki atom o'rtasidagi bog' energiyasi, *masalan, C–C, C=C, C≡C, C–O, C–H* va boshqa organik moddalarda bir xil qiymatli, deb faraz qilinadi. Gazsimon organik moddalarning hosil bo'lish energiyasini quyidagi tenglama bo'yicha hisoblash mumkin:

$$\Delta H_{h.h} = \left(\sum n\varepsilon\right)_{dast} + n_1 Q_{hosil} + \sum (n\varepsilon)_{mahs} \qquad (I.19)$$

$\Delta H_{h.h}$ – hosil bo'lish issiqligi;

$(\sum nE)_{dast}$, $\sum(nE)_{mahs}$ – dastlabki va mahsulot tarkibidagi mavjud bog'larning o'rtacha energiyasi,

$n_c Q^{\circ}_{hayd}$ *n – mol* uglerod *(grafit)*ning sublimatsiya issiqligi

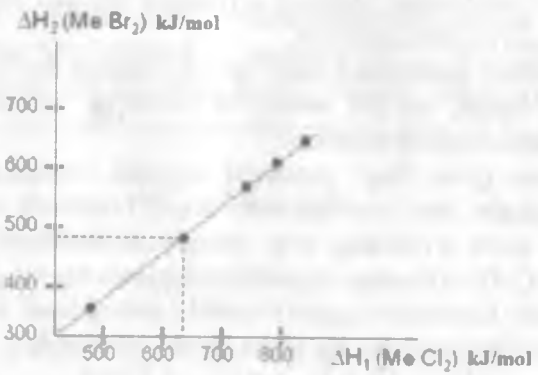
Moddalarning tuzilishi e'tiborga olinmaydigan bu usul anchagina noaniqdir. Bu usul bilan alifatik va aromatik karbonvodorodlarning hosil bo'lish issiqligini aniqlash mumkin.

O'xshash moddalar uchun hosil bo'lish issiqligini va umuman, termodinamik kattaliklarni *solishtirma usulda* hisoblash mumkin. *Ikki qator o'xshash moddalarda termodinamik kattaliklar bir xilda o'zgarishi qoidasidan foydalaniladi.* Misol tariqasida, berilliy, kalsiy, stronsiy, magniy, bariylarning xlorid va bromidlarini olaylik. Bu ikki qatorda xlorid va bromid hosil bo'lish issiqligi bir metall bromiddan ikkinchi metall bromidga va bir metall xloriddan ikkinchi metall xloridga o'tganda, bir xil qiymatga o'zgaradi. Ya'ni hosil bo'lish issiqligining o'zgarishi quyidagi tenglama bo'yicha boradi:

$$\Delta H_{Br} = a\Delta H_{Cl} + b \qquad \text{(I.20)}$$

$\Delta H_{Br}, \Delta H_{Cl}$ – bromid va xloridga mansub

a, b – to'g'ri sonlar *(tajribadan olingan natijaga ko'ra* a=1,10; b=192). Demak, kerakli birikmaning hosil bo'lish issiqligini shu tenglama asosida hisoblash mumkin, yoki *grafik* (1.4-rasm) usulidan foydalanish mumkin. Koordinatalarning abssissa o'qiga ΔH_{Cl} ni va ordinata o'qiga ΔH_{Br} qo'yilsa, bu kattaliklar bir to'g'ri chiziqda joylashadi:



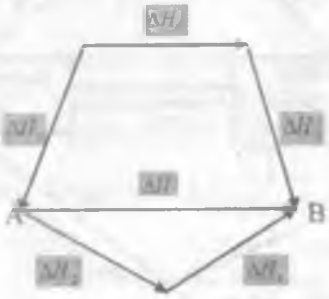
1.4-rasm. **O'xshash moddalarning hosil bo'lish issiqligi**

Gess qonuni

1836-yilda rus olimi G.I. Gess juda ko'p tajribalar asosida termokimyoning asosiy qonuni – *reaksiya issiqlik yig'indisining doimiylik qonunini* ta'rifladi:

Reaksiyaning **issiqlik effekti** uni olib borish yo'liga bog'liq bo'lmay, reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq.

Faraz qilaylik, *A* moddadan *B* moddaga o'tish jarayonini o'rganayotgan bo'laylik. O'tish jarayoni turlicha bo'lsin:



Gess qonuniga muvofiq:

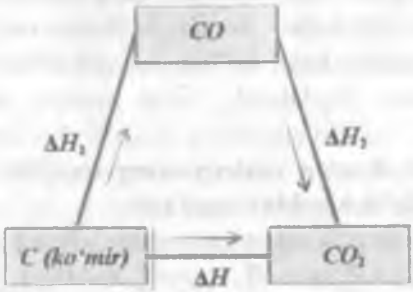
$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5,$$

ya'ni bu qonun bo'yicha reaksiyaning umumiy issiqlik effekti reaksiyalar qaysi usulda olinishidan qat'iy nazar doim bir xil bo'ladi.

Misol: ko'mir va kisloroddan CO_2 hosil bo'lishida kuzatiladigan issiqlik effekti misolida Gess qonunini tushuntirish mumkin:

I usul:

$$C+1/2O_2=CO+120{,}78\ kJ;$$
$$CO+1/2O_2=CO_2+283{,}22\ kJ$$



II usul:

$$C+O_2=CO_2+404{,}0\ kJ$$

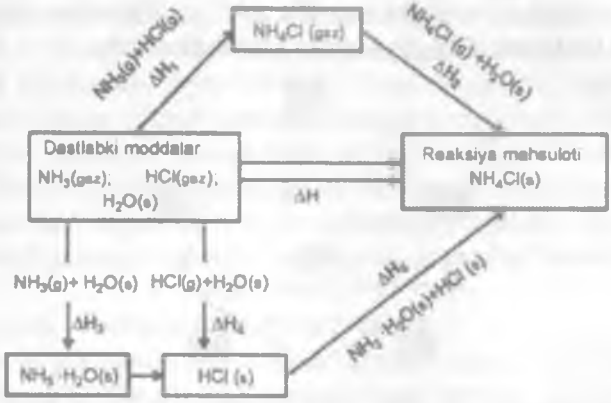
2-misol: (reaksiya issiqlik yig'indisi doimiyligining isboti).

$NH_4Cl_{(s)}$ – mahsulot olish reaksiyasidagi issiqlik effekti (ΔH) Gess qonuniga ko'ra (1.5-rasm) teng bo'ladi

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=-175{,}3+16{,}3=-159\ kJ/mol$$

yoki

$$\Delta H=\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5=-35{,}1-72{,}5-51{,}4=-159\ kJ/mol$$



1.5-rasm. **Gess qonunining qo'llanilishi**

Demak, reaksiyaning umumiy issiqlik effekti uning bosib o'tgan yo'liga *(olib bo'rish bosqichlariga)* bog'liq emas ekan.

Ma'lumki reaksiyalar soni ma'lum moddalarga nisbatan bir necha bor ko'p. Masalan, H va C o'zaro juda ko'p birikma hosil qilishini bilasiz. Shunga ko'ra, hamma reaksiyalarning issiqlik effektini ma'lumotnomalarda keltirish juda katta hajmni oladi. Ba'zi reaksiyalarning issiqlik effektini tajribada aniq o'lchash juda qiyin yoki o'lchash mumkin bo'lmaydi. Bunday hollarda, reaksiyaning issiqlik effektini molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti yoki yonish issiqlik effektlaridan foydalanib, *Gess qonuni asosida* hisoblash mumkin.

Gess qonuni asosida **reaksiyaning issiqlik effekti quyidagi formulalar bo'yicha hisoblab topiladi:**

– reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning $\Delta H^0_{h.h}$ lari orqali:

$$\Delta H^0_{reak}=\sum(n\cdot\Delta H^0_{h.h})_{mah}-\sum(n\cdot\Delta H^0_{h.h})_{dast.moddalar} \qquad (I.21)$$

$\Delta H^0_{h.h}$ – mahsulot va dastlabki moddalarning stexiometrik koeffitsiyenti va hosil bo'lish issiqliklari.

Demak, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti, mahsulotlar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisini ayirib tashlanganiga teng.

– reaksiyaning issiqlik effektini ΔH^0_{yonish} dan ham hisoblab chiqarish mumkin

$$\Delta H^0_{reak.} = \sum(n \cdot \Delta H^0_{yonish})_{dast.\ modda} - \sum(n \cdot \Delta H^0_{yonish})_{mah.} \qquad (I.22)$$

Reaksiyaning issiqlik effekti, dastlabki moddalarning yonish issiqligidan mahsulotlarning yonish issiqlik effektlari yig'indisini ayirmasiga teng.

Lavuaze–Laplas qonuniga muvofiq murakkab moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lish issiqlik effekti, uning oddiy moddalarga parchalanish issiqligiga qiymat jihatdan teng, lekin ishora jihatdan qarama-qarshi.

$$\Delta H^0_{h.h} = -\Delta H^0_{parch.}$$

Issiqlik sig'imi

Issiqlik sig'imi issiqlik effekti bilan bir qatorda kimyoviy jarayonlarni xarakterlovchi kattalikdir.

Bir birlik massadan iborat sistemaning haroratini bir gradusga oshirish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga **issiqlik sig'imi,** deyiladi.

Issiqlik sig'imi 1 *kg* modda uchun hisoblansa, **solishtirma issiqlik sig'imi**, deyiladi (birligi – *kJ/kg*).

1 *mol* moddani 1° ga isitish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdori **molyar issiqlik sig'imi,** deyiladi. O'lchov birligi ***kJ/mol·K.*** Atom uchun hisoblansa, atom issiqlik sig'imi, vaholanki, molyar issiqlik sig'imi molekula tarkibidagi elementlar atom issiqlik sig'imlarining yig'indisiga teng.

Issiqlik sig'imi issiqlikning sistemaga berilish sharoitlariga (holatlariga) bog'liqdir. Agarda sistemadagi o'zgarish o'zgarmas hajmda borayotgan bo'lsa, u holda haroratining ortishi, ya'ni dT miqdorga ko'payishi $C_v dT$ – qiymatga teng bo'gan issiqlik hisobidan amalga oshadi. *Kengayish jarayonida* esa haroratini dT qiymatga

orttirish uchun $C_P dT$ – issiqlik sarflanishi lozimdir. Shunga ko'ra jarayon V=const yoki P=const bo'lganida amalga oshsa, uning issiqlik sig'imi teng bo'ladi:

$$C_V = \left[\frac{\delta Q}{dT}\right]_V \quad C_P = \left[\frac{\delta Q_P}{dT}\right]_P \tag{I.23}$$

Izoxorir (V=const) jarayonlar uchun yuqorida $\delta Q = dU$ ga teng ekanligi ma'lum edi va shu sababli (I.23)ni

$$C_V = \left[\frac{dU}{dT}\right]_V$$

deb yozish mumkin.

Demak, $C_P - C_V$ ning ayirmasi izobarik ravishda kengayayotgan 1 *mol* ideal gazning haroratini bir gradusga oshirilganida bajarilgan ish miqdorini tashkil qiladi. Suyuqliklar va qattiq moddalar qaynatilganida ularning hajmi sezilarli darajada o'zgaradi. Shu sababli kondensirlangan sistemalarda $C_P \approx C_V$ ga teng deb qabul qilinadi.

Ideal gazlar uchun (n=1 ga teng bo'lganida (I.13) tenglamadan

$$H = U + PV - U - RT$$

ga teng va bu tenglamani T bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + R$$

bo'ladi.

$$U = C_V dT;\ dH = C_P dT \text{ va } \delta Q = CdT$$

bo'lganligidan

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V;\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

ga tengdir.

Shunga ko'ra, yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$C_P = C_V + R \quad \text{yoki} \quad C_P - C_V = R.$$

Ideal gazlar uchun $C_P - C_V = R$=8,314 *J/mol·grad* qiymatga egadir. Real gazlar uchun R – qiymarti bundan birozgina farq qiladi.

O'rtacha va chin issiqlik sig'imi

Qanday bo'lmasin bir moddani, masalan, **10 dan 11 °C gacha** yoki **100 dan 101 °C gacha** isitish uchun turli miqdorda issiqlik kerak bo'ladi. Shunga ko'ra, **chin** va **o'rtacha issiqliq sig'imi** tushunchalari kiritilgan.

Modda T_1 dan T_2 gacha isitilganda, sarflangan issiqlik miqdorining (Q) harorat o'zgarishiga nisbati ***o'rtacha issiqlik sig'imi*** ($\overline{C}$) deyiladi.

$$\overline{C} = \frac{\Delta Q}{dT} \quad \text{yoki} \quad \overline{C} = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)}$$

Bundan o'rtacha issiqdik sig'imi:

$$\overline{C}_V = \frac{Q_V}{m(T_2 - T_1)} = \frac{dU}{n(T_2 - T_1)} \tag{I.24}$$

$$\overline{C}_P = \frac{Q_P}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2 - T_1)} \tag{I.25}$$

ga teng.

m – moddaning massasi; n – *mol* soni va

$$Q = m\overline{C}(T_2 - T_1); Q_V = n\overline{C}_V(T_2 - T_1); Q_P = n\overline{C}_P(T_2 - T_1).$$

Demak, T_2–T_1 chegarasida issiqlik sig'imi *haroratga bog'liq bo'lmasdan*, o'rtacha C, C_V, C_P qiymatga ega.

Sistemaning haroratini cheksiz kichik o'zgartirish (dT) uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorining shu harorat miqdoriga nisbati **chin** *(haqiqiy)* **issiqlik sig'imi deyiladi,** ya'ni:

$$C = \frac{dQ}{m\,dT}$$

bundan: $C_V = \left[\frac{dQ_V}{n\,dT}\right]_V \quad C_P = \left[\frac{dQ_P}{n\,dT}\right]_P$

va

$$dQ = mC\,dT;\ dQ_V = nC_V dT;\ dQ_P = nC_P dT;$$

$$Q_P = n\int_{T_1}^{T_2} C\,dT;\ Q_V = n\int_{T_1}^{T_2} C_V dT;\quad Q_P = n\int_{T_1}^{T_2} C_P dT \tag{I.26}$$

kelib chiqadi. (I.25) va (I.26) tenglamalarni bir-biriga tenglashtirib, quyidagi tenglamani olamiz:

$$\overline{C}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C\,dT,$$

bundan:

$$\overline{C} = \frac{1}{T_2 - T_1}\int_{T_1}^{T_2} C\,dT \tag{I.27}$$

va

$$C = \frac{d}{dT}\left[\overline{C}(T_2 - T_1)\right] \tag{I.28}$$

kelib chiqadi.

Bu tenglamalar o'rtacha va chin issiqlik sig'imlari *orasidagi bog'lanishni* ifodalaydi. Tenglama (1.25)dan

$$dQ=mCdT;\ dQ_V=dU=nC_VdT;\ dQ_P=dH=nC_PdT$$

yoki integral ko'rinishida:

$$Q = m\int_{T_1}^{T_2} CdT;\quad Q_V = n\int_{T_1}^{T_2} C_V dT;\quad Q_P = n\int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Bu tenglamalardan ko'ramizki, issiqlik sig'imi bilan harorat orasidagi bog'lanishni yechish uchun chin issiqlik sig'imining harorat bilan o'zgarishi ma'lum bo'lishi kerak. Odatda, issiqlik sig'imini haroratga bog'lanishi ko'p hadli empirik formula ko'rinishida beriladi:

$$\begin{aligned} C &= a + bT + dT^2 + \ldots \\ \bar{C} &= a_1 + b_1T + d_1T^2 + \ldots \end{aligned} \qquad \text{(I.29)}$$

Ko'p moddalar uchun a, b, ... larning qiymati ma'lumotnomalar jadvalida berilgan.

Gaz va qattiq moddalarning issiqlik sig'imi

Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligini ideal gazlar va kristall moddalar uchun, molekulyar-kinetik va kvant mexanika nazariyalari yordamida ba'zi bir taxminlarga yo'l qo'ygan holda **Plank, Eynshteyn, Debay** tomonidan nazariy hisoblash usuli ishlab chiqilgan (*bu bog'lanish tenglamalar orqali tasvirlanadi*).

Klassik molekulyar-kinetik nazariyaga muvofiq 1 *mol* ideal gaz uchun o'rtacha ilgarilanma harakat kinetik energiyasi E_u ga teng

$$E_U = \frac{3}{2}RT \qquad \text{(I.30)}$$

bunda, R – universal gaz doimiysi, T – absolyut harorat, E – faqat haroratga bog'liq *(bosim, hajm va gazlarning tabiatiga bog'liq emas)*. Issiqlik sig'imi:

$$C_V = \left(\frac{dE_U}{dT}\right) = \frac{3}{2}\cdot R = \text{const}. \qquad \text{(I.31)}$$

Atom yoki molekulaga berilgan issiqlik ularning turli xil harakatlarini, ya'ni *ilgarilanma, aylanma va tebranma* harakatlarini kuchaytirishga sarflanadi:

$$C_u = C_i + C_a + C_t$$

C_i, C_a, C_t – shu xil harakatlar bilan bog'liq issiqlik sig'imlari.

Elektronning hayajonlanishiga sarflanadigan issiqlikni tashkil etuvchi issiqlik sig'imi (I.31)da e'tiborga olingani yo'q, bu hodisa faqat juda yuqori haroratda sodir bo'ladi.

Molekulaning murakkab harakati bir-biri bilan bog'lanmagan mustaqil harakatlarga bo'linishi mumkin. Mana shunday mustaqil harakatlar soniga erkin harakat darajasi deyiladi. *Masalan*, ilgarilanma harakat bir-biriga tik bo'lgan 3 ta koordinata o'qlari bo'yicha ajralishi mumkin. Demak, ilgarilanma harakat 3 ta erkinlik darajasiga ega. Bir atomli molekulalar faqat ilgarilanma harakatga ega bo'lganligidan ularning erkinlik darajasi 3 ga teng, atomning o'z o'qi atrofida aylanishi juda ham kam energiya talab qilganidan u hisobga olinmaydi.

Ko'p atomli molekulalarda ilgarilanma harakat bilan bir qatorda aylanma harakat ham mavjud. Aylanma harakatni ham bir-biriga tik 3 ta koordinata o'qlari bo'ylab ajratish mumkin. Shunga ko'ra, bir chiziq bo'ylab joylashmagan ko'p atomli molekulalar 6 ta erkinlik darajasiga ega bo'lishi kerak. Lekin bir chiziq bo'ylab joylashgan ko'p atomli molekulada atomlarni birlashtirgan o'q atrofida aylanishi juda kam energiya talab qilganidan u hisobga olinmaydi. Shunday qilib, bu xildagi molekula 5 ta erkinlik darajasiga ega.

Gaz zarrachalarining *(atom, molekula)* to'xtovsiz xaotik (tartibsiz) to'qnashishi natijasida, ularning energiyasi baravar oshadi, shu sababdan molekulyar-kinetik nazariyaga muvofiq, sistemaga berilgan energiya harakatning turiga qaramasdan, harakatning erkinlik darajalari bo'yicha bir tekis taqsimlanadi.

(I.30) tenglama va energiyaning erkinlik – darajalari bo'yicha tekis taqsimlanish prinsipiga asosan, bir *mol* gazda bitta erkinlik darajasiga $\frac{3}{2}R\frac{1}{3}=\frac{1}{2}R$ issiqlik sig'imi to'g'ri keladi. Shunday qilib, bir chiziq bo'ylab joylashmagan ko'p atomli molekulalar uchun molyar issiqlik sig'imi:

$$C_V = 6\cdot\frac{1}{2}R + C_T = 3R + C_i$$

ga teng.

Bu yerda: C_i – issiqlik sig'imining molekuladagi atomlarning tebranma harakati bilan bog'langan ulushi. To'g'ri chiziq bo'ylab joylashgan molekulalar uchun: $C_V = \frac{5}{2}R + C_T$ ga tengdir.

Molekuladagi atomlarning tebranma harakatiga mansub energiya erkinlik darajalari bo'yicha teng taqsimlanish prinsipiga emas, balki kvant mexanika qonuniga bo'ysunadi C_t ning qiymatini kvant mexanika asosida **Eynshteyn** hisoblab topgan:

$$C_T = \frac{3}{R}\sum_1^m \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \cdot e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T}-1)^2}. \qquad (I.32)$$

$\theta = \frac{h\nu}{k}$ – xarakteristik harorat; ν – ayni tebranma erkinlik darajasiga mansub tebranish chastotasi; h – Plank doimiysi; k – Boltsman doimiysi – $k = \frac{R}{N_0}$, N_0 – Avagadro soni; m – tebranma erkin harakatlar soni; p – molekuladagi atomlar soni. Bir chiziq bo'ylab joylashmagan molekulalar uchun:

$$m=3n-6.$$

Bir chiziq bo'ylab joylashgan molekulalar uchun:

$$m=3n-5.$$

Molekulada har qaysi tebranma harakat o'zining erkinlik darajasiga mansub bo'lib, u spektroskopik usul bilan topiladi, bunga mansub k esa ma'lumotnomalarda beriladi.

Yuqorida bayon etilganlarga asoslanib, issiqlik sig'imini hisoblab chiqarish mumkin.

Ma'lumki, **Dyulong–Pti** qoidasiga muvofiq, yuqori haroratda bir atomli kristall qattiq moddalarning turg'un hajmdagi atom issiqlik sig'imi taxminan 25,2 *kJ/grad·mol* (6 *kal/grad·mol*) va harorat absolyut nolga yaqinlashganda nolga teng, ya'ni $T \to 0$, $C_v \to 0$ dir.

Eynshteynning, qattiq moddalarga taalluqli tenglamasidan buni yaxshi tushunish mumkin. Bu tenglama bo'yicha haqiqatan ham harorat oshishi bilan $\frac{\theta}{T} \to 0$ yaqinlashadi va demak, $C_t \to 0$ yaqinlashadi. Yuqorida keltirilgan $C_t = 3R + C_T$ tenglamaga muvofiq $3R - U$, ya'ni 6 *kkal/grad·mol*ga yaqinlashadi. Aksincha, harorat pasaygan sari $\frac{\theta}{T} \to \infty$ va $C_t \to 0$ bo'ladi.

Eynshteyn yaratgan qattiq moddalarning issiqlik sig'imi nazariyasi keyinchalik Debay tomonidan rivojlantirildi.

Atomli kristallarning issiqlik sig'imini Debay tenglamasidan foydalanib hisoblash mumkin. Eynshteyn tenglamasi asosida kristall

moddalar uchun hisoblab topilgan issiqlik sig'imining past haroratdagi qiymati tajribada topilgan qiymatdan bir oz farq qiladi. Bu kamchilik Debay tomonidan yo'qotildi. Bir bo'g'indagi atom tebranish qo'shni bo'g'indagi atom tebranishiga ta'sir qiladi, shunga ko'ra, *Debay funksiyasi* qattiq moddada har xil qiymatga ega bo'lgan ($V=0 \rightarrow V=\infty$) tebranish chastotasi bo'lishi mumkin, deb issiqlik sig'imini haroratga qarab o'zgarishini tasvirlovchi ancha murakkab tenglamani berdi:

$$C_V = C_D(X);\ X = \frac{\theta}{T} \qquad \text{(I.33)}$$

bunda: $\theta = h\nu m / K$ – ma'lum qattiq moddaning xarakteristik harorati.

$C_D(X)$ Debay funksiyasi bo'lib, ma'lumotnomalarda $X = \theta_1 / T$ ning turli haroratdagi qiymati berilgan.

Issiqlik effektining haroratga ta'siri. Kirxgoff qonuni

Jarayon issiqlik effektining haroratga bog'liqligini Kirxgoff qonuni tushuntiradi. Reaksiya olib borilayotgan harorat o'zgarishi bilan issiqlik effektining qiymati ham o'zgaradi, ya'ni $\Delta H = f(T)$. Bu qonun shu o'zgarishni miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Masalan, o'zgarmas bosimda quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin:

$$aA+bB+...=dD+gG+...$$

a, b, d, g – stexiometrik koeffitsiyentlar.

Bu reaksiyada entalpiyaning o'zgarishi:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_{mah.} - \sum n \cdot \Delta H_{dast} = (dH_D + gH_G)... - (aH_A + bH_B + ...) \qquad \text{(I.34)}$$

bo'ladi. $\Delta H = f(T)$ ifodasini topish uchun tenglamani harorat (T) bo'yicha differensiallanadi:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \left(\left[d \cdot \frac{d\Delta H_D}{dT}\right] + \left[g \cdot \frac{d\Delta H_G}{dT}\right] - \left[b \cdot \frac{d\Delta H_B}{dT}\right] + \left[a \cdot \frac{d\Delta H_A}{dT}\right]\right)$$

Ma'lumki:

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$$

Demak:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = (dC_{P,D} + gC_{PG}, +...) - (aC_{P,A} + bC_{P,B} + ...) = \Delta C_P$$

bo'ladi. Bu yerda: ΔC_P – mahsulotlar issiqlik sig'imining yig'indisi

bilan dastlabki moddalarning issiqlik sig'imi yig'indisining farqi, u holda:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p dT$$

va

$$\Delta H = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{yoki} \quad \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

bunda, $\Delta H_2, \Delta H_1$ lar T_2 va T_1 dagi entalpiya o'zgarishlari. Agar kimyoviy jarayon izoxorik sharoitda bo'lsa: $\Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$ va umuman:

$$Q_2 = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT.$$

Bu *Kirxgoff qonunining matematik ifodasidir.*

$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ va $H = U + PV$ tenglamalarni yechish uchun issiqlik sig'imlarining haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lishi kerak. Katta aniqlik zarur bo'lmaganda bu integralni taqribiy yechish mumkin. Birinchi taxminda $\Delta C_p = 0$ deb qabul qilish mumkin, ya'ni dastlabki moddalar issiqlik sig'imining yig'indisi mahsulotlar issiqlik sig'imining yig'indisiga teng, deb taxmin qilinganda $\Delta H_2 = \Delta H_1$ bo'ladi.

Ikkinchi taxminga ko'ra, $\Delta C_p = \text{const}$ deb olinadi, ya'ni issiqlik sig'imi harorata bog'liq holda o'zgarmaydi, deyiladi. Bu taxmin birinchi taxminga nisbatan kamroq noaniqlikka olib keladi. Bu yerda ΔC_p ni turg'un son sifatida qabul qilish mumkin:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1).$$

Termokimyoviy hisobotlarda T_1 dagi ΔH_1 o'rnida standart qiymatlar ΔH^0_{298} olinadi:

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{1,298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT$$

ΔH_T – T haroratdagi entalpiyaning o'zgarishi va u **298*K*** ga teng bo'ladi:

$$\Delta H_{298} = \left(\sum \Delta H^0_{298}\right)_{\text{mahsulotlar}} - \left(\sum \Delta H^0_{298}\right)_{\text{dastlabki moddalar}}$$

Agar aniq hisoblash kerak bo'lsa, $\Delta C_p = f(T)$ni e'tiborga olish kerak.

Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning ΔH^0_{298} qiymatini $\Delta C_p = f(T)$ bog'lanishning empirik tenglamasidan va ***a, b, d...*** larning qiymatini ma'lumotnomalardan topib integrallanadi.

Agar $\sum C_1 = \sum C_2$ bo'lsa, jarayonning issiqlik effekti o'zgarmaydi, ya'ni issiqlik effekti haroratga bog'liq bo'lmay qoladi

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Termodinamika fani, uning maqsadi va vazifasi
2. Termodinamikaning asosiy tushunchalari
3. Termodinamik parametrlar
4. Termodinamik sistemalar va ularning xillari
5. Ish va uning termodinamik mohiyati
6. Kengayish ishi va uning qiymati.
7. Ichki energiya. Entalpiya. Ularning bir-biriga bog'liqligi
8. Termodinamikaning I qonuni va uning matematik ifodasi
9. Termokimyo.
10. Issiqlik sig'imi
11. O'rtacha va chin issiqlik sig'imi
12. Gaz va qattiq moddalarning issiqlik sig'imi
13. Issiqlik effekti va uning turlari
14. Standart issiqlik effekti
15. Molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti
16. Erish issiqlik effekti
17. Konsentrlash jarayonining parsial erish issiqligi
18. Gess qonuni va uning qo'llanilishi
19. Kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektining haroratga bog'liqligi
20. Kirxgoff qonuni
21. Integral, differensial erish issiqliklari

II bob. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI

Termodinamikaning birinchi qonuniga muvofiq turli *jarayonlarda energiyaning bir turi boshqa turga aylanishi energiyaning saqlanish qonuni chegarasida* ekvivalentlik qonuniga bo'ysungan holda sodir bo'ladi. Lekin birinchi qonundan foydalanib, ma'lum jarayonning ayni sharoitda sodir bo'lish-bo'lmasligini va bu jarayonning davom etish chegarasini oldindan aytib bo'lmaydi. Shunga asosan faqat jarayon sodir bo'lgan taqdirda, energiyaning qaysi turi va qanchasi boshqa tur energiyaga aylanishini ayta olamiz, xolos. Kimyo qoidalariga rioya qilib yozilgan barcha kimyoviy reaksiyalar amalda sodir bo'lavermaydi. *Misol uchun,* ma'lum sharoitda reaksiya $A+B=C+D$ o'ngdan chapga yoki chapdan o'ngga boradimi? Bu savolga birinchi qonun javob bera olmaydi. Masalan, $3H_2+N_2=2NH_3$ ekvimolekulyar nisbatda olingan bo'lsin. Reaksiya ikki tomonga borishi mumkin, bu termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. Agar reaksiya past bosimda va yuqori haroratda o'tkazilsa, juda kam miqdorda NH_3 hosil bo'ladi, ya'ni reaksiyaning unumi juda kam bo'ladi.

Tabiatda shunday jarayonlar borki, ular bir tomonlama kechadi, termodinamikaning I qonuniga zid bo'lmasa-da, teskari tomonga bormaydi. *Masalan,* akkumulyatorga ulangan simni termostatdagi suyuqlikka tushirib, uni isitish mumkin, lekin bu jarayonning teskarisini amalga oshirish mumkin emas, ya'ni suyuqlikdan uni isitish uchun ketgan issiqlikni olib, akkumulyatorni zaryadlash mumkin emas. Biror balandlikdagi ma'lum potensialga ega bo'lgan toshni suvga (yoki *yerga)* tushirib, uni isitish mumkin, lekin bunda suyuqlik olgan issiqligini olib toshni avvalgi balandligiga ko'tarish mumkin emas va hokazo. Nima uchun bir jarayonni borishi mumkinu, boshqasi mumkin emas? Jarayonlarni atroflicha, to'liq o'rganishda termodinamikaning I qonuni yetarli emas. Bu esa, yangi qonunga murojaat qilish kerakligini taqozo qiladi. Mana shunday yangi qonun – **termodinamikaning ikkinchi qonunidir.**

Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi jarayonning yo'nalishi va

borish chegarasini oldindan nazariy, ya'ni tajriba o'tkazmasdan aytib berishdan iboratdir.

Agar biror jarayonning tashqi belgilariga qarab, u qaysi jarayonga mansubligi aniqlansa, termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, jarayonning qaysi tomonga o'nalishini oldindan aytish mumkin. Buni aniqlashda ***termodinamik funksiyalar,*** deb atalgan kattaliklar – **entropiya, Gelmgols funksiyasi, Gibbs funksiyasi, kimyoviy potensial** qiymatlarining o'zgarishidan foydalaniladi. Bu funksiyalarning o'zgarishi kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini ko'rsatadi, ya'ni muvozanatning termodinamik shartlarini aniqlab beradi. Shunga ko'ra, termodinamikaning II qonuni asosan, yuqorida nomlari keltirilgan funksiyalarning turli jarayonlardagi o'zgarishini o'rganadi.

Termodinamik jarayonlar

Tabiatda sodir bo'layotgan hamma jarayonlarni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan *(tabiiy)* va o'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlarga bo'lish mumkin. Kimyoviy termodinamikada *muvozanat holat, muvozanatsiz holat, qaytar va qaytmas jarayonlar* tushunchalari mavjud.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflamasdan sodir bo'ladigan jarayonlardir (m: issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tishi, gazlarning aralashib ketishi, suvning yuqoridan pastga oqishi va b.).

Masalan, turli bosimdagi gazlar o'z bosimini tenglashtirishga intiladi, ishqalanish jarayonlarida ish issiqlikka aylanadi, elektr yuqori potensialdan past potensial tomon o'tadi, idishlarga solingan suyuqlikning sirti tenglashadi, turli bosimdagi gazlar yuqori bosimdan past bosim tomon, ya'ni bosimlar tenglashish tomoniga boradi va hokazo. Bu xildagi jarayonlar ma'lum tezlik bilan muvozanat tomon harakat qiladi. *Ular «o'z-o'zicha» boradigan yoki musbat jarayonlar deyiladi. Bu xil jarayonlarda sistema ish bajaradi, ya'ni energiya ajraladi.*

O'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflanganda sodir bo'ladigan jarayonlardir (m: gazlar aralashmasini ajratish, nasos orqali suvni pastdan tepaga tortib olish).

Tabiatda mavjud jarayonlar ma'lum tomonga yo'nalgan bo'lib, ularni «orqasiga» qaytarish uchun energiya sarflash kerak bo'ladi. Yuqoridagi jarayonlar teskari yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunday jarayonlar ko'p. Masalan, issiqlikni sovuq jismdan issiq jismga o'tkazib (masalan, *muzlatgichlarda)* issiqlikni ishga aylantirish mumkin. Bu xildagi jarayonlar energetika sanoatida keng qo'llaniladi. Lekin bu xildagi jarayonlar «o'z-o'zicha» bormaydi, ularning borishi uchun sistemaga tashqaridan qo'shimcha energiya berish, ya'ni energiya sarflash kerak bo'ladi. *Ular o'z-o'zicha bormaydigan yoki manfiy jarayonlar deyiladi.*

O'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning sodir bo'lishi uchun ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birgalikda olib borilishi kerak. *Masalan,* o'z-o'zicha bormaydigan issiqlikning ishga aylanish jarayoni o'z-o'zicha sodir bo'ladigan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi. Shunday qilib, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun *kompensatsiya zarur,* ya'ni ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birlashtirilishi, tashqaridan energiya sarf qilinishi kerak.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarda muvozanat yuzaga keladi. Sistemaning muvozanat holati deganda, vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holati tushuniladi.

Termodinamik qaytar jarayonlar

Fizikaviy kimyo faniga ideal gaz, ideal eritma tushunchalari kiritilgan. Termodinamikada ham ***ideal jarayon*** tushunchasi ishlatiladi. Bu termodinamik qaytar jarayon **(TQJ)** deb ataladi.

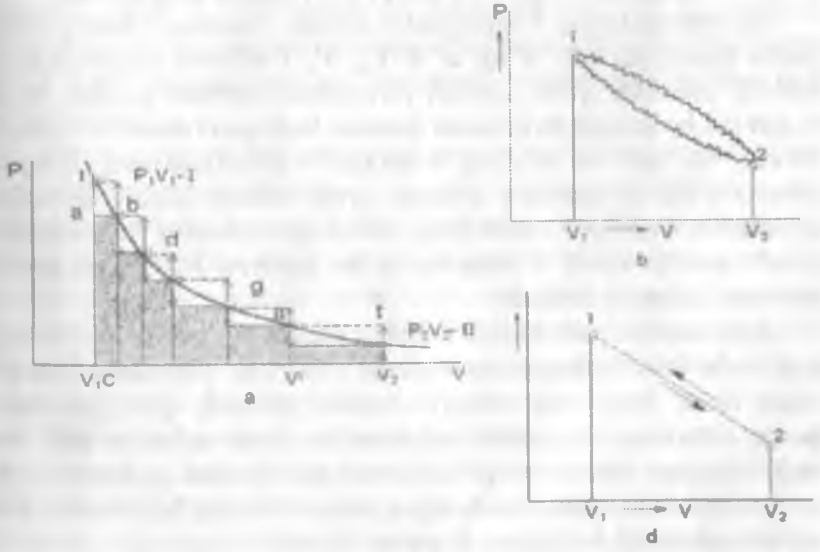
Ideal holat tushunchasini qo'llash va ularning qonuniyatlarini o'rganish amaliy va nazariy ahamiyatga egadir. Nazariy ahamiyati shundan iboratki, ideal holat real holat qonunlarini aniqlashga yordam beradi. *Masalan,* ideal gazlarning holat tenglamasi – ***Klapeyron-Mendeleyev*** tenglamasi – ***PV=nRT*** asosida real gazlarning holat tenglamasi, ya'ni – **Van-der-Vaals** tenglamasi keltirib chiqarilgan. Amaliy ahamiyati – ba'zan, ma'lum sharoitda real holat ideal holatga yaqinlashadi *(masalan, siyraklashgan gazlar),* aniq hisoblash talab qilinmaganda esa real holatga ideal holatning oddiy qo-

nunlarini qo'llash mumkin. Shunday qilib, **«ideal»** tushunchasining kiritilishi bir qancha afzalliklarga ega. **TQJ** ideal bo'lib, haqiqatda u tabiatda uchramaydigan jarayon, lekin unga ma'lum aniqlik bilan yondashish mumkin.

Agar jarayonni faqat to'g'ri tomonga emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bu vaqtda faqat sistemagina emas, balki atrofdagi muhit ham o'zining oldingi holatiga qaytsa, bunday jarayonga ***termodinamik qaytar jarayon*** deb ataladi.

Misol tariqasida, ideal gazning izotermik ravishda kengayib, so'ng siqilib oldingi holatiga qaytishini kuzataylik. Gaz porshenli idishda *(faraz qilaylik)* bo'lib, porshen ideal, ya'ni og'irligi yo'q va ishqalanishga uchramaydigan bo'lsin. Uning kengayishi va siqilishi 2.1-rasmda grafik shaklida tasvirlangan. Egri chiziq gazning muvozanat holatiga mansub, yoki uzluksiz muvozanat holatlari birlashtirilgan, ya'ni muvozanatda ma'lum hajmga ma'lum bosim to'g'ri keladi *(Boyl-Mariott* qonuni bo'yicha):

1. Sistemaning dastlabki holatida gazning hajmi V_1, bosim R_1 ga teng (2.1- a rasm); 2. II holatida V_2, R_2 ga teng.



2.1-rasm. **Termodinamik qaytar va muvozanat jarayoni:**
a – qaytmas; b – qaytar; d – muvozanat jarayonlar.

Gazni siqilish va kengayishini bir necha bosqichda olib boraylik. Porshen ustiga gaz bosimi bilan muvozanatda turgan kichik toshlar qo'yilgan bo'lsin. Agar bitta kichik tosh olinsa, gazni bosib turgan bosim birdaniga kamayadi; bu chog'da bosim *(faraz qilaylik)*, ***a*** nuqtagacha kamaysin, so'ngra, gaz shu bosimda sekin kengayib, ***b*** nuqtaga xos hajmni egallaydi va yana muvozanat holatiga keladi. Bu vaqtda gazning tashqi bosimga qarshi bajargan ishi kataklangan – ***a, b,*** cV_1 kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

Porshen ustidagi toshchalarni shu yo'sinda birin-ketin olib, *II holatiga* kelaylik. Demak, gaz I holatdan II holatga o'tganda, uning bajargan ishi muvozanat chizig'i ostidagi kataklangan yuza – II ***a, b,*** V_2, V_1 ga teng bo'ladi.

Endi xuddi shu yo'sinda gazni siqaylik. Buning uchun porshen ustiga kichik toshlar qo'yib boramiz. Bu jarayonda gaz ustidan ish bajariladi. II nuqtada porshenga kichik bir tosh qo'yilganda, uning bosimi birdaniga ***h*** gacha ortgach va so'ngra sekin-asta bu yangi bosimga to'g'ri keladigan hajmga yetguncha, ya'ni gaz ***g*** nuqtasigacha siqiladi. Bu jarayonda muhitning bajargan ishi ***hg*** chizig'idan abssissa o'qigacha bo'lgan, ya'ni hgV_1, V_2 yuzaga teng bo'ladi.

Shu yo'sinda gaz I holatgacha siqiladi. Sistema I holatga kelganda bajarilgan ish ***II hg a, b*** V_1, V_2 I kvadrat yuzasiga teng bo'ladi. *Shunday qilib, siqilish jarayonida sistema ustidan bajarilgan ish kengayish jarayonida sistema bajargan ishdan ko'ra ko'p bo'ladi.* Bu farq oq rangdagi kvadratlar yig'indisiga teng. Demak, sistema o'zining ilgarigi I holatiga qaytib keladi, lekin atrof-muhit qaytmaydi, bajarilgan ishlar farqi, sarflangan energiya farqi atrofida qoladi *(atrof soviydi)*. Shunga ko'ra, **bu jarayon *TQJ* emas, balki, qaytmas jarayon bo'ladi.**

Agar toshlar juda kichik *(cheksiz kichik)* bo'lsa (2.1- d rasm), pog'onalar ham kichrayib, *muvozanat chizig'iga* yaqinlashadi, bajarilgan ishlar farqi ham kamayib boradi. Shunday qilib, jarayonni qaytar jarayonga yaqinlashtirish mumkin *(juda sekin tezlikda boradi)*. Jarayon qancha ko'p bosqichda olib borilsa, u qaytar jarayonga shuncha yaqinlashadi. Agar jarayon bir yo'ldan borib, shu yo'ldan qaytsa (2.1- b rasm), u *qaytar bo'ladi*.

*Muvozanat holatdan, cheksiz kichik farq qilgan holatga – **kvazistatik holat** deyiladi.* Kvazistatik holatda cheksiz kichik o'zgarish

shu jarayonni to'g'ri va teskari tomonga borishiga olib kelishi mumkin. Jarayon termodinamik qaytar bo'ladi.

Shunday qilib, jarayon termodinamik qaytar bo'lishi uchun:

a) jarayon bir yo'ldan borib, shu yo'ldan qaytishi;

b) jarayonning hamma bosqichi qaytar bo'lishi;

d) jarayonning hamma bosqichi muvozanat holatidan cheksiz kichik farq, qilishi;

e) qarama-qarshi kuchlarning farqi cheksiz kichik bo'lishi kerak.

O'lchab bo'ladigan tezlikda boradigan jarayon – ***termodinamik qaytmas*** bo'ladi.

Quyida kimyoviy jarayonlarni **termodinamik qaytar ravishda olib borish usullari** bilan tanishamiz.

$$H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI.$$

Reaksiya muvozanatda turgan bo'lsin. Reaksiyani chapdan o'ngga olib borish uchun sistemaga H_2, I_2 *(yoki bittasini)*ni qo'shish yoki sistemadan *HI* ni chetlatish kerak. O'ngdan chapga siljitish uchun esa bu jarayonni teskarisini qilish kerak. Jarayon termodinamik qaytar bo'lishi uchun qo'shiladigan yoki olinadigan moddalarning miqdori har gal muvozanat konsentratsiyadan *(muvozanat holat qaror topgan paytdagi konsentratsiyadan)* cheksiz kam farq qilishi kerak.

Muvozanat va nomuvozanat jarayonlar. Nomuvozanat jarayon sistemaning ichida boradi. Agarda, sistemaning holatini belgilovchi parametrlar harorat, bosim, konsentratsiya va umuman intensiv xossalar *(sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan xossalar)* sistemaning turli joylarida *(qismlarida)* turlicha bo'lsa, bu parametrlar, massa va energiyaning tenglashishiga intilib, muvozanat tomon harakat qiladi. Bu xil jarayon izolirlangan sistemada boradi. Bunga o'z-o'ziga boruvchi jarayonlar misol bo'la oladi.

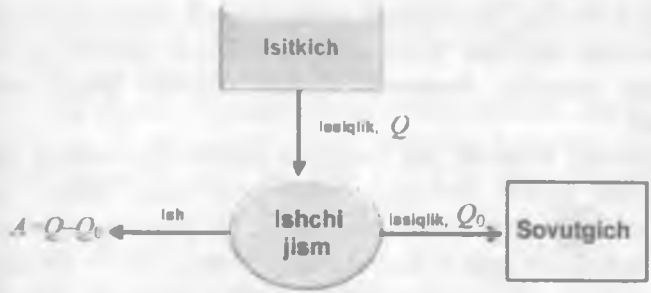
Muvozanat jarayon sistema bilan tashqi ta'sir o'rtasida boradi va sistemaning holatini belgilovchi tashqi ta'sirlar o'zgargan vaqtda sodir bo'ladi. Tashqi ta'sir o'zgarganda, sistema shu ta'sirga mos ravishda muvozanat holatiga keladi, demak, har qaysi vaqtda sistemaning parametrlari tashqi ta'sir bilan muvozanatda turadi. Agar tashqi ta'sirning o'zgarishi to'xtatilsa, shu zahoti sistemadagi mu-

vozanat jarayoni ham to'xtaydi. Bu xil jarayonlar *qaytar va qaytmas holatda* borishi mumkin.

Demak, termodinamikaning II qonuni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishini belgilab beradi. Bu qonun bir necha xil postulatlar yordamida ta'riflanadi. Bu postulatlarning hammasi bir xil natijaga olib keladi. Xohlagan postulatdan boshqa postulatlarni mantiqiy keltirib chiqarish mumkin. Amaliyotda ko'p amalga oshiriladigan energetik o'zgarishlarning bo'lishi, ya'ni *issiqlikning ishga aylanish jarayoni* **Klauzius postulati** asosida amalga oshadi. Klauzius postulatiga muvofiq – ***issiqlik issiq jismdan sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi***; «o'z-o'zicha» so'zi teskari jarayonning qandaydir sharoitda, o'z-o'zicha bo'lmasa ham sodir bo'lishi mumkinligi ma'nosini beradi. Agar shu so'z bo'lmaganda edi, faqat shu jarayon sodir bo'ladi, teskari jarayon hech qachon sodir bo'lmaydi, degan ma'no chiqar edi.

Issiqlik manbayining o'zida issiqlik ishga aylanmaydi. Buning uchun issiqlikni issiqlik manbayidan olib, ishga aylantiradigan *ishchi jism* bo'lishi kerak. *Masalan*, issiqlik gazga *(ishchi jism)* berilsa, u kengayib ish bajaradi. Davomli ish qilish uchun gazni uzluksiz kengaytirish kerak, lekin bu mumkin emas. Demak, gaz yana kengayib, ish bajarishi uchun u *siqilishi kerak*, ya'ni ishchi jism davriy ravishda kengayib-siqilib o'zgarishi kerak. Agar gaz biror haroratda kengaytirilsa va natijada ish bajarsa, u yana shu haroratda siqilishi, kengaytirilganda bajarilgan ishga teng ish sarflanishi kerak. *Foydali ish bajarilishi uchun siqilishda bajarilgan ish gazning kengayib bajargan ishidan kam bo'lishi kerak.* **Buning uchun siqilish jarayonini kengayishdagiga nisbatan pastroq haroratda olib borish kerak.** Demak, ***ishchi jism sovitilishi kerak***, ya'ni issiqlik manbayining issiqligini ishga aylantirish uchun **sovutgich ham bo'lishi shart.** Bu jarayon 2.2-rasmda sxema ravishda tasvirlangan.

Bunday holda **Klauzius** postulatiga muvofiq issiqlik manbayidan olingan Q issiqlikning hammasi ishga aylanmaydi, uning bir qismi issiq holida Q_0 – miqdorda sovutgichga beriladi va $A=Q-Q_0$ qismi esa ishga aylanadi. Issiqlikning ishga aylangan qismini Q ga nisbati $\eta = \frac{Q-Q_0}{Q}$ ***foydali ish koeffitsiyentidir.***



2.2-rasm. Issiqlikning ishga aylanishi

Bu jarayonda manbaning harorati pasayib sovutgichning harorati ko'tariladi va manbaning harorati sovutgichning haroratiga tenglashganda, issiqlikning o'tishi va demak, ish bajarilish jarayoni to'xtaydi. Hamma issiqlikni olish uchun sovutgichni absolyut nolgacha sovitish kerak, lekin bu mumkin emas. Shunday qilib, *issiqlik manbayining hamma issiqlik zaxirasini olish hamda manbadan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin emas.* **Faqat isitkichdan issiqlik olib, siklik ravishda ishlaydigan, shuningdek, uni ekvivalent miqdorda to'la ishga aylantira oladigan mashina yaratish mumkin emas *(Kelvin–Tomson postulati).*** Issiqlik manbayidan issiqlik olish jarayonni istalgancha qaytarib, issiqlik manbayidan olingan hamma issiqlikni to'liq ishga aylantira oladigan dvigatel – *ikki jinsli abadiy dvigatel (Perpetuum mobil)* deyiladi (sovutgich bo'lmagandagina bunga erishish mumkin) Shunga ko'ra, ikki jinsli abadiy dvigatel sovutgichsiz ishlaydigan mashina bo'lishi mumkin Ikkinchi qonunning yana boshqa postulatiga muvofiq, ikki jinsli abadiy dvigatel yaratish mumkin emas ***Ish to'liq issiqlikka aylanadi, lekin issiqlik ishga to'liq aylanmaydi.*** Lekin bundan issiqlikni ishga aylantirish mumkin emas, degan xulosa chiqmaydi. Bu xildagi jarayon tabiatda va sanoatda keng tarqalgan.

Ish issiqlikka aylanganda, jarayon faqat birgina jismning, issiqlik qabul qiluvchi jism termodinamik holatining o'zgarishi bilangina chegaralanadi *(masalan, ishqalanish bilan isitilganda).* Aksincha, issiqlik ishga aylanganda, issiqlik manbayining sovishi bilan bir qatorda, albatta, yana bitta yoki bir qancha jismning termodinamik holati o'zgaradi. *Termodinamikada ishchi jismning yoki bu jarayonga*

jalb etilgan boshqa jismlarning termodinamik holatining o'zgarishi ***kompensatsiya*** *deyiladi.* Shunga ko'ra, ikkinchi qonunning yana bir postulatiga muvofiq, *kompensatsiyasiz issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.*

Yuqoridagi misolda, gaz kengayib siqilishi jarayonida ish bajarilganda, gaz *(ishchi jismning)* holati jarayondan oldingi holatiga qaytadi, lekin qanday bo'lmasin boshqa bir jismning holati o'zgaradi. Bu misolda o'zgaruvchan shunday boshqa jism – *sovutgichdir.* Xuddi shu yo'sinda termodinamikaning II qonunning yana bir postulati – *agar murakkab jarayon bo'lsa, uning yagona natijasi issiqlikni ishga aylanishidan iborat bo'lgan jarayon bo'lishi mumkin emas.*

Atrof-muhit havo, dengiz suvlari, yer bitmas-tuganmas issiqlik zaxirasiga ega. Agar shu issiqlik manbalaridan issiqlikni ishga aylantirilsa, birinchi jinsli abadiy dvigatel yasab bo'lmasa ham, o'shanday ahamiyatga ega bo'lar edi, chunki issiqlik manbalari tekinga tusmoqda. Bu jarayon termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. *Lekin mumkin emas, yuqorida bayon etilgan, toshni atrofdan issiqlik olib balandlikka ko'tarish mumkin emasdek, bu manbalardan issiqlikni shunday olish mumkin emas, buning uchun sovutgich kerak bo'ladi, bunday sovutgich esa yo'q.*

Klauzius postulati quyidagicha ham ta'riflanadi: *Siklik ravishda ishlovchi uskunani issiqlikni sovutgichdan olish va uni isitkichga uzatish bilan ishlaydigan mashina qurish mumkin emas.* Ammo issiqlikni sovuq jismdan ham olish mumkin *(masalan, muzlatkich).* Lekin bu jarayon o'z-o'zicha bormaydi. Yuqori haroratli isitkich bilan T_2 haroratli sovutgich o'rtasida ikki xil mashina parallel ishlayotgan bo'lsin. Faraz qilaylik, ulardan birinchisi sovutgichdan Q_2 issiqlik olib, uni isitkichga uzatayotgan bo'lsin. Biroq bu ikkinchi qonunning asosiy postulatiga zid, bu jarayonning borishi uchun *kompensatsiya-energiya* kerak, birinchi mashina bu energiyani ikkinchi mashinaning bajargan ishidan oladi va ikkinchi mashinani bajargan ishi birinchi mashinaning bajargan ishidan kam bo'lmasligi shart. Ikkinchi issiqlik mashinasi esa isitkichdan Q issiqlik olib, uning bir qismini Q_2 sovutgichga berib, $Q_1-Q_2=\Delta Q$ hisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Yuzaki qaraganda, issiqlik sovutgichdan olin-

ganga o'xshab ko'rinsa ham lekin bu jarayonlar yig'indisida Q_1 issiqlik isitkichdan olinmoqda va Q_2 issiqlik sovutgichga berilayapti, shuning hisobiga esa ish bajarilmoqda.

Yuqorida bayon etilganlardan ko'rinib turibdiki, agar ish issiqlikka aylansa, $A \rightarrow Q$ bo'ladi, lekin issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirish mumkin emas. Bu ikki yo'nalish bir xil qiymatga ega emas. Ya'ni $A \rightarrow Q$ jarayonini, $Q \rightarrow A$ jarayoniga nisbatan ustun *(ziddiroq)* deyish mumkin. Demak, $A \rightarrow Q$ jarayon bilan bog'langan har qanday jarayon termodinamik qaytmas jarayondir, chunki qaytadan hamma issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.

Karno sikli

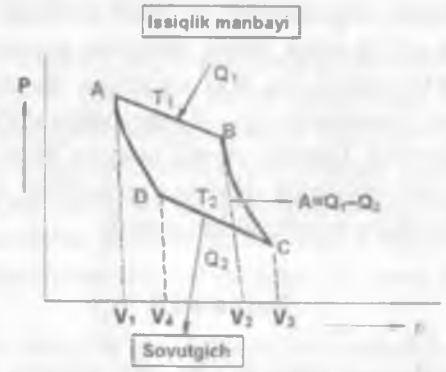
Termodinamikaning ikkinchi qonunini birinchi bo'lib 1824-yilda **S. Karno** ta'riflagan va Karno sikli nomi bilan mashhur. Shunga ko'ra, bu sikl amaliy hamda tarixiy ahamiyatga egadir. Karno siklida, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni o'z-o'zicha boruvchi jarayon bilan qo'shib birgalikda olib borish kerakligi yaqqol ko'rsatilgan. Shu bilan birga texnikada amaliy ahamiyatga ega bo'lgan foydali ish koeffitsiyenti (η) ning nimalarga bog'liqligi va uni oshirish usullari ko'rsatilgan.

Karno sikli T_1 – issiqlik manbayi va T_2 – haroratli sovutgich rezervuaridan iborat. Ular juda katta hajmda bo'lib, isitkichdan issiqlik olinganda va sovutgichga issiqlik berilganda, ularning harorati deyarli o'zgarmaydi. Hamma jarayonlar *kvazistatik muvozanat* holatidan cheksiz kichik farq qiladigan holatda bosqichlab olib boriladi. Bular esa hamma jarayonni termodinamik qaytar ravishda olib borishni ta'minlaydi. Karno sikli aylanma jarayon bo'lib, jarayondan so'ng sistema va tashqi muhit o'zining oldingi holatiga qaytadi. Ikki rezervuar o'rtasida *ishchi jism* – ideal gaz o'rnatilgan, gaz *kengaygan-siqilganda* porshen ideal holatda harakat qiladi. Karno sikli 2.3-rasmda tasvirlangan.

Karno siklida ish bajarish siklik, ya'ni *aylanma jarayon* natijasida amalga oshiriladi. Bu sikl birin-ketin boradigan to'rtta qaytar jarayondan iborat:

a) gazning izotermik kengayishi – AB izotermasi;

b) gazning adiabatik kengayib, sovishi – BC adiabatasi;
d) gazning izotermik siqilishi – CD izotermasi,
e) gazning adiabatik siqilib, isishi – DA adiabatasi.



2.3-rasm. **Karno sikli**

Karno siklidagi to'rtta jarayonda bajarilgan ish miqdori quyidagi qiymatlarga egadir:

a) 1 *mol* ideal gaz issiqlik manbayidan Q issiqlik olib, T_1 haroratda V_1 dan V_2 gacha AB izoterma bo'ylab qaytar tarzda kengaysin; bunda sistema bajargan ish A_1 bo'lsin, sistemaning bajargan ishi musbat (+), sistema ustidan bajarilgan ish manfiy (–) ishora bilan belgilanadi:

$$A_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(II.1)}$$

Bu ish miqdori $AB\,V_2, V_1$ kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

b) birinchi jarayon natijasida B nuqtaga kelgan gazni issiqlik manbayidan ajratib, adiabatik ravishda (ya'ni Q=const) V_3 gacha kengaytiramiz. Bu kengayishda sistema issiqlik manbayidan ajratilganligi sababli, o'zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi:

$$A_2 = -dU = C_V(T_2 - T_1) \qquad \text{(II.2)}$$

bu ish miqdori $BC\,V_3, V_2$ kvadrat yuzaga teng bo'ladi.

d) sistema T_2 da CD izotermasi bo'ylab V_3 dan V_4 gacha siqilganida, sistema ustidan bajarilgan ish quyidagiga teng bo'ladi:

$$-A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad \text{(II.3)}$$

ish miqdori $CD\,V_4, V_3$ kvadrat yuzaga teng.

e) siklning oxirida ideal gaz V_4 dan dastlabki hajmi V_1 gacha DA bo'ylab adiabatik siqilganida bajarilgan ish:

$$\Delta U = C_V(T_1 - T_2); \quad -A_4 = \Delta U,$$

ya'ni

$$A_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2) \qquad \text{(II.4)}$$

bu ish $AD\,V_4V_1$ kvadrat yuzaga teng bo'ladi

Agar Q_1 – issiqlikdan olingan va Q_2 – sovutgichga berilgan issiqlik bo'lsa, umumiy bajarilgan ish:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4.$$

Bunda A_2 bilan A_4 ning qiymati teng, lekin ishorasi qarama-qarshi bo'lganligidan

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3 = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} \qquad \text{(II.5)}$$

BC va DC adiabatik jarayoniarga **Puasson formulasi** tatbiq etilsa:

BC jarayon uchun: $T_1V_2^{k-1} = T_2V_3^{k-1}$

DA jarayon uchun: $T_1V_1^{k-1} = T_2V_4^{k-1}$ bo'ladi hamda ularni bir-biriga bo'lib, k–1 darajali ildizni olsak, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

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

bu ish $ABCD$ kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

Bu tenglamaning o'ng tomonini Q_1 ga, chap tomonini unga teng bo'lgan $RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$ ga bo'lsak:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(II.6)}$$

bo'ladi.

Q_1–Q_2 ayirma isitkichdan olingan issiqlikning ishga aylangan qismini ifodalaydi, uning Q_1 ga nisbati *foydali ish koeffitsiyenti* **(FIK)**ga teng:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(II.7)}$$

bo'ladi.

Bunda: T_1 – isitkich harorati, T_2 – sovutgich harorati.

Shunday qilib, FIK isitkich va sovutgichning haroratlarining *farqiga bog'liq bo'lib, ishchi jism qanday material* ***(modda)****dan tashkil*

topganligiga, ya'ni uning tabiatiga bog'liq emas **(Karno-Klauzius teoremasi).**

(II.7) formula 1850-yilda R.Klauzius taklif etgan ta'rifga mos keladi: **«Issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zicha o't-maydi».**

V.Ostvald bu qonunni quyidagicha ta'rifladi: «Ikkinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas», ya'ni isitkichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantiradigan *(ya'ni sovutgichga bermasdan)* mashina qurib bo'lmaydi.

Demak, termodinamikaning ikkinchi qonuni energiyaning istalgan shakli issiqlikka aylanishi *(o'tishi)* mumkinligini, lekin issiqlik energiyasi boshqa turdagi energiyaga to'liq o'tmasligini ta'kidlaydi

Issiqlikning ishga aylanish imkoniyati (II.7) tenglama bilan chegaralangan bo'lib, η doimo birdan kichik bo'ladi va qaytar ravishda ishlovchi har qanday mashinaning foydali ish koeffitsiyenti (II.7) tenglamadan ko'p bo'lishi mumkin emas **(Karno qonuni).**

Demak, **FIK**ning qiymati har doim **($\eta<1$)** birdan kichik.

T_1= 400 K	T_2= 100 K bo'lsa,	η=0,75
T_1= 400 K	T_2= 200 K bo'lsa,	η=0,50
T_1= 400 K	T_2= 300 K bo'lsa,	η=0,25

Haroratlar farqi qancha kam bo'lsa, issiqlikning shuncha kam qismi ishga aylanadi. Ishga aylanmayotgan qismi esa ortib boradi. Ana shu ishga aylanmayotgan energiyani hisobga olish uchun 1865-yilda nemis olimi ***R.Klauzius*** **«entropiya»** tushunchasini kiritdi

Bir xil harorat chegarasida (T_1–T_2) qaytar va noqaytar ishlovchi mashinalar bo'lsa, noqaytar ishlovchi mashinaning FIK hamisha kam bo'ladi. Mashinaning ishlash jarayonida, qanday bo'lmasin noqaytar jarayon borsa, (*masalan, ishqalanish natijasida ish issiqlikga aylansa*) u FIKning kamayishiga olib keladi. Jarayon qaytar jarayonga yaqinlashgan sari ko'p ish bajariladi. Shunday qilib, qaytar ravishda ishlovchi mashinaning FIK eng ko'p bo'ladi va *maksimum ish* bajariladi, bu ishga A_{mak} – *maksimum ish deyiladi*

Entropiya

Izotermik qaytar jarayonda jismga berilgan issiqlikning uning absolyut haroratga nisbati entropiya deyiladi, ya'ni:

$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ va cheksiz kichik o'zgarishlar uchun $dS = \frac{dQ}{T}$.

Yuqorida keltirilgan **(II.6)** tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1};\quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1};\quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

yoki

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};\quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \qquad \text{(II.8)}$$

Olingan yoki berilgan issiqlikning shu issiqlik manbayi haroratiga nisbati Q/T ga *keltirilgan issiqlik*, deyiladi. Q_1 bilan Q_2 teng bo'lmasa ham Q_1/T_1 va Q_2/T_2 ning o'zaro tengligi (III 8) tenglamadan ko'rinib turibdi. Shunday qilib, *Q/T yo'lga bogliq emas, ya'ni to'liq funksiyalardir.*

Agar **Karno sikli** bir qancha kichik sikllardan tashkil topgan deb faraz qilinsa, bunda birinchi siklning sovutgichi ikkinchi siklning issiqlik manbayi bo'lib, bu manba olgan issiqlikning hammasini ikkinchi siklga bersa, ikkinchi siklning sovutgichi uchinchi siklning issiqlik manbayi bo'ladi va hokazo, u holda (II 8) tenglamani quyidagi shaklda yozish mumkin bo'ladi:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{\delta Q_3}{T_3} + \ldots = 0$$

yoki

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad \text{(II.9)}$$

yoki $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$

$\oint$ – ishorasi yopiq kontur bo'yicha olingan integralni ifodalaydi.

Matematika nazariyasiga muvofiq, agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa, shunday bir funksiya borki, uning to'la differensiali integral ostidagi ifodaga teng bo'ladi. Bu funksiya S bilan belgilanadi. Bu funksiyani **Klauzius** *entropiya* deb atagan. **Entropiya** – grekcha **«o'zgarish»** degan ma'noni bildiradi. Entropiya jismda qancha *foydasiz energiya* borligini ko'rsatadi.

S ning to'la differensiali:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(II. 10)}$$

bo'ladi.

Entropiya qiymati $J/kmol \cdot grad \left(\frac{kal}{mol \cdot grad} \right)$ bilan ifodalanadi.

Entropiya ham xuddi sistemaning ichki energiyasi singari ***sistemaning holat funksiyasi*** *(to'liq funksiya)* bo'lib, uning o'zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq, jarayonning yo'liga bog'liq emas. Shunga ko'ra, sistema 1-holatdan 2-holatga o'tsa, entropiyaning o'zgarishi:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \qquad \text{(II.11)}$$

bilan ifodalanadi. 1909-yilda yunon matematigi *Karateodor* entropiyaning haqiqatda ham mavjudligini isbotladi va termodinamikaning II qonunini hech qanday farazsiz matematik usullar bilan ta'rifladi.

Entropiya moddaning miqdoriga bog'liq, demak, *ekstensiv miqdordir*. Entropiya additiv *(yig'indi)* miqdordir, ya'ni sistema entropiyasi uni tashkil etgan tarkibiy qismlar entropiyasi yig'indisiga teng, uning o'zgarishi esa ayrim bo'laklar entropiyasi o'zgarishi yig'indisiga teng; murakkab jarayon entropiyasining o'zgarishi jarayonni tashkil etuvchi ayrim jarayonlar entropiyalarining o'zgarishlari yig'indisiga teng.

Termodinamikaning II qonunini asosiy tenglamasi

Yuqorida bayon etilganidek, entropiyaning qiymati isitkichdan olingan *(yoki sovutgichga berilgan)* issiqlik miqdoriga va bu jarayon qaysi haroratda borganligiga bog'liq, ya'ni $S=\varphi\ (Q,\ T)$. Bu bog'lanish turli jarayonlar uchun turli ko'rinishda ifodalanadi. ***Karno*** sikliga ko'ra *qaytar jarayonlarda* bu bog'lanish

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(II.12)}$$

yoki

$$\delta Q = TdS \qquad \text{(II.13)}$$

shaklida ifodalanadi.

(II.7) tenglamadan:

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

Qaytmas izotermik (noqaytar) *o'z-o'zicha boradigan jarayonlarda* issiqlik manbayidan olingan issiqlikning qaytar jarayonga nisbatan kamroq qismi ishga aylanganligidan,

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

edi, bundan:

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{T}\right)_{qaytar} \geq \left(\frac{Q_1 - Q_2}{T}\right)_{qaytmas} \qquad \text{(II.12.a)}$$

$$\delta Q_{qaytar} \geq \delta Q_{qaytmas}. \qquad \text{(II.14)}$$

Demak (II.12) va (II.13) tenglamalardan har qanday ***noqaytar jarayon uchun*** $dS > \frac{dQ}{T}$ kelib chiqadi (II.14) yoki entropiyaning matematik ifodasini umumiy ko'rinishi:

$$TdS \geq dQ \qquad \text{(II.15)}$$

bo'ladi. (II.12) va (II. 14) tenglamalarni birlashtirib, quyidagicha yozish mumkin:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \qquad \text{(II.16)}$$

hamda

$$TdS \geq \delta Q \qquad \text{(II.17)}$$

bo'lsa, bunda tenglik ishorasi qaytar va tengsizlik ishorasi qaytmas, o'z-o'zicha boradigan jarayonlarga mansub. (II.16) (II.17) tenglamalar **ikkinchi qonunning asosiy tenglamasi bo'lib,** uning matematik ifodasidir. Bu (II.17) tenglamaning qiymati termodinamikaning I qonunining asosiy tenglamalari (II.9 va II.10)ga qo'yilsa, I va II qonunlarning umumlashgan tenglamasi kelib chiqadi:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

$$\boxed{TdS \geq dU + PdV} \qquad \text{(II.18)}$$

Umuman, **jarayonning bajargan ishi foydali ishdan va kengayishi mexanik ishdan iborat bo'lishi mumkin:**

$$\delta A = \delta A' + PdV$$

bu yerda: A' – foydali ish, PdV – kengayishning mexanik ishi.

(II.18) tenglamadan:

$$\delta A \leq TdS - dU \qquad \text{(II.19)}$$

bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, bir xil isitkich va sovutgich orasida qaytar va qaytmas ravishda ishlaydigan mashina ishlasa, qaytar

ishlovchi mashina ko'p ish bajaradi va bu ish maksimum *ish* – A_{max} deyiladi. Shunga ko'ra, mashinaning FIKni oshirish uchun, mumkin qadar qaytar tarzda ishlatishga intilish kerak. A qaytmas ishlovchi mashinaning bajargan ishi bo'lsa:

$$\alpha = \frac{A}{A_{max}} \leq 1. \qquad (II.20)$$

α – *qaytarlik darajasi* α qancha katta bo'lsa, qaytarlik darajasi shuncha yuqori bo'ladi va α 1 ga yaqinlashadi.

Jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat sharti

Izolirlangan sistemada jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini va qaysi sharoitda muvozanat qaror topishini *entropiyaning o'zgarishidan* bilish mumkin. Izolirlangan sistema atrofdan *energiya olmaydi va bermaydi*, ya'ni bu xil almashinish bo'lmaydi. Shunga ko'ra, izolirlangan sistemada U=**const**, dU=**0** va V=**const** bo'ladi.

(II.16) va (II.17) tenglamalar izolirlangan sistemaga nisbatan qo'llanilsa va bu sistemada Q=const ekanligi ko'zda tutilsa, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$dS \geq O_1; \quad S_2 - S_1 \geq 0. \qquad (II.21)$$

Izolirlangan sistemaning entropiyasi o'zgarmaydi *(yoki ortadi)*. Demak, **qaytar jarayonlarda:**

$$dS = 0 \text{ yoki } \Delta S = 0. \qquad (II.22)$$

Demak, izolirlangan sistemada qaytar jarayon borganda entropiya o'zgarmaydi. **Qaytmas jarayonlarda** (II.21) tenglamaga muvofiq:

$$dS > 0 \text{ yoki } \Delta S > 0 \qquad (II.23)$$

bo'ladi.

O'z-o'zicha boradigan barcha jarayonlar qaytmas bo'lganligidan sistema entropiyasi ortadi. Buni quyidagicha ta'riflash mumkin: *izolirlangan sistemada jarayon ikki tomonga borishi mumkin bo'lsa, faqat sistemaning entropiyasi ortadi va o'z-o'zicha boradigan jarayonlar sodir bo'ladi, ya'ni sistema entropiyasini oshiradigan jarayonlargina o'z-o'zicha borishi mumkin.* Agar entropiya kamaysa, (ΔS<0) jarayon bormaydi.

Qaytmas jarayonda entropiyaning o'zgarishini kuzataylik: T_A va T_B haroratli ikki jism A, B berilgan bo'lsin. Faraz qilaylik, A dan B

ga Q miqdorda issiqlik o'tsin. Ma'lumki, bu jarayon qaytmas jarayon, «1» ishora sistemaning boshlang'ich, «2» ishora sistemaning so'nggi holatini ifodalasin, A va B moddalarda entropiyaning o'zgarishi:

$$S_{A_2} - S_{A_1} = -\frac{Q}{T_A}; \quad S_{B_2} - S_{B_1} = +\frac{Q}{T_B}$$

entropiyaning umumiy o'zgarishi – ΔS_T o'zgarishlar yig'indisiga teng:

$$\Delta S = (S_{A_2} - S_{A_1}) + (S_{B_2} - S_{B_1}) = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = \frac{Q(T_A - T_B)}{T_A \cdot T_B}.$$

Shartimiz bo'yicha, $T_A > T_B$; *demak*, ΔS *noldan katta bo'ladi, ya'ni*

$$\Delta S > 0;\ (S_2 - S_1) > 0. \qquad \text{(II.24)}$$

Izolirlangan sistemada jarayon borishi bilan uning entropiyasi ham orta boradi, shu bilan bir qatorda u muvozanat holatiga yaqinlasha boradi. Entropiya maksimal qiymatga yetganda, muvozanat qaror topadi. Shunday qilib, izolirlangan sistemada boradigan jarayonlarda termodinamik muvozanat shartini quyidagicha yozish mumkin:

$$dS = 0;\ d^2S < 0. \qquad \text{(II.25)}$$

Agar ish issiqlikka aylansa, II qonun bo'yicha, bu issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirib bo'lmaydi, natijada energiyaning ish bajarish xususiyati pasayadi, shu ma'noda energiya qadrsizlanadi. Ikkinchi tomondan, jarayon qaytmas bo'lganligidan bu vaqtda entropiya ortadi. *Shunday qilib, entropiyaning ortishi energiyaning qadrsizlanishi o'lchovi sifatida xizmat qiladi.*

Kimyoviy reaksiyalarning o'z-o'zidan sodir bo'lishi uchun ham $\Delta S > 0$ bo'lishi kerak.

Misollar:

$C_{(ko'mir)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)} \rightarrow \Delta S > 0$ jarayon o'z-o'zidan boradi.

$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \Leftrightarrow 2NH_{3(g)} \rightarrow \Delta S < 0$ jarayon o'z-o'zidan bormaydi.

$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2HCl_{(g)} \rightarrow \Delta S = 0$ muvozanat holatda bo'ladi.

Oddiy moddalarning entropiyasi «0»ga teng emas. Kimyoviy reaksiyalarda ΔS ning o'zgarishi standart sharoitda (T=298K, P=101,3 kPa) hosil bo'lgan mahsulotlarning entropiyalari yig'indisidan dastlabki moddalar entropiyalarining ayirmasiga teng bo'ladi. Masalan, $aA+bB=cC+dD$ kimyoviy reaksiya uchun ΔS^0:

$$\Delta S^0 = (dS_D^0 + qS_C^0)_{mahs.} - (aS_A^0 + bS_B^0)_{dast.\ moddalar} \qquad \text{(II.26)}$$

ga tengdir. Bu yerda: ΔS^0 – 1 *mol A, B, G, D* moddalarning *standart sharoitdagi* entropiyasi ΔS^0 qiymatlari jadvallarda keltiriladi. O'lchov birligi ***kJ/mol·K.***

Yuqoridagilarni e'tiborga olgan holda S ni turli termodinamik jarayonlarda o'zgarishini ko'rib chiqamiz.

Entropiya izolirlangan sistemalarda jarayonning o'z-o'zidan sodir bo'lish mezoni hisoblanadi.

Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

Tabiatdagi barcha real jarayonlar qaytmas jarayonlar ekanligi yuqorida qayd qilindi. Qaytmas jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi (II.14) va (II.15) tenglamalar bilan ifodalanadi. Lekin bu tenglamalar tengsiz bo'lganligidan ulardan foydalanib, *entropiyaning o'zgarishini hisoblab chiqarish mumkin emas*. Ikkinchidan, entropiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning qaytar yoki qaytmas tarzda borishiga bog'liq emas, ya'ni bu ikki xil jarayonda entropiyaning o'zgarishi bir xil.

Faqat $A_{qaytar} > A_{qaytmas}$ hamda $\Delta Q_{qaytar} > \Delta Q_{qaytmas}$ bo'lganligidan $dS \geq \frac{dQ}{T}$ bo'ladi.

Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini hisoblashda (II.12) va (II.13) dan foydalaniladi:

$$\delta Q = TdS \qquad \text{(II.27)}$$

bu tenglamani ikki holat uchun integrallash kerak va unda

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \qquad \text{(II.28)}$$

bu yerda: S_1, S_2 – entropiyaning dastlabki va so'nggi holatdagi qiymati. ***Izotermik jarayon*** (T=const). Bu xil jarayonlarga moddalarning faza o'zgarishi, ya'ni bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga, bir kristall shaklidan ikkinchisiga o'tishi kabi jarayonlar misol bo'ladi. Bu jarayonlarda harorat turg'un bo'lganligidan (II.27) tenglamadagi T ni integralning tashqarisiga chiqarib, jarayonning yo'nalishi ma'lum bo'lganligidan (izotermik jarayon) $\delta Q \rightarrow dQ$ ni olamiz. Q – to'la funksiya xossasiga ega, dQ ni integrallash mumkin.

$$dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1}\delta Q = \frac{Q_T}{T}; \quad S = \frac{Q_T}{T} \qquad \text{(II.29)}$$

Q_T – jarayonning issiqlik effekti (*yashirin o'tish issiqligi*). Agar jarayon turg'un bosimda borsa:

$$Q_T = \Delta H,$$

demak,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \qquad \text{(II.30)}$$

T – o'tish harorati.

Modda yuqori haroratli holatda bo'lsa, uning entropiyasi katta bo'ladi. *Masalan*, 1 *mol* suvning entropiyasi 1 *mol* muzning entropiyasidan $22{,}01 \cdot 10^6$ *J* (5,256 *kkal*) ortiq

Isitish. Moddalarni turg'un bosimda ***(izobarik)*** yoki turg'un hajmda ***(izoxorik)*** qizdirish mumkin.

Turg'un bosimda n *mol* moddani dT haroratgacha qizdirish uchun ketgan issiqlik:

$$\delta Q = nC_P dT \qquad \text{(II.31)}$$

Q ning bu qiymati (II.28) tenglamaga qo'yilsa:

$$dS = n\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}$$

Agar T_1=298 *K* ga teng bo'lsa, ya'ni standart sharoitda ΔS^0_{298}

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + n\int_{298}^{T} \frac{C_P dT}{T} \qquad \text{(II.29.a)}$$

bo'ladi.

Bu integralni yechish uchun C_P ning haroratga bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak. Lekin katta aniqlik talab qilinmaganda yoki haroratlarning kichik oralig'ida C_P=const deb qabul qilish mumkin: U holda:

$$\Delta S_T = n\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} = nC_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(II.32)}$$

bo'ladi.

Shuningdek, agar jarayon *izoxorik* bo'lsa

$$\Delta S_T = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad \text{(II.33)}$$

(II.32) va (II.33) tenglamalardan ma'lum bo'lishicha, qizdirilganda moddalarning entropiyasi ortar ekan.

Modda holatining o'zgarishi. Gazlarning harorati, hajmi va bosimi o'zgarganda entropiyasi ham o'zgaradi. Ideal gaz holatlari-

ning o'zgarishini kuzatamiz. Termodinamikaning I va II qonunning muvozanat jarayonlari uchun *umumlashgan tenglamasi* (II.18)dan

$$TdS = dU + pdV \quad \text{yoki} \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

lardan foydalanamiz: $dU = nC_V dT$ va $= \frac{nRT}{V}$ qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa, ideal gazlar uchun quyidagicha bo'ladi:

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V}dV,$$

bu yerda: C_V=const, ya'ni C_V haroratga qarab o'zgarmaydi, deb faraz qilib, tenglama integrallansa:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(II.34)}$$

hosil bo'ladi. Agar T_1=T_2 bo'lsa, ya'ni gazning V_1 dan V_2 gacha kengayishi izotermik ravishda borsa, $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$ bo'lganligidan:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(II.35)}$$

bo'ladi. Demak, gaz kengayganda, uning entropiyasi ortar ekan.

Ikki holat tenglamalari P_1V_1=RT_1 va P_2V_2=RT_2 dan, ideal gazlar uchun $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2P_1}{T_1P_2}$ bo'lganligidan, V_2/V ning qiymati (II.34) tenglamaga qo'yilsa:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2P_1}{T_1P_2} =$$

$$= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_2}{P_1} = n(C_V + R)\frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_1}$$

$$\Delta S = nCp \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Agar T_2=T_1 bo'lsa,

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \qquad \text{(II.36)}$$

bo'ladi.

Demak, gazning bosimi ortishi bilan uning entropiyasi kamayar ekan.

Gazning turli hajm va bosimdagi entropiyasini quyidagicha hisoblash mumkin: ideal gazlar qonuniga muvofiq $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1}$ va T_2/T_1 ning bu qiymatini (II.34) tenglamaga qo'yilsa:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{P_2V_2}{P_1V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_V \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$= nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + n(C_V + R) \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nCp \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{(II.37)}$$

Gazlarning aralashishi – *diffuziya*. Ikki xil gaz devor *(porshen)* bilan ajralgan bo'lsin, birinchi gazdan n_1 *mol* (*hajmi* V_1) va ikkinchisidan n_2 *mol* olaylik (*hajmi* V_2). Devordagi teshik orqali gazlar biri-birida diffuziyalansin. Ma'lum vaqt o'tgandan so'ng butun hajmda (V_1+V_2) ikkala gaz bir tekisda tarqalsin. Bu jarayon turg'un harorat va turg'un bosimda borsin. Bu jarayon natijasida birinchi gaz V_1 dan (V_1+V_2) gacha, ikkinchi gaz esa V_2 dan (V_1+V_2) gacha kengayadi. (II.35) tenglamaga muvofiq birinchi gaz entropiyasining o'zgarishi:

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

Ikkinchi gaz entropiyasining o'zgarishi:

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

bo'ladi.

Entropiyaning umumiy o'zgarishi:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad \text{(II.38)}$$

Agar N_1, N_2 gazlarning *mol* nisbatlari bo'lsa va

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \text{ va } N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

bu qiymatlar (III.38) tenglamaga qo'yilsa:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2)$$

ga teng bo'ladi.

Agar entropiyaning o'zgarishi bir *mol* gazlar aralashmasidan hosil bo'lgan gazlar aralashmasiga nisbatan hisoblansa:

$$\Delta S = -R\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \ln N_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln N_2\right)$$

yoki

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad \text{(II.38.a)}$$

tenglama hosil bo'ladi.

Bu jarayonda *sistema entropiyasining ortishi* yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdi.

Gibbs va Gelmgols energiyalari (izotermik potensiallar)

Izolirlangan sistemalarda jarayonning yo'nalishini va muvozanatning qaror topish shartini entropiya qiymatlarining o'zgarishi ifodalaydi. Izolirlanmagan sistemada turg'un haroratda boradigan jarayonlarda bu vazifani **Gibbs** va **Gelmgols** *energiyalari (funksiyasi)* bajaradi. Bu ikkala funksiya 1960-yilgacha izotermik potensiallar deb, ya'ni Gelmgols energiyasi – *izoxorik potensial* yoki erkin energiya, Gibbs energiyasi – *izobarik potensial* yoki termodinamik potensial, deb yuritilardi. Hozir ham «izotermik potensial» atamasi ishlatib turiladi. Gelmgols va Gibbs energiyalari holat funksiyasi, ya'ni to'liq funksiya bo'lganligidan Gelmgols yoki Gibbs funksiyasi, deb ham ataladi.

Ko'p jarayonlar *izotermik-izoxorik ravishda* – turg'un harorat va turg'un hajmda (T=const, V=const) yoki *izotermik-izobarik ravishda* turg'un harorat va turg'un bosimda (T=const, P=const) boradi. Shunga ko'ra, izotermik-izoxorik jarayonlarda Gelmgols funksiyasi, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs funksiyasi qo'llaniladi. Gelmgols energiyasi (funksiyasi) odatda, F harfi bilan Gibbs energiyasi esa (funksiyasi) ko'pincha G (ba'zan z va F) harfi bilan belgilanadi.

Izotermik-izoxorik jarayonlarda uning yo'nalishini va muvozanat shartini Gelmgols energiyasi qiymati, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi qiymatining o'zgarishi ifodalaydi.

Gelmgols funksiyasi. Izotermik-izoxorik jarayonlarga I va II qonunlarning asosiy tenglamasini tatbiq etamiz:

$$TdS \geq dU + \delta A \quad \text{yoki} \quad \delta A \leq TdS - dU.$$

Sistema I holatdan II holatga kelganda, bu funksiyalar qiymatining o'zgarishini aniqlash uchun yuqoridagi ifodani T=const holda integrallash kerak:

$$\int_1^2 \delta A \leq T\int_1^2 dS - \int_1^2 dU$$

$$\delta A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

yoki

$$A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Agar

$$F = U - TS \qquad \text{(II.39)}$$

deb qabul qilinsa,

$$A \leq F_1 - F_2 = \Delta F \qquad \text{(II.40)}$$

F – **Gelmgols funksiyasi** (yoki izoxorik-izotermik potensial)

Shunday qilib, izotermik-izoxorik jarayonda bajarilgan ish Gelmgols funksiyasining kamayishiga teng yoki undan kichik bo'ladi.

Agar jarayon qaytar bo'lsa, maksimal ish – A_{max} bajariladi va u Gelmgols funksiyasining kamayishiga teng bo'ladi:

$$A_{max} = -\Delta F \qquad \text{(II.41)}$$

Qaytar bo'lmagan jarayonlarda esa, bajarilgan ish Gelmgols funksiyasining kamayishidan kam bo'ladi $A < -\Delta F$. (II.38) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = F + TS. \qquad \text{(II.42)}$$

Demak, sistemaning *ichki energiyasini* ikki energiya yig'indisidan – Gelmgols funksiyasi F va bog'langan energiya TS dan iborat, deb qarash mumkin. (II.39), (II.41) tenlamalardan:

$$A = -\Delta F = -\Delta(U - TS).$$

Bu tenglamaga muvofiq, F ichki energiyaning ishga aylanishi mumkin bo'lgan, TS ishga aylanishi mumkin bo'lmagan qismidir va u faqat issiqlikka aylanadi.

Agar sistemaga tashqaridan faqat bosim ta'sir etayotgan bo'lsa:

$$\delta A = PdV.$$

Bu vaqtda

$$TdS \geq dU + PdV. \qquad \text{(II.43)}$$

Bundan:

$$dU \leq TdS - PdV.$$

Ikkinchi tomondan $F=U-TS$ bo'lib, bu tenglama differensiallansa:

$$dF \leq dU - SdT - TdS$$

kelib chiqadi.

Bu tenglamaga (II.43) tenglamadan dU ning qiymati olib qo'yilsa:

$$dF \leq -SdT - PdV \qquad \text{(II.44)}$$

va qaytar jarayon uchun:

$$dF = -SdT - PdV \qquad \text{(II.45)}$$

hosil bo'ladi.

Turg'un haroratda (T=const) sistema V_1 gacha kengaysa va T=const ekanligidan, dT=0 va (II.45) tenglama $dF=-PdV$ bo'ladi.

Agar $dF = -PdV = -\frac{RT}{V}dV$ integrallansa:

$$\Delta F = -nRT \ln \frac{V_1}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{(II.46)}$$

ga teng bo'ladi.

Demak, (II.45)dan $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$; $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ va izotermik-izoxorik sharoitda (T=const, V=const) dT=0, dV=0 bo'lganligidan $dF = 0$ bo'ladi.

Izoxorik va qaytmas jarayonlar uchun:

$$dF < -SdT - pdV.$$

Izotermik-izoxorik sharoitda:

$$dF < 0. \qquad \text{(II.47)}$$

Umuman, qaytar va qaytmas jarayon uchun:

$$dF \leq 0. \qquad \text{(II.48)}$$

Bundan ma'lumki, turg'un harorat va turg'un hajmda qaytar jarayon borganda, *Gelmgols* funksiyasining qiymati o'zgarmaydi – qaytmas, o'z-o'zicha boradigan jarayon sodir bo'lganda, Gelmgols funksiyasining qiymati kamayadi, ya'ni bu sharoitda jarayon Gelmgols funksiyasi kamayadigan yo'nalishda boradi. Gelmgols funksiyasining qiymati minimumga yetganda, muvozanat qaror topadi. Demak, muvozanat shartining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$dF = 0, \; d^2F \leq 0. \qquad \text{(II.49)}$$

Gibbs funksiyasi. Turg'un harorat va turg'un bosimda boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartini ***Gibbs*** funksiyasi (G) qiymatining o'zgarishi ifodalaydi. Kengayish va mexanik ish bilan bir qatorda, ishning boshqa xillari ham hisobga olinganda umumiy bajarilgan ish:

$$\delta A = \delta A' + PdV$$

ga teng, bunda, A – *foydali ish*. Ishning bu qiymati (II.18) tenglamaga qo'yilsa:

$$\delta A' \leq TdS - dU - PdV$$

va bu tenglama integrallansa:

$$A' \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1)$$

yoki

$$A' \le (U_1 - TS + PV_1) - (U_2 - TS_2 + PV_2).$$

Agar

$$G = U - TS + PV$$

deb belgilasak, G – *Gibbs energiyasi* bo'ladi.

Yuqoridagi tenglamadan:

$$A' \le -\Delta G$$

izotermik-izobarik sharoitda boradigan qaytar jarayon uchun

$$A_{max} = -\Delta G \qquad \text{(II.50)}$$

kelib chiqadi. Bunda maksimal foydali ish Gibbs funksiyasining kamayishiga teng. Gibbs funksiyasi ta'rifiga muvofiq:

$$G = U + PV - TS = H - TS. \qquad \text{(II.51)}$$

Demak, (II.51) tenglamadan: $H = G + TS$ kelib chiqadi. Bu tenglamadan G – izotermik-izobarik jarayonlarda sistema energiyasi zaxirasining ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi. Agar (II.51) tenglama differensiallansa:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP.$$

(II.18) tenglamaga muvofiq, $dU \le TdS - PdV$ ekanligi e'tiborga olinsa va dU ning qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$dG \le -SdT + VdP. \qquad \text{(II.52)}$$

Qaytar jarayon uchun:

$$dG = -SdT + VdP. \qquad \text{(II.53)}$$

Qaytmas jarayon uchun:

$$dG \le -SdT + VdP. \qquad \text{(II.54.a)}$$

Izotermik jarayonda – harorat turg'un bo'lganda (T=const) dT=0 bo'ladi va $-SdT$=0 hamda bu tenglama $dG = VdP$ ko'rinishni o'ladi. Ideal gazlar uchun:

$$VP = nRT; \; V = \frac{nRT}{P}.$$

Demak,

$$dG = VdP = \frac{nRTdP}{P}, \; \Delta G = \frac{nRTdP}{P} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \qquad \text{(II.54.b)}$$

Agar jarayon izotermik-izobarik ravishda borsa, dT=0, dP=0 bo'ladi va (II.52) tenglama quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$dG \le 0. \qquad \text{(II.55)}$$

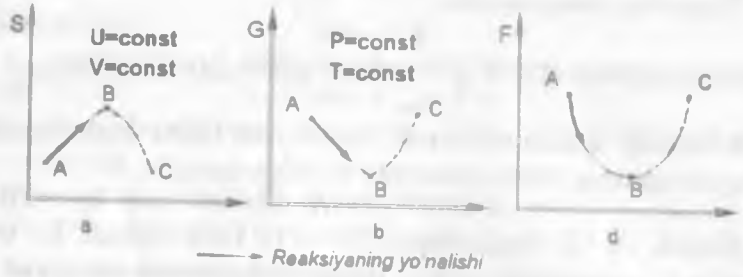
Demak, o'z-o'zicha boradigan jarayonlarda Gibbs funksiyasining qiymati ***kamayadi****, ya'ni jarayon Gibbs funksiyasining kama-*

yishi tomon boradi. Gibbs funksiyasi minimum qiymatga ega bo'lganda, muvozanat qaror topadi.

Termodinamik muvozanatning sharti quyidagicha

$$dG = 0;\ d^2G \geq 0.$$

S, F, G larning jarayonlarda o'zgarishi 2 4-rasmda ifodalangan.



2.4-rasm. **Entropiya (a), izobarik (b) va izoxorik potensiallarning (d) turli jarayonlarda borishida o'zgarishi.** ***AB*** **o'z-o'zicha boruvchi va** ***BC*** **o'z-o'zicha bormaydigan qaytmas jarayonlar,** ***B*** **– muvozanat holati.**

Termodinamik funksiyalarning qiymati

Ma'lumki, $dU=C_V dT$, ya'ni ichki energiyaning qiymati haroratga bog'liq, shunga ko'ra, 1 *mol* ideal gazning **ichki energiyasi:**

$$U_T = U_0 + \int_0^T C_V dT. \qquad \text{(II.56)}$$

Bir *mol* ideal gazning **entalpiyasi:**

$$dH_T = C_p dT \text{ va } H_T = H_0 + \int_0^T C_p dT. \qquad \text{(II.56.a)}$$

1 *mol* ideal gazning Gelmgols funksiyasi qiymati (II.45) tenglamani turg'un haroratda integrallash yo'li bilan topiladi:

$$dF = -SdT - PdV.$$

T=const, dT=0 bo'lganda.

$$dF = -pdV = -\frac{RT}{V}dV \text{ va}$$

$$F = F_0 - RT\ln V = F_0 + RT\ln C$$

$$F = F_0 + RT\ln N. \qquad \text{(II.57)}$$

Bir *mol* ideal gazning Gibbs funksiyasi (II.53) tenglamani turg'un haroratda integrallash yo'li bilan topiladi:

$$dG = -SdT + VdP$$

va T=const; dT=0 bo'lganligidan

$$dG = VdP = \frac{RT}{P}dP \quad \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Demak,

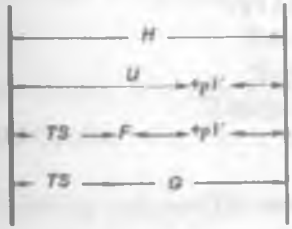
$$G = G_0 + RT \ln P \qquad (II.58)$$

(II.56)–(II.58) tenglamalardagi U_0, H_0, F_0, G_0 – integrallash doimiylari faqat haroratga bog'liq bo'lgan kattaliklardir. Ularning qiymati noma'lum *(bu to'g'rida IV bobda bahs yuritiladi)* bo'lganligidan, U, H, F, G lar o'zgarishining mutlaq qiymati ham noma'lumdir.

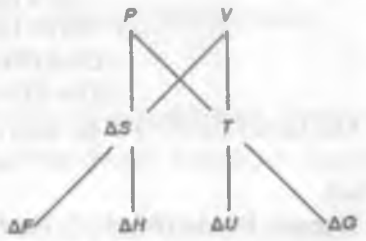
Ideal gazlarning termodinamik potensiallarini aniqlashda sistema holati va ***Mendeleyev–Klapeyron*** tenglamalaridan foydalanildi. Xuddi shu tarzda mavjud gazlar termodinamik potensiallar qiymatini topish uchun ularning holat tenglamasidan, *masalan*, ***Van-der-Vaals*** tenglamasidan foydalaniladi.

Xarakteristik funksiyalar

Xarakteristik funksiyalar termodinamik funksiyalar bo'lib, ularning o'zi yoki hosilalari sistemalarning termodinamik xossalari (T, V, α, β va hokazolar) va holat tenglamalarini ifodalashi mumkin. Yuqorida $U=f(S, V)$, $H=f(S, P)$; $F=f(T, V)$, $G=f(T, P)$ bilan tanishdik. Termodinamik funksiyalar o'rtasidagi bog'lanish 2.5-rasmda berilgan



2.5-rasm. **Termodinamik funksiyalarning o'zaro bog'liqligi**



2.6-rasm. **Termodinamik funksiyalarning tabiiy o'zgaruvchan parametrlar bilan bog'lanishi**

Xarakteristik funksiyalar deb – o'zini va uning hosila tenglamalari orqali sistemaning termodinamik holat xossalarini ifodalash

mumkin bo'lgan kattaliklarga aytiladi. Xarateristik funksiyalar tarkibiga ΔU, ΔH, ΔS, ΔF, ΔG lar kiradi. Quyida biz mana shu funksiyalarni xususiyatlari bilan tanishib chiqamiz.

Ichki energiya. Yuqoridagi (II.43) tenglamadan $dU \leq TdS - pdV$ ekanligi ma'lum, demak, bunda $U=f(V, S)$. Ichki energiya to'liq funksiya bo'lganligi sababli uning differensial ko'rinishdagi qiymati

$$dU = \left(\frac{dU}{dS}\right)_V dS + \left(\frac{dU}{dV}\right)_S dV \qquad \text{(II.59)}$$

bo'ladi.

Bu tenglamani $TdS - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ holda yozilsa, undan $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ va $P = -\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S$ kelib chiqadi.

Demak, absolyut harorat ichki energiyani entropiya o'zgarishi bilan olinadigan qiymat o'lchami bo'lib hisoblanadi. Xuddi shunga o'xshash bosimni sistema energiyasining kamayishi o'lchami, deb qarash mumkin S=const bo'lganida V miqdori oshadi. Shunga ko'ra sistemadagi termodinamik muvozanat vaqtida $(\partial U)_{S,V}=0$ yoki $(\partial^2 U)_{S,V}>0$ bo'ladi.

Entalpiya. Agarda mustaqil o'zgaruvchi kattaliklardan P va S ni olsak, $H=U+pV$ bo'ladi. Entalpiya funksiasini $dU=TdS-pdV$ tenglamadan keltirib chiqarish uchun quyidagi o'zgarishlarni amalga oshirish lozim, ya'ni:

$$dU+PdV=TdS,$$
$$dU=PdV+VdP=TdS+VdP,$$
$$dU+d(PV)=TdS+VdP,$$
$$d(U+PV)=TdS+VdP.$$

Ma'lumki, $H=U+PV$ ga teng va shu sababli:

$$dH=TdS+VdP \qquad \text{(II.60)}$$

bo'ladi.

Demak, bunda $H=f(P,S)$. Bu funksiyani differensial qiymati:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \qquad \text{(II.61)}$$

ga teng bo'ladi.

(II.60) tenglama (II.61) bilan solishtirilsa, $T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ va $V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$ kelib chiqadi.

Qaytmas jarayonlar uchun $TdS>\delta Q$ ekanligidan $dU<TdS-pdV$ va $dH<TdS-VdP$ ma'lum bo'ladi.

Agarda S va P lar o'zgarmas bo'lsa, u holda $(\partial H)_{S,P}<0$ bo'ladi, ya'ni qaytmas jarayonlarda entalpiya miqdori kamayadi. Shunga muvofiq sistemadagi termodinamik muvozanat vaqtida $(\partial H)_{S,P}=0$ yoki $(\partial^2 H)_{S,P}<0$ bo'ladi.

T, P, V, S lar *mustaqil o'zgaruvchan* kattaliklar (*parametrlar*) bo'lib, **tabiiy o'zgaruvchilar,** deb ataladi. Termodinamik funksiyalar bilan tabiiy o'zgaruvchilar o'rtasidagi bog'lanish 2.6-rasmda va (II.61) tenglamada berilgan. Bu bog'lanishlarning analitik ifodasi quyidagicha:

$$\left.\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dF &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned}\right| \qquad \text{(II.62)}$$

S ning o'zgarishini bevosita kuzatib borish mumkin bo'lmaganligidan U va H jarayonning yo'nalishi va muvozanat shartini ko'rsatuvchi kriteriy *(belgilovchi kattalik)* bo'lib hisoblanadi, shuning uchun xarakteristik funksiya sifatida kam qo'llaniladi. Bu maqsadlar uchun aksariyat F, G dan foydalaniladi. Misol tariqasida ΔG ning o'zgarishi bilan tanishamiz: $dG=-SdT+VdP$.

P=const bo'lganda, $dP=Q$ bo'ladi va yuqoridagi tenglamadan:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \Delta S \qquad \text{(II.63)}$$

T=const bo'lganda, $dT=Q$ bo'ladi va (II.53) tenglamadan

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_P = V \qquad \text{(II.64)}$$

kelib chiqadi. Shu tariqa moddalarning turli xossalarini ifodalaydigan miqdorlar: C_V, C_P, $\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ *(izobarik kengayish koeffitsiyenti)* va $\beta = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ *(izoxorik kengayish koeffitsiyenti)* singari miqdorlarni topish mumkin.

Moddalarning holat tenglamalarini topishda xarakteristik funksiyalardan foydalanish, boshqa usullarga nisbatan mukammalroqdir.

Masalan, ideal gazlar uchun (II.59) tenglamaga muvofiq:

$$G = G_0 + RT\ln P \text{ va } dG = RTd\ln P = RT\frac{dP}{P}$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$ ga teng va $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$ ning bu qiymati (II.61) tenglamaga qo'yilsa, ideal gazlarning holat tenglamasi $PV=RT$ olinadi. Bu natijalarni H, U, F lardan foydalanib ham hosil qilish mumkin.

Demak, *xarakteristik funksiyalar yordamida qaytar jarayon uchun muvozanat vaqtidagi bajargan maksimal ishini hamda sistemaning termodinamik xossasini aniq ifodalash mumkin bo'ladi.*

Gibbs–Gelmgols tenglamasi

Bizga izoxorik-izotermik (T=const, V=const) sharoitda borayotgan jarayon berilgan bo'lsin. Bu jarayonga tegishli bo'lgan $G=H-TS$ tenglamaga (II.63) tenglamadan S ning qiymati $\left(S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right)$ olib qo'yilsa:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

kelib chiqadi. Ikki holat uchun bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(II.65)}$$

$A_{max} = -\Delta G$; $\Delta Q_P = \Delta H$ bo'lganligidan:

$$A_{max} = Q_P + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_T \qquad \text{(II.66)}$$

Agar F dan foydalanilsa:

$$A_{max} = Q_V + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(II.67)}$$

Umuman, bu tenglama shunday ko'rinishda yoziladi:

$$A_{max} = Q + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right). \qquad \text{(II.68)}$$

Bu (II.65)–(II.68) tenglamalar ***Gibbs–Gelmgols tenglamasidir***. Bu tenglama ba'zan *termodinamikaning I va II qonunlarini birlashgan tenglamasi*, deb ham yuritiladi. Bu tenglama reaksiya issiqligi *(ichki energiya yoki entalpiya)* bilan bajarilgan maksimal ish orasidagi bog'lanishni ifodalaydi. Bu tenglamadan foydalanib, maksimal ishning *(yoki Gibbs funksiyasining qiymatini)* va bu qiymatlarning haroratga bog'liq holda o'zgarishini bilgan holda issiqlik effekti

(yoki ichki energiya, entalpiya o'zgarishi) qiymatlarini hisoblash mumkin va aksincha, Q ning qiymatini bilgan holda maksimal ishning qiymatini topish mumkin.

Kimyoviy potensial

Yuqoridagi (II 62) tenglamada keltirilgan termodinamik funksiyalarning, masalan, F va G larning qiymati 1 *mol* yoki 1 gramm modda uchun hisoblanadi Bunday holda G ning o'zgarishi faqat T, P ga bogliq. Agar jarayon vaqtida sistemada yoki fazalarda moddalarning massasi *(yoki konsentratsiyasi)* o'zgarsa, izotermik potensiallarning qiymati ham o'zgaradi, ya'ni:

$$F = \varphi(T, V, n_1, n_2, \ldots n_i), \quad G = \varphi(T, P, n_1, n_2, \ldots n_i) \qquad \text{(II.69)}$$

$n_1, n_2, \ldots n_i$ lar 1,2 ... n komponentlarning sistemadagi *(yoki fazadagi) mol* soni *Masalan,* barcha kimyoviy jarayonlarda dastlabki olingan moddalarning miqdori kamayadi va aksincha, mahsulotlarning miqdori ortadi. Moddalarning bir agregat holatdan ikkinchisiga o'tishida fazalarda ularning miqdori o'zgaradi va hokazo.

Gibbs funksiyasining to'la differensiali (II 69) tenglamaga muvofiq:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,\ldots n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,dP,n_1,\ldots n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{dn_1,T,P,n_2,\ldots n_i} dn_1 + \ldots \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,\ldots n_{i-1}} dn_i \qquad \text{(II.70)}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,\ldots n_{i-1}} dn_i \qquad \text{(II.71)}$$

μ_i – *i* komponentning kimyoviy potensiali. Shunday qilib, *biror komponentning kimyoviy potensiali o'zgarmas harorat va bosim hamda bu komponentdan boshqa barcha komponentlarning miqdori o'zgarmasdan qolgandagi muayyan moddaning mol soni bir birlikka o'zgargandagi Gibbs funksiyasining o'zgarishiga tengdir.*

Sof moddaning kimyoviy potensiali shu moddaning Gibbs funksiyasiga teng:

$$\mu_i = G_i \qquad \text{(II.72)}$$

Faqat Gibbs funksiyasi emas, balki boshqa xarakteristik funksiyalarning *(U, H, F)* kompopentlar bo'yicha hosilalariga ham kimyoviy potensial, deb qarash mumkin. Kimyoviy potensial ahamiyatga ega kattalik bo'lib, sistemada *(yoki fazalarda)* kompo-

nentlar miqdori *(konsentratsiya)*ning o'zgarishi bilan boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartini ifodalaydi.

(II.70) va (II.71) tenglamalardan:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,\dots,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,\dots,n} dP + \sum_1^n \mu_i dn_i \qquad \text{(II.73)}$$

kelib chiqadi. Agar jarayon o'zgarmas harorat va bosimda borsa, $dT=0$; $dP=0$ bo'ladi va (II.73) tenglamaga ko'ra:

$$dG = \Sigma \mu_i dn_i \qquad \text{(II.74)}$$

shaklda yoziladi.

Muvozanat qaror topganda $dG=0$ bo'lganligidan muvozanat holatida:

$$\Sigma \mu_i dn_i = 0 \qquad \text{(II.75)}$$

bu tenglama izotermik-izobarik ravishda moddalarning mol soni o'zgarishi bilan boradigan jarayonlarning ***umumiy muvozanat shartidir.*** *Bu tenglamaga muvofiq, jarayon ayrim moddalar kimyoviy potensialining tenglashishi tomoniga yo'naladi va kimyoviy potensiallar tenglashganda muvozanat qaror topadi.* Agar μ_i va μ_i' biror *i* moddaning ikki fazadagi kimyoviy potensiali bo'lsa, muvozanat holatda:

$$\mu_i = \mu_i'$$

bo'ladi. *Masalan*, suv bug'langanda, suvning suyuqlik va bug'dagi kimyoviy potensiali tenglashguncha bug'lanish (*suyuqlanish*) davom etadi. Qanday bo'lmasin, biror tuzning erishi uning cho'kma va eritmadagi kimyoviy potensiali tenglashguncha davom etadi.

Kimyoviy potensialning qiymati. Agar jarayon (II.62) tenglamaga muvofiq turg'un haroratda borsa:

$$dG = VdP \qquad \text{(II.76)}$$

(II.72), (II.76) tenglamalarda *sof modda* uchun:

$$d\mu = VdP; \quad \mu = c + \int VdP \qquad \text{(II.77)}$$

bo'ladi. Bu yerda: V– 1 *mol* gazning hajmi; c – integrallash doimiysi.

U bosimga bog'liq emas, balki ma'lum bir gaz uchun haroratga bog'liq bo'lgan kattalik.

Ideal gazlar uchun (II.75) tenglamadan:

$$d\mu = VdP = \frac{RT}{P} dP = RT \ln P \qquad \text{(II.78)}$$

va

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P \qquad \text{(II.79)}$$

kelib chiqadi. Bu yerda μ_0 – standart kimyoviy potensial *(gazning P=1 atm.dagi kimyoviy potensiali).*

Gazning bosim P_1 dan P_2 atmosferagacha o'zgarganda, kimyoviy potensialning o'zgarishi:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{(II.80)}$$

ga teng. Agar gazlar aralashmasi mavjud bo'lsa va ularda μ_i – gazning aralashmadagi kimyoviy potensiali bo'lsa, μ_i – qiymati gazning parsial bosimi P_i ga bog'liq bo'ladi:

$$d\mu_i = RTd \ln P_i; \quad \mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln P_i \qquad \text{(II.81)}$$

$$d\mu_i = RTd \ln V; \quad \mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln N \qquad \text{(II.82)}$$

Mavjud gazlarning kimyoviy potensiali qiymatini aniqlash uchun (II.77) tenglamadagy V – hajm o'rniga uning qiymatini mavjud gazlarning holat tenglamasidan topib qo'yish kerak.

Uchuvchanlik *(fugitivlik)*

Oldingi bo'limlarda aytilganidek, mavjud *(real)* gazlar termodinamik potensiallari U, H, F, G qiymatlarini topishda ularning holat tenglamasidan foydalanilganda, anchagina murakkab tenglamalar hosil qilingan, ya'ni bu usul anchagina murakkab bo'lgan. Bu usul o'rniga ***Lyuis*** boshqa bir sodda usulni taklif etdi. Bu usulda mavjud gazlarga *(mavjud sistemalarga)* mansub termodinamik tenglamalar, ideal gazlar uchun chiqarilgan oddiy ko'rinishini *(holatini)* saqlab qoladi. Ma'lumki, mavjud gazlarning ideal gazlardan asosiy farqi ularning molekulalari orasidagi tortishish *(o'zaro ta'sir)* kuchining mavjudligidadir. Demak, ideal gazlarda bosim, asosan, molekulalarning soniga va harakat tezligiga bog'liq. Mavjud gazlarning bosimi, bulardan tashqari, molekulalar orasidagi tortishish kuchiga ham bog'liq. ***Lyuis*** mavjud gazlar uchun bosim o'rniga zarrachalar orasidagi tortishish kuchini o'z ichiga olgan kattalik – ***f uchuvchanlik (yoki fugitivlik)***ni qo'llashni taklif etadi. Uchuvchanlikning o'lchami bosimning o'lchami bilan bir xil. Shunga ko'ra, *masalan*, mavjud gazlarning termodinamik funksiyalari, masalan, G, μ uchun quyidagi ifoda olinadi:

$$G = G_0 + RT \ln f;\ \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln f;\ d\mu = RTd \ln f$$

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \qquad \text{(II.83)}$$

bunda: G_0, μ_0 – mavjud gazlarning standart potensiali. Demak, barcha termodinamik tenglamalarda mavjud gazlar uchun P o'rniga f ni qo'yish kerak. Uchuvchanlikning bosimga nisbatiga *uchuvchanlik koeffitsiyenti* γ *deyiladi*:

$$\gamma = \frac{f}{P};\ f = \gamma P \qquad \text{(II.84)}$$

f – atm. bosimidagi ideal gazning bosimi standart sifatida qabul qilingan: $f=P=1$. Mavjud gazlarning bosimi kamaygan sari P bilan f orasidagi farq ham kamaya boradi:

$$\lim P = 0;\ \lim\gamma = 1 \text{ va } P = f$$

bo'ladi.

Vakuumda mavjud gazlar uchun f o'rniga P ni qo'llash uncha katta xatolikka olib kelmaydi.

Uchuvchanlikni va uchuvchanlik koeffitsiyentini hisoblash uchun (II.77) va (II.83) tenglamalardan foydalaniladi:

$$\left.\begin{aligned} d\mu &= VdP \\ d\mu &= RTd \ln f \end{aligned}\right\} d \ln f = \frac{1}{RT} VdP \qquad \text{(II.85)}$$

(II 82) tenglama integrallansa:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} VdP \qquad \text{(II.86)}$$

kelib chiqadi. Mavjud gazlar hajmining bosimga bog'liq holda o'zgarishini bevosita o'lchab, ma'lum harorat va bosimda bu gazlar hajmining ideal gazlar hajmidan qancha farq qilishi (α) ni topamiz:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V$$

bu yerda: $V = \frac{RT}{P}$ – ***Mendeleyev–Klapeyron*** tenglamasiga muvofiq ideal gazning hajmiga teng. Bundan V ni topib, (II.86) tenglamaga qo'yiladi va tenglama integrallanadi:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} - \frac{1}{RT} \int_1^2 \alpha dP$$

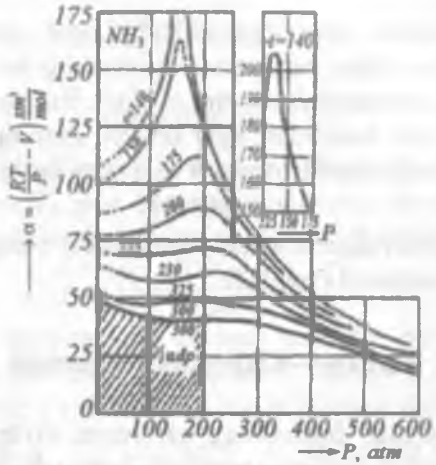
P_1 – shu qadar kichik miqdorda olinadiki, $P=f$ teng bo'lsin, so'ng «1» indeksini tushirsak:

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT}\int_{P\to 0}^{P} \alpha dP \qquad \text{(II.87)}$$

yoki

$$\ln \frac{f}{P} = -\frac{1}{RT}\int_{P\to 0}^{P} \alpha dP \text{ va } \gamma = e^{-\frac{1}{RT}\cdot\int_{P\to 0}^{P}\alpha dp} \qquad \text{(II.88)}$$

hosil qilamiz. 2.7-rasmda α ning bosimga bog'liq holda o'zgarishi ko'rsatilgan. P=0 ma'lum bosimgacha bo'lgan yuzaning integral qiymatini ifodalaydi. Rasmdagi $\alpha = \varphi(P)$ maksimumdan o'tadi, demak, past bosimda $f<P$, yuqori bosimda $f>R$ bo'ladi.



2.7-rasm. NH_3 **gazi uchun α ning bosim ostida o'zgarishi**

α ni osongina taxminiy hisoblash mumkin. Agar bosim katta bo'lmagan chegarada α=const deb qabul qilinsa, (II 88) tenglamadan

$$\ln f = \ln P - \frac{\alpha P}{RT}$$

yoki

$$\ln \gamma = \ln \frac{f}{P} = -\frac{\alpha P}{RT}; \quad \gamma = e^{-\frac{\alpha P}{RT}} \qquad \text{(II.89)}$$

kelib chiqadi. γ va P ning kichik qiymatida darajali funksiya qatorlarga ajratilsa va birinchi kattalik bilan cheklanilsa:

$$\gamma = 1 - \frac{\alpha P}{RT} = \frac{P}{RT}\left(\frac{RT}{P} - \alpha\right) = \frac{PV}{RT}\cdot\frac{P}{P_{id}} \qquad \text{(II.90)}$$

bu yerda: $R_{id.}$ – ideal gazning bosimi, ya'ni shu gazning muayyan haroratda V hajmni ishg'ol qilgandagi bosimi.

γ ni taxminiy hisoblashning yana bir usuli monand holatlar qoidasiga asoslangan. Shunga muvofiq, gazlar parametrining ularning kritik qiymati nisbatiga *keltirilgan parametrlar* deyiladi

$$\tau = \frac{T}{T_K}; \quad \pi = \frac{P}{P_K}; \quad r = \frac{V}{V_K} \qquad \text{(II.91)}$$

T_K, P_K, V_K – kritik harorat, kritik bosim va kritik hajm,

τ, π, r – keltirilgan harorat, keltirilgan bosim va keltirilgan hajm.

Monand holatlar qoidasiga muvofiq, agar qandaydir ikki xil gazning keltirilgan ikkita parametri o'zaro teng bo'lsa, uning keltirilgan uchinchi parametri ham teng bo'ladi. Bu holda gazlar bir xil xossaga ega bo'ladi. Jumladan, agar ikki xil gazning τ va π lari teng bo'lsa, uchuvchanlik koeffitsiyenti γ ham teng bo'ladi:

$$\gamma = \varphi(\pi, \tau).$$

Bu usulda uchuvchanlik koeffitsiyenti turli τ dagi $lg\gamma - lg\pi$ bog'lanish chizig'i yordamida topiladi.

Klauzius–Klapeyron tenglamasi

Bu tenglama bug' bosimining harorat ta'sirida o'zgarishini va bir fazadan o'tishda harorat *(muzlash, qaynash, haydalish, qattiq moddalarning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishi va hokazo)* bosimga bog'liq holda o'zgarishini ifodalaydi.

Agar biror toza modda bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga yoki bir shakldan ikkinchi shaklga o'tayotgan jarayon termodinamik qaytar bo'lsa, bu moddaning ikki holatdagi kimyoviy potensiali (II.62) va (II.72) tenglamalarga muvofiq quyidagicha bo'ladi:

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dP$$
$$d\mu^{(2)} = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dP$$

1 va 2 fazalarning tartib soni. Fazalar muvozanatda bo'lganda:

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$$

va demak:

$$[S^{(2)} - S^{(1)}]dT = [V^{(2)} - V^{(1)}]dP \qquad \text{(II.92)}$$

va

$$\frac{dS}{dV} = \frac{dP}{dT} \qquad \text{(II.93)}$$

fazoviy o'zgarishlar izotermik ravishda borganligidan (II.29) tenglamaga muvofiq:

$$dS = \frac{dH}{T} \qquad \text{(II.94)}$$

bo'ladi. Bu yerda: ΔH – molyar bug'lanish issiqligi; T – bug'lanish harorati. (II.93) va (II.94) tenglamalardan:

$$dH = T\frac{dP}{dT}\Delta V \qquad \text{(II.95)}$$

yoki

$$dH = T\frac{dP}{dT}(V_2 - V_1) \qquad \text{(II.96)}$$

kelib chiqadi. Bu tenglama Klauzius–Klapeyron tenglamasidir.

V_2 yuqori va V_1 past haroratdagi holatga mansub solishtirma hajm. (II.96) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{\Delta H} \qquad \text{(II.97)}$$

Demak, bu tenglama bir agregat holatdan boshqa agregat holatga o'tish haroratlarini *(suyuqlanish, qaynash, haydash haroratlari)*, allotropik o'tish harorati bosim bilan o'zgarishini miqdoriy ifoda qiladi. Demak, $\frac{dT}{dP}$ alomati V_2–V_1 bilan bog'lanadi. *Masalan*, bug'lanish jarayonida ΔH – molyar bug'lanish issiqligi, V_2 – bug'ning va V_1 – suyuqlikning hajmi, $V_2 > V_1$ va $(V_2 - V_1) > 0$, yoki $\frac{dT}{dP} \geq 0$ bo'ladi, ya'ni bosim ortishi bilan qaynash harorati ham ortadi. Suyuqlanish jarayonida ΔH – molyar suyuqlanish issiqligi, V_2 – suyuqlikning va V_1 – qattiq moddaning hajmi. Aksari $V_2 > V_1$, ya'ni $(V_2 - V_1) \geq 0$ va $\frac{dT}{dP} \geq 0$. Lekin ba'zan suv, vismut kabi moddalarda anomal holatlar ham uchraydi. *Masalan*, suv uchun $V_1 > V_2$, ya'ni muzning solishtirma hajmi suvning solishtirma hajmidan katta va shunga ko'ra $(V_2 - V_1) < 0$ va demak $\frac{dT}{dP} \leq 0$, ya'ni bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati pasayadi. Kritik haroratdan uzoqda, bug'ning solishtirma hajmi (V_6) suyuqlik hajmidan V_C ko'p marta katta

bo'ladi, ya'ni $V_b \gg V_c$. *Masalan,* normal sharoitda 18 g suvning hajmi 18 sm^3 bo'lsa, 18 g bug'ning hajmi 22,4 litrga teng. Shunga ko'ra, $V_b - V_c = V_b$ ni qabul qilib, (II.93) tenglamadan

$$\Delta H = T\frac{dP}{dT}V_b, \qquad \text{(II.98)}$$

deb qabul qilish mumkin. V_b – bug'ning hajmi. Agar bug' ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilinsa, $V = \frac{RT}{P}$ bo'ladi. V ning bu qiymati (II.97) tenglamaga qo'yilsa

$$\Delta H = RT^2\frac{dP}{P}dT \qquad \text{(II.99)}$$

va bu tenglama integrallansa *(H – harorat ta'sirida o'zgarmaydi, deb faraz qilinsa):*

$$\ln P = B^1 - \frac{\Delta H}{RT} \qquad \text{(II.100)}$$

$$\lg P = B - \frac{\Delta H}{2{,}3RT} \qquad \text{(II.101)}$$

Bu ***Klauzius–Klapeyronning*** *tajribiy tenglamasi bo'lib, bug'ning bosimi* haroratga *bog'liq holda o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifoda etadi.* Bu tenglamaga muvofiq, ordinatalar o'qiga $\lg P$, absissalar o'qiga $\frac{1}{T}$ qiymatlar qo'yilsa, to'g'ri chiziq hosil qilinadi. Bu chiziqda $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta H}{2{,}3R}$ va bundan:

$$\Delta H = 2{,}3R\operatorname{tg}\alpha \qquad \text{(II.102)}$$

ga bo'lganligidan, harorat o'zgarishi bilan bug' bosimining naqadar keskin yoki sust o'zgarishi molyar o'tish issiqlik qiymatiga bog'liq bo'ladi. Bundan tashqari, $\operatorname{tg}\alpha$ orqali molyar bug'lanish issiqlik ΔH qiymatini hisoblab topish mumkin.

Qaytmas jarayonlar termodinamikasi

Yuqorida ko'rildiki, qaytar jarayonlarga mansub matematik ifodalarda baravarlik alomati (=), qaytmas jarayonlarda notenglik alomati ($\gtrless$) mavjud. Shunga ko'ra, II qonunning termodinamik parametrlarini *qaytmas jarayonlarni hisoblashda* qo'llab bo'lmaydi. Bu imkoniyatni qaytmas *(nostatsionar)* jarayonlar termodinamikasi yaratadi. Biz bu soha to'g'risida qisqacha ma'lumot berish bilan chegaralanamiz.

Klassik termodinamika, uning I va II qonunlari, asosan, qaytar yoki muvozanat holatdagi jarayonlarni o'rganish bilan shug'ullanadi. Lekin tabiatda ko'pchilik jarayonlar ba'zan ***ochiq sistemalar,*** deb ham ataladi. Muvozanat *(qaytar)* jarayonlarning borish tezligi cheksiz kichik bo'lganligidan, klassik termodinamikada jarayonning borishiga vaqtning ta'siri tekshirilgan emas. Nomuvozanat sistemalardagi jarayon o'lchash mumkin bo'lgan aniq tezlik bilan sodir bo'ladi. Shunga ko'ra jarayonning borishiga vaqtning ta'sirini o'rganish asosiy vazifalardan biridir.

Qaytmas jarayonlar bir necha sinfga bo'linadi. Qaytmas jarayonlar turli oqimlar paydo bo'lishi natijasida vujudga keladi. Sistemada intensiv xossalarning hamma joyda bir xil bo'lmasligi *(gradiyentning mavjudligi)* natijasida turli oqimlar hosil bo'ladi. Masalan, sistemaning turli joyida haroratning turlicha bo'lishi, ya'ni *harorat gradiyentining* mavjudligi tabiatda issiqlik oqimini yuzaga chiqaradi. Agar metall simning bir uchi qizdirilib, ikkinchi uchi sovitilsa, sim bo'ylab issiqlik oqimi o'ta boshlaydi. Sistemaning ikki joyida moddalar konsentratsiyasi har xil bo'lsa, ya'ni konsentratsiya gradiyenti mavjud bo'lsa, modda bir joydan ikkinchi joyga o'ta boshlaydi – *diffuzion oqim vujudga keladi*. Potensiallar gradiyenti borligi natijasida **termoelektr oqimi** hosil bo'ladi va hokazo. Oqimlarning paydo bo'lishiga *haroratlar farqi gradiyenti*, konsentratsiyalar, potensiallar farqi, kimyoviy moyilliklar farqi singari omillar sabab bo'lishi mumkin. Ular qaytmas jarayonlarda kuch *(yoki termodinamik kuch)* deb ataladi. Bu kuchlar ta'sirida turli oqimlar – issiqlik oqimi, moddalar oqimi *(diffuziya)*, elektr oqimi, kimyoviy oqim *(reaksiya)* vujudga keladi.

Agar yuqoridagi oqimlar tezligi turg'un bo'lsa, istalgan nuqtada modda *(jism)*ning holati vaqtga bog'liq bo'lmaydi. Agar metall parchasining bir uchiga issiqlik oqimi bir xil tezlikda berilib, ikkinchi uchidan turg'un tezlikda olinib turilsa, metallning hamma nuqtalarida o'zgarmas harorat qaror topishi mumkin. Bunday sharoitda, sistemaning holati vaqt o'tishi bilan o'zgarmay qoladi. Lekin bu jarayon *(holat)*ni qaytar jarayon yoki uni muvozanatda deb bo'lmaydi. Oqim mavjudligi tufayli bu jarayon qaytar jarayondan farq qiladi. Ikkinchi tomondan, statsionar jarayonda vaqt ma'lum ro'l

o'ynaydi, lekin vaqt faktori jarayon tezligi bilan niqoblanadi. Jarayon tezligi doimiy bo'lganligidan go'yo vaqtning ta'siri yo'qdek bo'lib ko'rinadi. *Bunday jarayonlar statsionar jarayonlar*, deb ataladi. Biologik obyektlar ham statsionar jarayonlar jumlasiga kiradi.

Onzager nazariyasi

Onzager nazariyasi qaytmas jarayonlar termodinamikasining umumlashgan asosiy qonuni bo'lib, u statistika usuli vositasida keltirib chiqarilgan va matematik jihatdan isbotlangan. Lekin shunga qaramasdan, u odatda, *postulat sifatida* qabul qilinadi.

Tajribada va kuzatishlar natijasida oqim intensivligi (*surati yoki miqdori*) bilan bu oqimni vujudga keltirgan kuchlar kattaligi orasida ma'lum bog'lanish borligi aniqlangan. Agar sistema nomuvozanat holatdan ko'p farq qilmasa va bitta oqim mavjud bo'lib, uning hosil bo'lishiga bir xil kuch sabab bo'lgan bo'lsa, bu kuchning o'zgarishi bilan oqimning intensivligi orasida *to'g'ri chiziq qonuni* shaklida ifodalanadigan bog'lanish hosil qilamiz. Agar oqim intensivligi – L_i va bu oqimga sababchi kuch X_i bilan ifodalansa:

$$L_i = X_i L_i \qquad \text{(II.103)}$$

bo'ladi. Bu yerda: L_i – fenomen yoki kinetik koeffitsiyent deb ataladi. Bu koeffitsiyent bevosita tajribada o'lchanadi.

Haqiqatda ham, ***Fure qonuniga*** muvofiq, jismning issiqlik o'tkazishi *(oqim)* harorat gradiyentiga proporsional bo'lib, harorat gradiyenti o'zgarishi bilan issiqlik oqimi ham to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha o'zgaradi. Shuningdek, ***Fik*** qonuniga muvofiq, diffuziya tezligi konsentratsiyalar gradiyentiga proporsional bo'ladi. ***Om*** qonuniga muvofiq esa oqib o'tgan elektr miqdori potensiallar gradiyentiga proporsional bo'ladi va hokazo. ***Fik*** va ***Om*** qonunlari to'g'ri chiziq tenglamalariga bo'ysunadi.

Onzager nazariyasi sistemaning statsionar harakatida kuch bilan jarayon tezligi orasidagi bog'lanishni ifodalaydi. Uni har qanday statsionar jarayon uchun joriy qilish mumkin. **Onzagerning birinchi qonuniga** muvofiq, turli xil jarayonlar *(oqimlar)* tezligi bilan termodinamik kuch orasida to'g'ri chiziq qonuni hukm suradi. Onzager nazariyasi jarayon qaytarlikdan kam farq qiladigan hollar uchun taalluqlidir.

Ba'zan yuqorida bahsli jarayonlarning bir nechtasi eng oddiy holda, ikkitasi bir vaqtda borishi mumkin. Ular bir-biriga ta'sir etib, birlashgan, qo'sh effektni vujudga keltiradi. Faraz qilaylik, moddalar konsentratsiyasi sistemaning hamma joyida bir xil bo'lgani holda harorat gradiyenti mavjud bo'lsin. Harorat gradiyenti ta'sirida issiqlik oqimi vujudga keladi va uni modda tashiydi, natijada modda oqimi – *diffuziya vujudga keladi*. Binobarin diffuziya bilan issiqlik o'tqazish *(ikki oqim)* bir vaqtda boradi va termodiffuziya hodisasi ***(Sore effekti)*** sodir bo'ladi. Bu jarayonda diffuziya oqimi natijasida konsentratsiya gradiyenti vujudga keladi. Shunday qilib, harorat gradiyenti konsentratsiya gradiyentini vujudga keltiradi. Lekin vujudga kelgan konsentratsion farq jarayonni teskari tomon yo'naltirishga intiladi. Shunday qilib, dastlabki kuch harorat gradiyenti va yangi vujudga kelgan kuch – *konsentratsiya gradiyenti* qaramaqarshi tomonga yo'nalgan bo'ladi.

Ba'zan yuqoridagi jarayonning aksi sodir bo'ladi, ya'ni konsentratsiya gradiyenti *t* harorat gradiyentini vujudga keltiradi, ya'ni diffuziya oqimi issiqlik oqimini vujudga keltirib, bu oqim bir vaqtda boradi ***(Dyufor effekti).*** Shuningdek, issiqlik o'tkazish bilan elektr o'tkazish ham bir vaqtda borishi mumkin ***(Pelt effekti)*** va hokazo.

Demak, qanday bo'lmasin biror oqim ikki kuch - X_1 va X_2 sababli vujudga kelsa, ***Onzager*** *nazariyasiga muvofiq, muayyan oqim bilan kuchlar orasidagi bog'lanish mavjud bo'ladi:*

$$I_i = L_{1,1}X_{1,1} + L_{1,2}X_{1,2} \qquad \text{(II.104)}$$

Masalan, diffuziya oqimi I_1, konsentratsiya gradiyenti $X_{1,1}$ va harorat gradiyenti $X_{1,2}$ ta'sirida vujudga kelishi mumkin. $L_{1,1}$, $L_{1,2}$ – tegishli fenomen koeffitsiyentlardir. Umuman qanday bo'lmasin bir oqim bir necha kuch ta'sirida vujudga kelsa:

$$I_i = \sum_{n=1}^{n} L_{i,k} \cdot X_k \ (n = 1,2,3...n). \qquad \text{(II.105)}$$

Agar bir-biri bilan bog'langan ikki I_1, I_2 oqim borsa (masalan, *Dyufor effekti)*, Onzager qonuniga muvofiq:

$$\begin{aligned} I_1 &= L_{1,1} \cdot X_{1,1} + L_{1,2} \cdot X_{1,2} \\ I_2 &= L_{2,1} \cdot X_{2,1} + L_{2,2} \cdot X_{2,2} \end{aligned} \qquad \text{(II.106)}$$

Faraz qilaylik, harorat gradiyenti ta'sirida konsentratsiya gradiyenti vujudga kelib, natijada issiqlik va diffuziya oqimi hosil bo'lsin.

L_1 – issiqlik oqimi va L_2 – diffuziya oqimi bo'lsa, X_1 – issiqlik oqimini vujudga keltirgan asosiy sabab *(kuch)* harorat gradiyenti, X_2 diffuziya oqimini vujudga keltirgan asosiy kuch konsentratsiya gradiyentidir. Ma'lum oqimni vujudga keltiruvchi asosiy kuch bu oqim bilan intensivligi orasidagi bog'lanishni ifodalaydigan fenomen koeffitsiyentlar – $L_{1,1}$, $L_{1,2}$ ***xususiy koeffitsiyentlar*** deyiladi. $L_{1,2}$ $X_{1,2}$ – konsentratsiya gradiyenti bilan issiqlik oqimi orasidagi bog'lanishni; $L_{1,2}X_{2,1}$ – harorat gradiyenti bilan diffuziya oqimi orasidagi bog'lanishni ifodalaydi. $L_{1,2}$ va $L_{2,1}$ *o'zaro bog'lovchi koeffitsiyentlar*, deb ataladi.

Onzagerning ikkinchi qonuni ***o'zaro bog'lanish tenglamasi*** *nomi bilan yuritiladi va bu qonun qaytmas jarayonlarning eng asosiy qonuni hisoblanadi. Bu qonunga muvofiq, o'zaro bog'lovchi koeffitsiyentlar bir-biriga teng bo'ladi, ya'ni:*

$$L_{1,2}=L_{2,1} \qquad \text{(II.107)}$$

Umuman, agar X_k kuch bilan L oqimi orasida bog'lanish mavjud bo'lsa, bu bog'lanishning aksi ham mavjud bo'ladi, ya'ni X_1 kuch bilan I_x oqimi orasida ham bog'lanish mavjud bo'ladi:

$$L_{1,K}=L_{K,1} \qquad \text{(II.108)}$$

Shunday qilib, *bu tenglama birgalikda boradigan ikki hodisa orasidagi bog'lanishni ifodalaydi.* Bu bog'lanish bir vaqtda boradigan ikki hodisaning birgalashishi natijasida hosil bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalarda entropiyaning vujudga kelishi

Termodinamika II qonununing asosiy qoidasiga muvofiq:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \qquad \text{(II.109)}$$

Tenglik belgisi qaytar jarayonlarga, tengsizlik belgisi qaytmas jarayonlarga mansub. ***Klauzius*** bu tenglamani qaytmas jarayonlar uchun quyidagicha o'zgartirdi:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q'}{T} \text{ yoki } dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \qquad \text{(II.110)}$$

$\delta Q'$ – *kompensatsiyalanmagan issiqlik* deb ataladi.

$\delta Q'$ – sistemaga berilgan yoki sistema tomonidan chiqarilgan issiqlik haqiqiy issiqlik bo'lmasdan, tenglamada tenglik joriy bo'lishi uchun δQ ga muvozanat holatda yutilishi kerak bo'lgan

qo'shimcha issiqlikdir (II.109) tenglamaga ko'ra, qaytar jarayonlar uchun $\delta Q'=0$, qaytmas jarayonlar uchun:

$$\delta Q'>0 \qquad \text{(II.111)}$$

Demak, $\delta Q'$ doimo musbat ishoraga ega bo'lib, sistemani qaytmaslikka olib keladi va u sistema ichida boradigan qaytmas jarayon natijasida vujudga keladi. (II.111) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$dS=d_mS+d_nS \qquad \text{(II.112)}$$

bunda: $d_mS=\frac{\delta Q}{T}$; $d_nS=\frac{\delta Q'}{T}$; d_mS – tashqi entropiya, d_nS – ichki entropiya deb ataladi, ya'ni sistemaga issiqlik berilishi yoki undan issiqlik olinishi natijasida entropiyani o'zgarishi d_nS – jarayonning noqaytarligi natijasida sistema ichida ro'y bergan entropiya o'zgarishidir. Yuqoridagi (II.111), (II.112) tenglamalardan

$$d_nS'-\frac{\delta Q}{T}\geq 0 \qquad \text{(II.113)}$$

Bu tenglama kompensatsiyalanmagan issiqlik $\delta Q'$ ni sistemada qaytmas jarayon borishi natijasida entropiya vujudga kelishi (d_nS) bilan bog'laydi. *Ba'zan bu miqdor* ***entropiya ko'paytmasi*** *deb ham ataladi.* (II.112) tenglamadan:

$$\delta Q'=Td_nS\geq 0 \qquad \text{(II.114)}$$

Shunday qilib, kompensatsiyalanmagan issiqlik ichki entropiya bilan absolyut harorat ko'paytmasiga teng bo'ladi.

Qaytmas jarayonlarning qaytar jarayonlardan yana bir farqi shundaki, ular o'lchash mumkin bo'lgan aniq tezlik bilan boradi, qaytar jarayonlarda vaqt e'tiborga olinmagan bo'lsa, qaytmas jarayonlarda e'tiborga olinadi va termodinamik funksiyalarning vaqt bilan o'zgarishi tekshiriladi.

Agar d_nS entropiya dt vaqtda vujudga kelsa:

$$\sigma=\frac{d_nS}{dt}>0 \qquad \text{(II.115)}$$

σ – *entropiyaning vujudga kelish tezligi*. Yuqorida aytilgan qaytmas jarayonlar termodinamikasidagi asosiy vazifalardan biri termodinamik funksiyalarning o'zgarish tezligini aniqlashdan iborat.

Agar sistema izolirlangan bo'lsa, (ya'ni U=const, V=const) va tashqi entropiyaning o'zgarishi nolga teng bo'lsa, d_mS=0 bo'ladi. Demak, umumiy entropiyaning o'zgarishi ichki entropiya o'zgarishiga teng:

$$d_{U,V}S=d_nS\geq 0 \qquad \text{(II.116)}$$

Termodinamika I, II qonunlarining umumlashgan (II.18) tenglamasidan:

$$\delta Q = dU + PdV = TdS - \delta Q'$$

yoki

$$dU = TdS - dQ' - PdV$$

kelib chiqadi.

Agar S, V=const bo'lsa:

$$dU_{S,V} = -\delta Q'' \leq Q \qquad \text{(II.117)}$$

Demak, S, V=const bo'lganda, *kompensatsiyalanmagan issiqlik ichki energiyaning kamayishiga teng.* $\delta Q'$ miqdori qaytmas jarayonlarga mansub bo'lganligidan ichki energiyaning kamayish miqdori jarayonning qanchalik qaytmasligini ifodalaydi.

Shu yo'sinda H, F, G lar uchun quyidagi ifodalar topiladi:

$$H = U + PV$$

$$dU = dU + PdV + VdP = TdS - PdV - \delta Q' + PdV + VdP =$$
$$= PdS - \delta Q' + VdP$$

P, S=const bo'lganda:

$$dH_{S,P} = -\delta Q' \leq 0 \qquad \text{(II.118)}$$

$$F = U - TS;\ dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - \delta Q' + TdS + SdT =$$
$$= SdT - PdV - \delta Q'$$

$$dF_{T,V} = -\delta Q' \leq 0 \qquad \text{(II.119)}$$

$$G = H - TS;\ dG = dH - TdS - SdT = -TdS - \delta Q' - TdS - SdT + VdP =$$
$$= VdP - \delta Q' - SdT$$

$$dG_{T,P} = -\delta Q' < 0 \qquad \text{(II.120)}$$

Demak, qaytmas jarayonda kompensatsiyalanmagan issiqlikning ($\delta Q'$) o'zgarishi tegishli sharoitda termodinamik funksiyalar (U, H, F, G) o'zgarishining kamayishiga teng. Shunday qilib, $\delta Q'$ – qiymati aniqlanganidan so'ng termodinamikaning II qonunining qaytar jarayonlarga mansub tenglamalarini qaytmas jarayonlarda qo'llash imkoniyatini beradi.

Qaytar va qaytmas jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

Odatda, turli jarayonlarni o'rganishda izolirlangan sistemalarga xos xususiyatlardan foydalaniladi. Izolirlangan sistemalarning holatini entropiya juda sodda ravishda ifodalaydi. *Masalan*, izolirlangan sistemada ***qaytar jarayon*** borsa, entropiya o'zgarmaydi (dS=0), agar ***qaytmas jarayon*** borsa, entropiya ortadi (dS>0).

Statsionar jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini shu asosda ko'rib chiqamiz. Faraz qilaylik, adiabatik izolirlangan sistema mavjud bo'lsin. Bu sistemaning holati ma'lum A_1, A_2 ... A_n parametrlar *(masalan, harorat, bosim, konsentratsiya va hokazolar)* bilan ifodalansin.

$\mathring{A}_1, \mathring{A}_2, \ldots \mathring{A}_n$ lar sistema muvozanatda bo'lgandagi bu parametrlarning qiymati $a_i = A_i - \mathring{A}_i$ bo'lsin, deb ifodalasak (1=1, 2, 3, 4, ... p), a_i ma'lum parametrlar ma'lum holatda muvozanatdagi qiymatdan qancha farq qilishini ko'rsatadi. Vaqt o'tishi bilan kuchlarning miqdori va demak, oqimlarning intensivligi ham o'zgaradi. ***Onzagerning birinchi qonuniga*** muvofiq:

$$\Delta S = \sum_{1}^{n} I_i X_i \qquad \text{(II.121)}$$

Bu tenglamaga muvofiq, entropiyaning qiymati oqim va kuchlarning qiymatiga bog'liq, vaqt o'tishi bilan, yuqorida aytilgandek, kuchlar miqdori o'zgaradi va demak, entropiya ham o'zgaradi.

Agar biror gaz *(yoki gazlar aralashmasi)* ikkita ayrim idishda saqlansa va ularning harorati turlicha bo'lsa, bu idishlar ingichka naycha bilan bir-biriga tutashtirilganda, gaz bir idishdan ikkinchi idishga o'ta boshlaydi. Bu jarayonda entropiyaning o'zgarishi harorat va konsentratsiya gradiyenti natijasida vujudga kelgan issiqlik va diffuziya oqimlariga bog'liq bo'ladi:

$$\Delta S = I_{issiq.} \cdot X_{haror.} + I_{diff.} \cdot X_{kons} \qquad \text{(II.122)}$$

o'z navbatida

$$I_{issiq.} = L_{1,1} \cdot X_{haror.} + I_{1,2} \cdot X_{kons.}$$
$$I_{diff.} = L_{2,1} \cdot X_{haror.} + I_{2,2} \cdot X_{kons.} \qquad \text{(II.123)}$$

Agar $I_{issiq.}$, $I_{diff.}$ ning bu qiymatlari yuqoridagi (III 117) tenglamaga qo'yilsa va *Onzagerning* II qonuni, ya'ni $I_{1,2}=I_{2,1}$ e'tiborga olinsa:

$$\Delta S = I_{1,1}X^2_{haror.} 2I_{2,1}X_{haror.} \cdot X_{kons} + I_{2,2}X^2_{kons} \qquad \text{(II. 124)}$$

O'zgarmas harorat gradiyentida ($X_{haror.}$=const) entropiyaning konsentratsion kuch bilan o'zgarishi:

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{dX_{kons.}}\right) = 2/I_{2,1}X_{haror.} + I_{2,1}X_{kons.} = 2I_{diff.} \qquad \text{(II.125)}$$

Sistemadagi jarayon statsionar ravishda borganida I_{diff}=0. Demak, jarayon statsionar ravishda borganida:

$$I_{kons} = 0 \text{ va } \frac{\partial \Delta S}{\partial X_{kons}} = 0 \qquad \text{(II.126)}$$

ya'ni statsionar holatda entropiya minimum qiymatga ega bo'ladi.

Yuqorida bayon etilgan jarayonda sistemaning ichki entropiyasi $d_i S$ ham vaqt o'tishi bilan o'zgaradi. (II.119) tenglamaga muvofiq, entropiyaning vaqt bo'yicha o'zgarishi

$$\frac{dn\Delta S}{dt} = \left[I_{issiq} X_{harorat} + I_{kons} \cdot X_{kons} \right] > 0 \qquad \text{(II.127)}$$

chunki statsionar jarayonlardan boshqa hamma jarayonlarda $d_i S$ doim katta bo'ladi. Xuddi yuqoridagidek, L_{issiq}, $L_{diff.}$ qiymatlari *Onzager tenglamasidan* olib qo'yilsa:

$$\frac{dn.S}{dt} = I_{1,1} X^2_{harorat} + 2I_{2,1} \cdot X_{harorat} \cdot X_{kons} + I_{1,2} \cdot X^2_{kons} \qquad \text{(II.128)}$$

Bu tenglama yordamida ichki entropiyaning vaqt bilan o'zgarishini, ya'ni o'zgarish tezligini aniqlash va (II.112) tenglamaga muvofiq, qaytmas jarayonlarda umumiy entropiyaning o'zgarishini hisoblab topish mumkin.

Termodinamika II qonunining statistik tabiati. Entropiya va ehtimollik

Termodinamikaning asosiy potensiallarini ifodalaydigan parametrlar – *harorat va bosim* juda ko'p sondagi zarrachalarning xossalariga bog'liq ravishda o'zgaradi. *Masalan*, gazlardan iborat sistemaning harorati molekulalarning kinetik energiyasiga, binobarin *ularning harakat tezligiga bog'liq*. Lekin ayrim molekulalarning tezligi juda katta, ba'zilarining tezligi esa, aksincha, juda kichik bo'lishi mumkin. Lekin kuzatilgan harorat ko'p sondagi molekulalarning o'rtacha tezligi bilan o'lchanadi. Agar molekulalarning soni kam bo'lsa, bunda o'rtacha tezlik o'z ma'nosini yo'qotadi.

Shuningdek, gazlar bosimi ham juda ko'p sondagi molekulalarning idish devoriga urilish impulsi bilan o'lchanadi. Bunda uchta koordinata o'qi bo'yicha harakatlanuvchi molekulalarning soni teng, ya'ni *har qaysi yo'nalishda umumiy molekulalarning 1/3 qismi harakatlanadi*, deb faraz qilinadi. Kam sondagi molekulaga bu to'g'ri kelmasligi mumkin. Agar sistema 3 molekuladan iborat bo'lsa, shu molekulalarning *(uchalasining)* bir tomonga harakatlanish ehtimolligi ancha katta, lekin bir million molekula bo'lsa, hamma moleku-

lalarning bir tomonga harakatlanishi ehtimoldan uzoq bo'ladi. Ana shu bayon etilganlarga asoslangan holda *harorat* va *bosim* statistik tabiatga ega deyiladi, ya'ni harorat, bosim tushunchasi faqat juda ko'p sondagi zarrachalardan iborat sistemalar uchun xosdir.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, izolirlangan sistemada *barcha qaytmas jarayonlarda entropiya oshadi*. Ikkinchi tomondan, shu sharoitda sistema ehtimoli kam holatdan ehtimoli ko'p holatga o'tadi.

Masalan, gaz molekulalarining idish hajmining bir chekkasida to'planib turish ehtimolligi kam hodisa, lekin butun idish hajmiga bir tekis tarqalishi ehtimolliligi ko'p uchraydigan hodisadir. Shunday qilib, qaytmas jarayonlarda entropiya ortadi va sistema ehtimolliligi kam holatdan ehtimolliligi ko'p holatga o'tadi. Bu uyg'unlikdan, entropiya bilan ehtimollik orasida ma'lum bog'lanish mavjudligini ko'rish mumkin, ya'ni:

$$S=\varphi(W)$$

bunda, W – ehtimollik.

Bu bog'lanishning analitik ko'rinishini ***Boltsman*** aniqlagan va *bu bog'lanish izolirlangan sistemada o'z-o'zicha boradigan jarayonlar sodir bo'layotganda nima uchun entropiya ortishini izohlab beradi.*

Ehtimollik nazariyasi faqat ko'p sondagi tarkibiy zarrachalardan iborat sistemalar yoki ko'p marta qaytariladigan jarayonlar uchun qo'llanilishi mumkin. Shunga ko'ra, ehtimollik bilan bog'langan harorat, bosim va entropiyalar statistik tabiatga ega, ya'ni ko'p sonli zarrachalardan iborat sistemalarga mansub. Shunga ko'ra, termodinamikaning *II qonuni ham statistik tabiatga ega* va uning qo'llanilishi ham uning statistik tabiati bilan chegaralanadi. Birinchi qonun hamma joyda va har qanday sistemaga qo'llanilaveradi, ya'ni u universaldir.

Ikkinchi qonun esa faqat statistik sistemalar uchun qo'llanishi mumkin.

Agar sistema ikki bo'lakdan iborat bo'lsa, bo'laklarning entropiyasi S_1, S_2 va mavjud bo'lish ehtimolligi W_1, W_2 bo'lsa, sistemaning entropiyasi uni tashkil etgan bo'laklar entropiyasining yig'indisiga, ehtimolligi esa bo'laklar ehtimolligining ko'paytmasiga teng, ya'ni:

$$S = S_1 + S_2; \quad W = W_1 \cdot W_2$$
$$S_1 = \varphi(W_1); \quad S = \varphi(W_2); \quad S = \varphi(W) = \varphi(W_1 \cdot W_2)$$

va

$$\varphi(W) = \varphi(W_1 \cdot W_2) = \ln\varphi(W_1) + \ln\varphi(W_2)$$

bo'lganligidan, bu tenglamalarning yig'indisi quyidagicha bo'ladi:

$$S = k \ln W \qquad \text{(II.129)}$$

Bu tenglama ***Boltsman tenglamasi*** deyiladi va u

$$k = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-23}\ J/grad. = 3,277 - 10 - 24\ kal/grad.$$

ga teng, bunda R – universal gaz doimiysi, N – Avagadro soni, W – termodinamik ehtimollik.

(II.129) tenglamadagi W – termodinamik ehtimollikning ma'nosini misollar bilan tushuntiraylik. Buning uchun avvalo sistemaning makroholati va mikroholati degan tushunchalar bilan tanishamiz. *Makroholat deganda*, sistemaning barcha kichik bo'laklaridagi zichlik, energiya va boshqa parametrlarning, ya'ni muayyan kattaliklarning ayni holatdagi qiymatlarini tushunish kerak. *Mikroholat deb*, har qaysi molekulaning fazadagi joyi va tezligi aniq yoki deyarli aniq berilgan holatga aytiladi. Makro va mikroholatga turlicha tushuncha berilishida quyidagi *Boltsman* ta'rifiga asoslanamiz:

Termodinamik ehtimollik ayni makroholatga muvofiq keladigan *(makroholat amalga oshishi mumkin bo'lgan)* mikroholatlar soniga teng. *Masalan*, nomerlangan 4 ta shar (1, 2, 3, 4) berilgan bo'lib, ularning ikki katakda taqsimlanishini ko'rib chiqaylik. Bu taqsimlanish 4 xil bo'lishi mumkin (2.1- a jadval).

Demak, 4 ta shar ikkita katakda 5 xil taqsimlanishi mumkin, demak, 5 ta makroholat mavjud. Endi har qaysi makroholatni ko'rib chiqaylik. Har qaysi makroholat bir necha xil taqsimlanishda amalga oshishi mumkin. Masalan, 3- va 4-makroholatlarni ko'raylik (2.1- b jadval).

2.1- a jadval

Katakdagi sharlar soni (mikroholat)		Mikroholatlar soni
1-katakda	2-katakda	
0	4	1
4	0	1
3	1	4
2	2	6
1	3	4

2.1- b jadval

3-mikroholat		4-mikroholat	
1-katakda 3 ta shar 1, 2, 3-sonli sharlar	2-katakda bitta shar 4-sonli sharlar	1-katakda 2 ta shar 1, 2-sonli sharlar	2-katakda 2 ta shar 3, 4-sonli sharlar
1, 2, 4	3	1, 3	2, 4
1, 3, 4	2	1, 4	2, 3
2, 3, 4	1	3, 4	1, 2
		2, 4	1, 3
		2, 3	1, 4

Demak, 3-makroholatga 4 ta mikroholat, 4-makroholatga 6 ta mikroholat muvofiq keladi; binobarin, 3-mikroholat 4 ta mikroholat natijasida, 4-makroholatda esa 6 ta mikroholat natijasida amalga oshishi mumkin Jadvalda har qaysi makroholatga mos kelgan mikroholatlar soni ayni makroholatlarning termodinamik ehtimolliklar qiymatini ifodalaydi

Ma'lum makroholatga to'g'ri kelgan mikroholatlarning sonini termodinamik ehtimollik (W) ko'rsatadi W ning qiymati qancha katta bo'lsa, sistemaning shu holati shunchalik ko'p ehtimolli*kga* ega bo'ladi. Demak, *4-makroholat boshqa makroholatlarga nisbatan ko'proq ehtimolli holat ekanligini ko'ramiz.* Agar sistemadagi molekulalarning umumiy soni N va N_1, N_2, N_3 har qaysi katakdagi o'rin almashadigan molekulalarning soni bo'lsa, termodinamik ehtimollik quyidagi formulaga muvofiq hisoblanadi:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots} \qquad \text{(II.130)}$$

Masalan, 1-makroholatda: $W_1 = \frac{4!}{N_1!N_2!} = 1$ (chunki 0!=1 bo'ladi).

$$W_2 = \frac{4!}{4!0!} = 1;\ W_3 = \frac{4!}{3!1!} = 4;\ W_4 = \frac{4!}{2!2!} = 6;\ W_5 = \frac{4!}{1!3!} = 4$$

Demak, 4-holat eng ehtimolli holat ekan.

Molekulalar fazoda turgan joyi va energiya zaxirasi bilan bir-biridan farq qiladi. Shunga ko'ra, gazlarning holatini ta'riflaganda uni fazoda joylanishi bilan bir qatorda, ularning impulsi $p=mv$ ega ekanligi, ya'ni impuls bo'yicha taqsimlanishini ham e'tiborga olish kerak.

Bir atomli gazning erkinlik darajasi soni $n=3$ ga teng. Shunga ko'ra, uning holati 6 o'qli koordinatadagi joy bilan belgilanadi: x, y, z koordinatalarning fazodagi joylashishini va P_x, P_y, P_z koordinatalar impulsini belgilaydi. Bu xil 6 o'qli koordinat ***fazoviy hudud*** *(фазовое пространство)*, deb ataladi. Fazo bir qancha yacheykalarga bo'lingan bo'ladi ($V=d_x$, d_y, d_z, dp_x, dp_y, dp_z). Ma'lum T, P da *(makroholat)* molekulalar bu yacheykalar bo'yicha bir necha xil turga taqsimlanishi mumkin *(mikroholat)*.

Ehtimollik nazariyasiga muvofiq, turli ehtimollik bilan *5 ta makroholat mavjud bo'lishi mumkin:* bundan faqat 4 makroholat mavjud bo'lib, boshqa holatlar mavjud bo'lmaydi degan xulosa chiqmaydi. *Masalan*, ikki bo'lakdan iborat yashik bo'lib, bittasiga N_0 (Avagadro soni) teng molekula bo'lsa, ularning o'rtasidagi devorni olib tashlanganda, barcha molekula qanday bo'lmasin bir vaqtda idishning bir bo'lagida qolishi mumkin, lekin bunda ehtimollik juda kichik, ya'ni $\frac{1}{2N_0}$ ga teng bo'ladi.

Shunga ko'ra II qonun mutlaq *(absolyut)* bo'lmasdan, ma'lum ehtimollik bilan bog'langan va mazkur qonun bo'yicha «*mumkin emas*» degan iborani tasdiqlash noto'g'ri, ma'lum ehtimollik bilan ular ham sodir bo'lishi mumkin.

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Termodinamikaning II qonuni hal qilgan masalalar
2. Qaytar va qaytmas jarayonlar
3. Jarayonlarning qaytar bo'lish shartlari
4. Termodinamikaning II qonuni ta'riflari
5. Karno siklini tushuntiring.
6. Izotermik jarayonlarda (*qaynash, kristallanish*) entropiyaning o'zgarishi nimaga teng?
7. Termodinamikning I va II qonunlarining birlashgan ifodasi
8. Entropiya – izolirlangan sistemalarda jarayonlarni o'z-o'zidan borish-bormasligi, yo'nalishi va muvozanatini belgilovchi mezon ekanligini izohlang.
9. Xarakteristik funksiyalar, deb qanday funksiyalarga aytiladi?
10. Gibbs–Gelmgols tenglamasining ahamiyatini tushuntiring.
11. Kimyoviy potensial, deb nimaga aytiladi?
12. Ideal gazlarning kimyoviy potensiallari hisoblash tenglamasini keltiring.
13. Real gazlarda kimyoviy potensial va uning o'zgarishi tenglamalarini keltiring va izohlang.

14 Entropiyaning statistik tabiatini izohlang
15 Entropiya ehtimollik bilan qanday bog'liq?
16. «Entropiya – tartibsizlik o'lchovidir», degan tushunchani izohlang

III bob. TERMODINAMIKANING III QONUNI

Ba'zi bir hisoblashlarda, masalan, muvozanat konstantasining qiymatini nazariy hisoblashda, termodinamik funksiyalarning (H, S, U, F, G) mutlaq qiymatini bilish kerak bo'ladi. Termodinamikaning I va II qonunlari faqat bu fuknsivalarning ma'lum jarayonda o'zgarishini aniqlashga imkon beradi. I va II qonunlardan foydalanib, termodinamik funksiyalarning mutlaq qiymatini hisoblab topish mumkin emas.

Termodinamikaning III qonuni yoki issiqlik teoremasi 1906-yil Nernst tomonidan ta'riflangan.

Absolyut nolda har qanday bir jinsli jismning entropiyasi nolga teng.

Bu qonun (*yoki uning postulati*)dan foydalanib termodinamik funk-siyalarning absolyut qiymatlarini topish mumkin bo'ladi. Masalan, entalpiya (H) va entropiya (S) funksiyalarining absolyut qiymatini quyidagicha tasavvur qilish mumkin

$$H=H_0-H_X \quad S=S_0+S_X.$$

H, S – absolyut qiymatlar; H_0, S_0 – absolyut nol harorat (T=0)dagi qiymat; H_X, S_X – entalpiya va entropiyani ma'lum haroratdagi qiymat bilan absolyut noldagi qiymatning farqi. Bu tenglamalardan G teng bo'ladi

$$G=(H_0+H_X)-T(S_0+S_X).$$

Shunday qilib, bu kattaliklarning absolyut qiymatini hisoblash uchun ularning T=0 dagi *(absolyut noldagi)* qiymatini bilish kerak.

I va II qonunda turli funksiyalarning haroratga bog'liq holda o'zgarishi integral tarzda berilgan, masalan:

$$Q=\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p dT; \quad \ln K=\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H}{RT^2}dT;$$

$$S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}dT; \quad U=\int_{T_1}^{T_2}C_v dT; \quad U=\int_{T_1}^{T_2}C_p dT$$

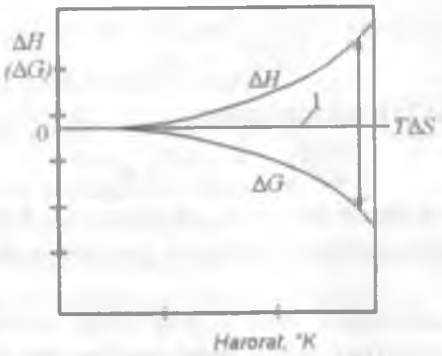
va hokazo. Funksiyalarning ma'lum haroratdagi qiymatini topish uchun ularning boshqa bir haroratdagi qiymatini bilish kerak. Bu esa noqulay bo'lib, har doim integrallarni yechishga imkon beravermaydi. Agar bu integrallarda integralning pastki chegarasi T=0 *(absolyut nol)* bo'lsa, integrallash konstantasi shu funksiyaning T=0

dagi qiymati bo'lib, u turg'un son bo'lar edi. Funksiyaning T=0 dagi qiymatini bilish yuqorida bayon etilgan noqulayliklarni keltirib chiqarmaydi.

Nernst va Plank postulatlari

Termodinamikaning III qonuni yoki 1906-yil Nernst tomonidan ta'riflangan **issiqlik teoremasini** ta'riflashda ***M.Plank*** ishlari katta ahamiyatga ega bo'ldi. Harorat nolga intilganda $T \to 0$ kondensirlangan sistemalarda issiqlik effekti bilan maksimal ishning haroratga bog'liqligi $\frac{dQ}{dT} = \frac{dA}{dT} = 0$ tenglama bilan ifodalanadi, bundan A=0 kelib chiqadi.

Bu nazariyadan olingan natija va xulosalarni termodinamikaning I va II qonunidan keltirib chiqarib bo'lmaydi, shunga ko'ra ba'zan bu nazariya termodinamikaning III qonuni deb ham ataladi va uning yordamida termodinamik funksiyalarning absolyut qiymatini hisoblashga imkon yaratildi.



3.1-rasm. **ΔH va ΔG larni haroratga bog'liq holda o'zgarishi**
(1 – urinma chiziq)

$Q = -\Delta H$ bilan $A = -\Delta G$ ni harorat bo'yicha o'zgarishini ***Gibbs–Gelmgols tenglamasi***

$$\frac{A}{T} = \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + C$$

va tajriba natijasi asosida, integral konstanta «C»ning qiymatiga qarab, ma'lum haroratda ΔG (yoki A) bir necha qiymatga ega bo'-

lishi mumkin. Demak, bu holda Gibbs–Gelmgols tenglamasini integrallash yagona aniq javobga olib kelmaydi.

Bu muammolar ***Nernst va Plank postulatlari*** yordamida yechiladi. Absolyut haroratga yaqin haroratda tajribalarni davom ettirish mumkin emas. Bu haroratlar chegarasida harorat o'zgarishi bilan ΔH, ΔG qanday qiymatlarga ega bo'lishi to'g'risida faqat faraz qilish mumkin. ***Nernst*** bu to'g'rida shunday degan: *harorat pasaygan sari ΔP va ΔG ning qiymatlari bir-biriga yaqinlashib boradi va absolyut nolda ular bir xil qiymatga ega bo'ladi. Absolyut nolda ΔP va ΔG o'zgarish chiziqlari bitta urinmaga ega bo'ladi, bu urinma T o'qiga parallel bo'ladi* **(Nernst postulati)** (3.1-rasm).

Bu nazariyaning matematik ifodasi quyidagicha:

$$\lim_{T\to 0}\lim\left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right]_p = \lim_{T\to 0}\lim\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_p \qquad \text{(III.1)}$$

$T \to 0$ *absolyut nolga yaqinlashish ishorasidir.* (II.63) tenglamaga muvofiq:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T}\right] = -S.$$

Demak,

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right] = -\Delta S. \qquad \text{(III.2)}$$

(III.1) va (III.2) tenglamalardan:

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_{T\to 0} = -(\Delta S)_{T\to 0} = 0. \qquad \text{(III.3)}$$

Bu (III.3) tenglama bo'yicha, *absolyut nol haroratda kondensatlanadigan sistemalarda boradigan jarayonlarda entropiya o'zgarmaydi.*

Shularga asoslangan holda, yuqoridagi mulohazani davom ettirib, *Plank* **«Absolyut nolda kondensatlangan sistemada reaksiyaga kirishuvchi moddalarning entropiyasi nolga teng bo'ladi»**, – deb aytgan.

$$\lim S_{T\to 0} = 0 \qquad \text{(III.4)}$$

Bu holat aniqlashtirilib quyidagicha ta'riflanadi: *«Absolyut nol haroratda har qanday element yoki birikmaning to'g'ri tashkil topgan sof holdagi kristallining entropiyasi nolga teng, shu moddaning boshqa hamma strukturaviy holatlardagi entropiyasi esa noldan kattadir»* **(Plank postulati).**

«Boshqa holatlar» – strukturaviy to'g'ri tashkil topmagan kristall shakl, shishasimon, suyuq, gaz holatdagi eritma va aralashmalardir. Bunday tuzilishga ega bo'lgan moddalarning absolyut haroratdagi entropiyasi noldan katta bo'ladi.

Shunday qilib $T \to 0$ da $\Delta G = \Delta H$ bo'lib qoladi. Bu ikkala funksiya orasidagi farq harorat ortishi bilan ortadi. Boshqacha aytganda harorat ortishi bilan kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi shu ikkita faktorga – entalpiya o'zgarishi ishorasi va entropiya o'zgarishi qiymatiga bog'liq bo'lib qoladi.

Entropiyaning absolyut qiymati

1907-yilda A. Eynshteyn absolyut nolda qattiq moddalarning issiqlik sig'imi nolga teng bo'lishini aniqladi. Nernst teoremasiga asoslanib, har xil haroratda ***issiqlik sig'imlarini*** o'lchab, ***entropiyaning absolyut qiymatini*** aniqlash mumkin bo'ldi.

Qaytar jarayon uchun $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ tenglamadagi ΔQ ning o'rniga $C_p = \frac{\Delta Q}{dT}$ dan $C_p dT$ ni qo'ysak, $dS = \frac{C_p dT}{T}$ kelib chiqadi.

Uni 0 dan T gacha integrallansa:

$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{C_p dT}{T};\ S_1 - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T};\ S_1 = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}.$$

S_0 – absolyut noldagi entropiya;

S_1 – T haroratdagi entropiya.

$S_0 = 0$ ga nisbatan aniqlangan entropiya absolyut entropiya, deyiladi. U musbat qiymatga ega. Hisoblashlarda S^0_{298} standart entropiya qo'llaniladi.

Standart entropiya S^0_{298} standart bosim $R = 101{,}3 \cdot 10^5$ kPa va $298K$ haroratdagi entropiya olinadi. 1 *mol* o'zgarmas agregat holatdagi modda uchun entropiya

$$S_T = S^0_{298} + \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \qquad \text{(III.5)}$$

yoki

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \qquad \text{(III.5.a)}$$

formula bo'yicha hisoblanadi. Plank postulatidan foydalanib, moddalarning termodinamik funksiyalarini turli holat va turli haroratga bog'liq holda o'zgarishini, bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi yashirin issiqlik effekti (*suyuqlanish, bug'lanish, polimorf o'zgarish va hokazo issiqliklari)* qiymatlarini bilish kerak bo'ladi. Agar modda T haroratda (*absolyut nolda*) kristall shaklda bo'lsa $S=0$ bo'lganligidan, (IV.5.a) tenglamadagi S_r – kristall shakldagi shu moddaning issiqlik sig'imi. Agar modda T – haroratga kelishdan oldin boshqa kristall shaklga o'tgan bo'lsa:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + \frac{L_n}{T_n} + \int_{T_n}^{T} \frac{C'_p dT}{dT} \qquad \text{(III.6)}$$

Bu tenglamada, $\int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ – modda absolyut nol haroratda bir shakldan ikkinchi shaklga o'tish haroratigacha qizdirilganda, $\frac{L_n}{T_n}$ o'tish harorati T_n izotermik ravishda, bir shakldan ikkinchi shaklga o'tganda, L_n – molyar o'tish issiqligi; $\int_{T_n}^{T} \frac{C'_p}{T} dT$ esa T_n haroratda turgan ikkinchi shakldan kristall holatda T_n dan T haroratgacha qizdirilgandagi entropiya o'zgarishi.

Shuningdek, modda T haroratda gaz holatida bo'lsa, uning entropiyasi

$$S = \int_0^{T_n} \frac{C_p}{T} dT + \frac{L_n}{T_n} + \int_{T_n}^{T_b} \frac{C'_p}{T} dT + \frac{L_b}{T_b} + \int_{T_b}^{T} \frac{C''_p}{T} dT.$$

Bu tenglamada:

S_r, S'_r, S''_r, S''' to'g'ri va noto'g'ri tashkil topgan kristallning, suyuqlik va gazsimon moddalarning issiqlik sig'imi;

T_n, T_b, T_b to'g'ri tashkil topgan kristallning noto'g'ri tashkil topgan kristallga *(2-shaklga)* o'tish, suyuqlanish va bug'lanish absolyut haroratlari.

Moddalarning har qanday holat va haroratdagi entropiyasining absolyut qiymati ma'lum bo'lsa, termodinamikaning tegishli tenglamalaridan foydalanib, F (erkin energiyasi) va G (yo'nalishini) qiymatlarini hisoblash mumkin.

Absolyut nol haroratni olish mumkin emasligi postulati

Absolyut nol haroratda $S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$ va termodinamikaning III qonuniga muvofiq:

$$\lim(S)_{T\to 0} = \lim \int_{T_0}^{T} C_P dT = \lim \int_0^T C_V dT = 0.$$

Bu tenglamalardan absolyut nol haroratda bir jinsli kondensatlangan moddaning issiqlik sig'imi C_V va C_P nolga teng:

$$\lim(C_V)_{T\to 0} = \lim(C_P)_{T\to 0} = 0.$$

Xuddi shunday hajmning termik koeffitsiyenti $\alpha=0$, ya'ni:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \text{ ga,}$$

bosimning termik koeffitsiyenti $P=0$, ya'ni: $\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$ bo'ladi.

Moddalarning bir agregat holatdan boshqa agregat holatga o'tishi yashirin issiqliklari ham $\lim(L)_{T\to 0} = 0$ va boshqa kattaliklari qiymati ham nolga teng.

Absolyut nol haroratda sistema energiya uzatish qobiliyatini butkul yo'qotadi. Bunda moddalarning mukammal tuzilgan kristallarini atomlari absolyut nol haroratda betartib harakat qilish holatidan tartibli harakatqilish holatiga o'tadi. Boshqacha aytganda, absolyut nol haroratda mukammal strukturaviy tuzilgan modda kristallarining entropiyasi nolga teng, ya'ni $S(0)=0$.

Absolyut nol haroratni eng zamonaviy texnik qurilmalar yordamida ham olib bo'lmaydi.

Shunday qilib, absolyut nol haroratda hamma moddalar bir xil xossaga ega bo'ladilar. Demak, moddalar o'zlariga tegishli bo'lgan xossalarini yo'qotadilar. Moddani xossasiz tasavvur qilish mumkin emas.

Karno siklida sovutgichlarning harorati $T=0$ ga teng bo'lsa, isitkichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin bo'lar edi. Bu esa termodinamikaning II qonuniga ziddir.

Yuqorida bayon etilganlarga asoslangan holda termodinamikaning III qonunining postulati quyidagicha ta'riflanadi: *har qanday moddani absolyut nolgacha sovutish mumkin emas, ya'ni absolyut nol haroratga erishish mumkin emas.*

IV bob. KIMYOVIY MUVOZANAT

Barcha turdagi kimyoviy reaksiyalar oxirigacha to'liq borishiga, ya'ni mahsulot hosil bo'lishi unumiga qarab ikki sinfga bo'linadi, ya`ni bir tomonlama va ikki tomonlama boruvchi reaksiyalar.

Bir tomonlama boruvchi reaksiyalarda jarayon faqat bir tomonga – mahsulotning hosil bo'lish tomonigagina boradi va dastlabki olingan moddalarning hammasi mahsulotga aylanadi, ya'ni reaksiya mahsuloti 100 %ga teng miqdorda hosil bo'ladi

Ikki tomonlama boruvchi reaksiyalarda, bir vaqtning o'zida reaksiya ikki tomonga boradi va bunda dastlabki moddalardan mahsulot va mahsulotlardan dastlabki moddalar qayta hosil bo'lishi mumkin Bunday reaksiyalar *qaytar reaksiyalar deyiladi* va bu xil reaksiyalarda dastlabki olingan moddalarning bir qismigina mahsulotga aylanadi, demak reaksiya unumi 100 foizdan kam bo'ladi

Mazkur bobda faqat qaytar reaksiyalar ustidagina, ya'ni *reaksiya unumini ko'rsatuvchi* kattaliklarning ifodalash, reaksiya unumiga ta'sir qiluvchi omillar *(faktorlar)*, reaksiya unumini oshirish choralari va qaytar reaksiyaga xos bo'lgan boshqa muammolar haqida so'z yuritiladi.

Muvozanat konstantasi

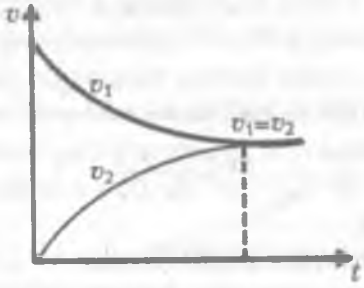
Reaksiyalarda mahsulot hosil bo'lish unumini *muvozanat konstantasi* (***K***) deb atalgan kattalik bilan qayd etiladi Sistemaning tabiatiga qarab bu kattalikning ifodasi turli xil ko'rinishda bo'ladi, masalan:

a) sistema gomogen bo'lib, u suyuq holdagi moddalardan iborat bo'lsa, muvozanat konstantasi, odatda, K_c – bilan ifodalanadi.

b) sistema faqat gaz moddalardan iborat bo'lsa, muvozanat konstantasi K_P – bilan ifoda etiladi

Ko'pgina reaksiyalar bir xil sharoitda qarama-qarshi ikki tomonga boradi: dastlabki moddalardan turli mahsulotlar va mahsulotlardan dastlabki moddalar hosil bo'ladi Reaksiya davom etgan sari, dastlabki moddalarning konsentratsiyasi uzluksiz pasaya boradi, natijada massalar ta`siri qonuniga muvofiq, to'g'ri reaksiya-

ning tezligi ham kamayib boradi, mahsulotlar konsentratsiyasi esa aksincha, orta boradi, natijada teskari reaksiyaning tezligi ham oshadi. Nihoyat shunday bir holat vujudga keladiki, *bu vaqtdan boshlab to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligiga tenglashadi* ($\upsilon_1=\upsilon_2$) – bu vaqtda muvozanat qaror topadi (4.1-rasm). Dastlabki moddalarning va mahsulotlarning konsentratsiyasi *o'zgarishdan* to'xtaydi. Olingan moddalarning bir qismi reaksiyaga kirishmasdan qoladi. Muvozanat qaror topgan vaqtdagi moddalar konsentratsiyasi – *muvozanat konsentratsiyasi* yoki gaz aralashmasida ayrim gazlarning bosimi, ma'lum moddaning *parsial bosimi* deyiladi.



4.1-rasm. **To'g'ri va teskari reaksiyalar tezligining vaqt birligi ichida o'zgarishi:**

υ_1 – to'g'ri reaksiya tezligi; υ_2 – teskari reaksiya tezligi.

Kimyoviy muvozanat holati *muvozanat konstantasi kattaligi* bilan ifodalanadi.

Bizga quyidagi qaytar holatda boruvchi reaksiya berilgan bo'lsin:

$$A + B \xrightleftarrows{\upsilon_1} D + G.$$

Agar sistema faqat suyuqliklardan iborat bo'lsa, ya'ni dastlabki moddalar va mahsulotlar suyuq agregat holatda bo'lsa, ya'ni sistema *gomogen bo'lsa*, massalar ta'siri qonuniga binoan to'g'ri va teskari reaksiya tezligi

$$\bar{\upsilon} = k_1C_1C_2,\ \bar{\upsilon}_2 = k_2C_3C_4 \qquad \text{(IV.1)}$$

bilan ifodalanadi.

«*C*» dagi toq 1, 2 ishora dastlabki, juft 3, 4 ishora mahsulotlar uchun mansub, $\bar{\upsilon}_1$, $\bar{\upsilon}_2$ – to'g'ri va teskari yo'nalishda boradigan

reaksiyalarning *(moddalarning ma'lum konsentratsiyasidagi)* kuzatilgan tezliklari, k_1, k_2 – to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantasi *(solishtirma tezlik)*, ya'ni **reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari birga teng bo'lgandagi tezlik.**

Kimyoviy reaksiya amalga oshgan sari A va B moddalarning konsentratsiyasi kamayadi, hosil bo'layotgan D va G mahsulotlariniki esa ortadi. 4.1-rasmda to'g'ri va teskari tomonga boruvchi reaksiyalarning tezligini (v_1 va v_2 ni) vaqtga bog'liqligi ko'rsatilgan. Muvozanat qaror topganda, reaksiyalar tezliklari tenglashib

$$v_1 = v_2 \text{ va } k_1C_1C_2... = k_2C_1C_4...$$

va undan

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_3C_4...}{C_1C_2...} = K \qquad \text{(IV.2)}$$

kelib chiqadi.

Yoki quyidagi reaksiya uchun $aA + bB \overset{v_1}{\underset{v_2}{\Leftrightarrow}} cC + dD$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

deb yozish mumkin.

a, b, c, d – stexiometrik koeffitsiyentlar;

C_A, C_B, C_C, C_D – muvozanat konsentratsiyalari, bunda xar bir konsentratsiya darajasiga reaksiyada qatnashuvchi mollar soni qo'yiladi.

k_1 va k_2 ning qiymati o'zgarmas haroratda doimiy bo'lib, nisbati ham o'zgarmas bo'ladi va **muvozanat konstantasi deyiladi.**

Shunday qilib, *konsentratsiyalar orqali ifodalangan* (K_C) muvozanat konstantasi:

$$K_C = \frac{C_3C_4}{C_1C_2} \qquad \text{(IV.3)}$$

ga teng yoki $K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$.

K_C – muvozanat konstantasi.

K_C ning qiymati har bir reaksiya uchun o'ziga xos qiymat. *Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga bog'liq bo'lib, konsentratsiyaga bog'liq emas.*

T*–const** bo'lganda, K_C qiymati ham o'zgarmas bo'ladi. Harorat o'zgarsa, K_C ning qiymati ham o'zgaradi, shuning uchun yuqoridagi tenglama ***kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi deyiladi.

Gazlarda parsial bosim bilan ishlash qulay. Agar (IV.3) tenglama parsial bosimlar orqali ifodalansa:

$$K_P = \frac{P_3 P_4}{P_1 P_2} \qquad \text{(IV.4)}$$

K_P – parsial bosimlar bilan ifodalangan muvozanat konstantasi

P – muvozanat parsial bosimlari

$aA + bB \leftrightarrow dD + gG$ reaksiyasi uchun

$$K_P = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \qquad \text{(IV.5)}$$

a, b, d, g – stexiometrik koeffitsiyentlar. A, B, D, G – moddalari uchun muvozanat konstantasi ifodasini umumlashgan holda, termodinamika tenglamalaridan foydalanib, keltirib chiqarish mumkin. Bu moddalarning muvozanatdagi ***kimyoviy potensialini*** μ_A, μ_B, μ_D, μ_G bilan belgilasak, muvozanat shartiga ko'ra:

$$\sum \mu_i \cdot dn_i = (d\mu_D + g\mu_G) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0. \qquad \text{(IV.6)}$$

Agar gazlar ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilsak va μ larning qiymatini $\mu = \mu^0 + RT \ln P_i$ (III.74) tenglamadan foydalanib) qo'yilsa:

$$d\mu_{0,D} + g\mu_{0,G} - a\mu_{0,A} - b\mu_{0,B} + RT(d\ln P_D + g\ln P_G - a\ln P_A - b\ln P_B) = 0$$

yoki

$$\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} = -\frac{1}{RT}(d\ln\mu_{0,D} + g\mu_{0,G} - a\ln\mu_A - b\ln\mu_{0,B}) = -\frac{1}{RT}\sum \mu_{0,i} \qquad \text{(IV.7)}$$

Bu tenglamaning o'ng tomonidagi kattaliklar $\sum \mu_{0,i}$ – ma'lum haroratdagi turg'un kattaliklardir. Ularning qiymati birorta modda uchun faqat haroratga bog'liq bo'ladi. Bu turg'un kattalikni $\ln K_P$ deb belgilasak:

$$\sum \mu_{0,i} = -RT \ln K_P \qquad \text{(IV.8)}$$

bo'ladi yoki

$$K_P = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \qquad \text{(IV.9)}$$

K_p – muvozanat konstantasi deb ataladi. (IV.9) tenglamadagi parsial bosimlar, muvozanat qaror topgandagi parsial bosimlaridir. Agar bosimlar o'rniga $P=cRT$ *tenglama bo'yicha ularning qiymati qo'yilsa:*

$$K_P = \frac{(C_D RT)^d \cdot (C_G RT)^g}{(C_A RT)^a \cdot (C_B RT)^b} = \frac{C_D^d \cdot C_G^g}{C_A^a \cdot C_B^b}(RT)^{(d+g)-(a+b)} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \text{ bo'ladi.}$$

Bu tenglamada

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_E^g}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

ga teng.

Demak, K_P va K_C o'rtasidagi bog'lanish:

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} \qquad \text{(IV.10)}$$

Δn – mahsulotlarning stexiometrik koeffitsiyentlarining yig'indisidan dastlabki moddalarning stexiometrik koeffitsiyentlarining ayirmasidir, ya'ni:

$$(d + g) - (a + b) = \Delta n.$$

(V.10) tenglama orqali K_C ma'lum bo'lsa, K_P ni topish mumkin. Aksincha, K_P qiymatiga qarab K_C ni ham topish mumkin.

Misol uchun:

1) bizga quyidagi reaksiya berilgan bo'lsin: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, demak, Δn=(2)–(1+3)= –2, bunga ko'ra:

$K_P = K_C(RT)^{2-4} = K_C(RT)^{-2}$ yoki $K_P = \frac{K_C}{(RT)^2}$ kelib chiqadi.

Agar $\Delta n < 0$ *bo'lsa, masalan*:

$CO+H_2O=CO_2+H_2$, bunda Δn=1–2=0 va $K_P = K_C(RT)^0$ bo'ladi.

Ilova: Reaksiyaning qaytar yoki qaytmas bo'lishining mezoni Gibbs energiyasi hisoblanadi. Gibbs energiyasi:

– $\Delta G \leq 10$ *kJ/mol* bo'lgan qiymatda reaksiya qaytar bo'ladi, ya'ni muvozanat vujudga keladi;

– $\Delta G \geq 10$ *kJ/mol* bo'lsa, reaksiya qaytmas bo'ladi, ya'ni muvozanat hosil bo'lmaydi.

Berilgan sharoitda 1 *mol* moddaga to'g'ri keladigan Gibbs energiyasi (qiymati) miqdori **kimyoviy potensial** deb ataladi va **μ** bilan belgilanadi:

$$\mu = \frac{\Delta G}{n}.$$

2) Agar Δn=1 *bo'lsa, masalan*:

$$\left.\begin{array}{l} 2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2 \\ 2SO_2 \leftrightarrow 2SO_2 + O_2 \end{array}\right\} \text{ uchun } \Delta n = 3-2 = 1$$

$$K_P = K_C(RT)^1 = K_C RT.$$

3) Agarda $c+d=a+b$ qiymatlari teng bo'lib qolsa, unda $\Delta n=0$

$$K_P = K_C(RT)^0$$

bo'ladi, ya'ni $K_P = K_C$.

Misol uchun:

$$I_2 + H_2 \leftrightarrow 2HI$$
$$2 - (1+1) = 0$$
$$K_P = K_C$$

Demak, agar reaksiya mahsulotlari hajmi bilan reaksiyaga olingan moddalar hajmi teng bo'lsa, $K_P = K_C$ *bo'ladi.*

Geterogen reaksiyalarda kimyoviy muvozanat ifodasiga ***faqat gaz modda***larining parsial bosimlari kiradi:

$$CaCO_{3(q)} \leftrightarrow CaO_{(q)} + CO_{2(g)}$$

reaksiya uchun $K_P = P_{CO_2}$ chunki, qattiq va suyuq holdagi moddalarning bosimi va konsentratsiyasi 1 ga teng deb olinadi

Muvozanat konstanta ***mol nisbati*** N orqali ham ifodalanishi mumkin (K_N). Bu xil ifodada, boshqa xil konsentratsiya ifodalaridek *eruvchi-erituvchi tushunchalari* bo'lmaydi, balki 1, 2, 3... va hokazo komponentlar *(tarkibiy qismlar)* tushunchasi ishlatiladi. *Masalan,* sistema *(eritma)* ikki modda *(komponent)*dan iborat bo'lsa, 1-moddadan n_1, ikkinchi moddadan n_2 *mol* bo'lsa, 1-moddaning *mol* nisbati N_1:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

2-moddaning *mol* nisbati N_2:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}.$$

Umuman, 1-, 2-, 3-modda bo'lsa, i – moddaning *mol* nisbati:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad \text{(IV.11)}$$

va doimo

$$\sum N_i = 1 \qquad \text{(IV.12)}$$

bo'ladi.

Yuqoridagi reaksiya uchun:

$$K_N = \frac{N_D^d \cdot N_G^g}{N_A^a \cdot N_B^b} \qquad \text{(IV.13)}$$

K_P ning qiymati umuman *bosimga bog'liq emas*, lekin K_N ning qiymati umumiy bosimga bog'liqdir:

$$P_i = (n_i/\Sigma n_i) \cdot P \text{ yoki } P_i = N_i P \qquad \text{(IV.14)}$$

(IV.5), (IV.13) va (IV.14) tenglamalardan

$$K_P = K_N P^{\Delta n} \qquad \text{(IV.15)}$$

bo'ladi.

C, P, N lar orqali ifoda qilingan muvozanat konstantasi K_C, K_P, K_N ideal sistemalar va o'ta suyultirilgan eritmalar *(siyraklangan gazlar aralashmasi)* uchungina mansubdir. Mavjud *(real)* sistemalar ya'ni real eritmalar, real gazlar uchun bu tenglamalardan foydalanib, aniq natijalar olib bo'lmaydi. Real eritma uchun K_C qiymati konsentratsiya C larga, K_P ning qiymati bosimga bog'liq bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan K_C, K_N ning qiymatlari tenglamasidan foydalanib, K_C va K_N orasidagi bog'liqlikni ham aniqlash mumkin, bunda:

$$K_N = K_C(RT)^{(q+d)-(a-b)} \cdot P^{(q+d)-(a-b)}$$

yoki $K_C = K_N(\frac{P}{RT})^{q+d-a-b}$.

K_C va K_P larning o'zgarishi faqat haroratga bog'liq bo'lib, konsentratsiya va bosimga bog'liq emas.

Real gazlar uchun bosim *(P)* o'rniga uchuvchanlik *(f)* qo'llanilishi kerakligini ko'rib o'tgan edik. Xuddi shunday mulohazalarga ko'ra real aralashma va eritmalarda ham konsentratsiya ifodalari o'rniga termodinamik aktivlik ifodasi *(a)* qo'llanilishi kerak:

$$a = \gamma C.$$

Bunda: a – termodinamik aktivlik; γ – termodinamik aktivlik koeffitsiyenti, C – konsentratsiya.

Kuchli suyultirilgan eritmalar va ideal eritmalarda $a=c$, $\gamma=1$ *ga teng bo'ladi. Shunga ko'ra, real sistemalar uchun muvozanat konstantasi ifodasi quyidagicha bo'ladi:*

$$K_a = \frac{a_D^d a_L^l}{a_A^a a_B^b}; \quad K_P = \frac{f_D^d f_L^l}{f_A^a f_B^b}. \qquad \text{(IV.16)}$$

Geterogen sistemada kimyoviy reaksiyalar muvozanati

Yuqorida bayon etilgan sistemalar *(gazlar yoki suyuqliklar aralashmasi)* gomogen sistemalardir. Ba'zan reaksiyada ishtirok etadigan moddalar turli agregat, ya'ni sistema geterogen holatda bo'lishi mumkin. *Masalan,* sistemada gazlar bilan bir vaqtda suyuqlik yoki qattiq holdagi modda mavjud bo'lsin. Bu vaqtda reaksiya gaz

fazasida boradi, ya'ni *suyuq va qattiq moddalarning bug'larigina reaksiyaga kirishadi*. Ma'lumki, muayyan moddaning bug' bosimi moddaning miqdoriga bog'liq bo'lmasdan, faqat haroratga bog'liq va ma'lum haroratda turg'un kattalik bo'ladi. Shunga ko'ra, reaksiyaning borishiga qaramasdan suyuq va qattiq moddalarning parsial bug' bosimi reaksiya davomida va muvozanatda turg'un kattalik bo'lib qoladi va muayyan moddalarning to'yingan bug' bosimiga teng bo'ladi. Masalan, $aA + bB \leftrightarrow dD + gG$ reaksiyada B qattiq modda bo'lsin. Bu reaksiya uchun

$$K_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \qquad \text{(IV.17)}$$

ga tengdir.

Geterogen sistemalarda kondensatlangan, ya'ni suyuq va qattiq moddalarning parsial bosimi *(yoki konsentratsiyasi)* muvozanat konstantasi ifodasiga kirmaydi.

Masalan, $FeO+CO \leftrightarrow Fe+CO_2$ reaksiyasi uchun:

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \qquad \text{(IV.18)}$$

va $NH_4Cl_{(q)} \leftrightarrow NH_{3(g)}+HCl_{(g)}$ reaksiyasi uchun $Kp = P_{NH_3} \cdot P_{HCl}$ bo'ladi.

Kalsiy karbonatning termik dissotsialanishi: $CaSO_3 \leftrightarrow CaO+CO_2$ uchun $K_p = P_{CO_2}$ bo'ladi. Demak, har qaysi harorat uchun P_{CO_2} kattaligi turg'un qiymat bo'lib, u sistemadagi kalsiy karbonat va ohakning miqdoriga bog'liq emas. Bu vaqtdagi muvozanat bosimi *moddaning dissotsialanish bosimi* deyiladi. Ana shunday, ya'ni mahsulotlardan biri gazsimon modda bo'lgan reaksiyalar ko'p uchraydi. *Kristallogidrat, ammiak, ba'zi bir oksidlar, sulfidlar* va hokazolarning dissotsialanishi bunga misol bo'ladi. Agar reaksiya mahsulotlari dastlabki moddalar bilan suyuq yoki qattiq eritma hosil qilmasa, dissotsialanish bosimi faqat haroratga bog'liq bo'lib, sistemadagi kondensatlangan moddalar miqdoriga bog'liq bo'lmaydi. Lekin moddalarning struktura tuzilishiga, ya'ni ***kristall shakli*** (modifikatsiyasi)***ga, sirtining tabiatiga*** ham bog'liq bo'ladi.

Suv isitilganda qaynash jarayonini ko'z oldimizga keltirsak, u isitilgan sari uning bug'lanishi kuchayadi va bug' bosimi oshadi **373,16 °K** (100 °C)dan pastda suv-bug'i muvozanatda bo'ladi, suv to'la bug'lanmaydi. 373,16 °K da suvning bug' bosimi atmosfera

bosimiga tenglashadi va *suv qaynay boshlaydi* va shu harorat *(qaynash haroratida)* suv to'liq bug'ga aylanadi. Xuddi shu hol $CaCO_3$ da ham sodir bo'ladi.

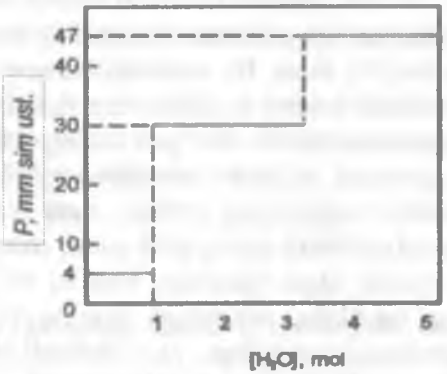
Dissotsilanishning borishi uchun moddaning dissotsialanish bosimi qiymati atmosfera bosimidan kam bo'lmasligi shart. *Masalan*, $CaCO_3$ parchalanganda P_{CO_2} qiymati 880 °*C* dagina atmosfera bosimiga yetadi. Demak, 880 °*C* dan past haroratda $CaCO_3$ to'liq parchalanmaydi. Agar qandaydir biror geterogen reaksiya ma'lum harorat va bosimda o'z-o'zicha borsa, bu jarayon dastlabki moddalardan bittasi to'liq tugaguncha davom etadi. Shunga ko'ra, jarayon bir qancha bosqichda borsa, u dissotsialanish bosqichlarini bosib o'tadi. *Masalan*, mis (II)-sulfatning $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 4H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ kristallogidratlari mavjud. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ning suvsizlanishi birin-ketin o'tadigan quyidagi bosqichlardan iborat:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O \leftrightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$ (a)

$CuSO_4 \cdot 3H_2O \leftrightarrow CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$ (b)

$CuSO_4 \cdot H_2O \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O$ (d)

Bu jarayon 50 °*C* da olib boriladi *(suv bug'i uzluksiz ravishda reaksiya zonasidan uzoqlashtirib turiladi)*, bosim (*P*) – uch diskret qiymatda boradi *(4.2-rasm)*.



4.2-rasm. **$CuSO_4$ kristallogidratini 50 °*C* da dissotsialanish bosimining kristallizatsiya suvi miqdoriga bog'liqligi**

a, *b*, *d*, reaksiyalarning har biri ma'lum bosimda borishi rasmdan ko'rinib turibdi. *Masalan*, *(a)* reaksiyasida tuzdagi kristallogid-

rat suvi 3 *mol* ga tushguncha dissotsialanish o'zgarmas *(47 mm simob ustuniga teng)* bosimda boradi va hokazo. Agarda kristallogidrat suv bug' sistemadan tortib olinsa, u holda bosim sakrash (скачкаобразно) turida pasayib boradi

Muvozanat konstantasining dissotsialanish darajasi orqali ifodalanishi

Dissotsialanish *(parchalanish)* reaksiyalarining, ayniqsa, gomogen sistemalarda muvozanat konstantasini *dissotsialanish darajasi* orqali ifodalash qabul qilingan. Dissotsialanish darajasi (α)

$$\alpha = \frac{\textit{dissotsialangan molekulalar soni}}{\textit{molekulalarning (mol'yar) umumiy soni}}$$

ga teng bo'ladi.

Quyidagi reaksiyaning borishini faraz qilaylik: $A \leftrightarrow B+D$.

Bunda C_0 – A moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi bo'lsin. Bir *mol A* modda to'la dissotsialanganda bir *mol B* va bir *mol D* hosil bo'ladi. Bir *mol A* – moddadan a qismi disotsialanganda, a moldan B va D hosil bo'ladi. C_0 *mol A* – modda to'la dissotsialanganda ($\alpha = 1$), C_0 *mol B* va C_0 *mol D* modda hosil bo'ladi. C_0 *mol* moddani α qismi dissotsialanganda $C_0\alpha$ dan B va D hosil bo'ladi, ya'ni $t=0$ vaqtda $\underset{C_0}{A} \leftrightarrow \underset{0}{B} + \underset{0}{D}$ reaksiya boshlanishidan oldin $t=\infty$ vaqtda $C_0(1-\alpha)$ va $C_0\alpha$ $C_0\alpha$ *muvozanat qaror topgandagi qiymatga ega bo'ladi.*

Bu reaksiya uchun

$$K_C = \frac{C_B C_D}{C_A} = \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_0 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_0 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{V}.$$

Bu tenglamada C_A, C_B, C_D moddalarning muvozanat konsentratsiyasi, C_0 a B va D moddalarning, $C_0(1-a)$ A – moddaning muvozanat konsentratsiyasi. $V = \frac{1}{C}$ *suyultirish deb ataladi va u bir mol eruvchi modda tutgan eritmaning hajmi (m³, l) ni ko'rsatadi:*

$N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ reaksiyasi uchun

$$K_p = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \qquad \text{(IV.19)}$$

bo'ladi

Moddalarning muvozanat qaror topgandagi parsial bosimini topamiz. Reaksiya boshida $t=0$ da $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$, muvozanat qaror topganda $t=\infty$ $\frac{n_0 - n_0 a}{n_0(1-a)}$, $2na$ bo'ladi.

N_2O_4 dan to'la bir mol, dissotsialanishda ikki *mol* NO_2 hosil bo'ladi.

α – qismi dissotsialanganda a mol, n_0 dissotsialanganda $2n_0\alpha$ *mol* NO_2 hosil bo'ladi. Muvozanat holatidagi aralashmada umumiy mollar soni:

$$\sum_n (n_0 - n_0\alpha) + 2n_0\alpha = n_0 + n_0(1+\alpha)$$

bo'ladi. *Daltonning parsial bosimlar qonuniga binoan:*

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2};\quad \frac{P_i}{\Sigma P_i} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \text{ va } P_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}\Sigma P_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} P.$$

P_i, n_i – i ta moddaning parsial bosimi va *mol* soni,

$\sum P_i, \sum n_i$ – parsial bosimlar yig'indisi *(ya'ni umumiy bosim P)* va sistemadagi moddalarning umumiy *mol* soni.

Demak,

$$P_{N_2O_4} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1-\alpha)} P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$$

$$P_{NO_2} = \frac{2n\alpha}{n_0(1+\alpha)} P = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

parsial bosimlarning bu qiymatlarini (V.19) tenglamaga qo'yilsa:

$$K_p = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2 p^2}{(1+\alpha)^2} \cdot \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2)}$$

2 *mol* suvning dissotsialanishini ko'raylik:

$2H_2O \longleftrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

$t = 0$ 2 *mol* O < – reaksiya boshida

$t = \infty$ $2-2\alpha$ 2α < – muvozanat vaqtida

$2(1-\alpha)$

Bu reaksiya uchun $K_p = \frac{P^2_{H_2} P_{O_2}}{P^2_{H_2O}}$. Parsial bosimlarni hisoblaymiz:

$$\sum n = (2-2\alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$$

$$P_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} P;\quad P_{H_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} P;\quad P_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} P$$

$$\text{va } K_p = \frac{P^2_{H_2} P_{O_2}}{P^2_{H_2O}} = \frac{\alpha^3 P}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$$

Muvozanat konstantasi ifodalari tenglamalaridan ko'rinib turibdiki, suratda mahsulotlarning, maxrajda esa dastlabki moddalarning muvozanat konsentratsiyalari ko'paytmasi berilgan. Shunga ko'ra, K qiymati reaksiya mahsulotlari unumini, *ya'ni muvozanat qaror topganda dastlabki moddalarning qanchasi mahsulotga aylanganligini ko'rsatadi*. Shuning uchun K ning qiymatini bilish kimyogarlar uchun katta amaliy ahamiyatga ega.

Kimyoviy *qaytar reaksiyalarda* qaysi moddalarni dastlabki va qaysi moddalarni mahsulot sifatida qabul qilishga qarab, muvozanat konstantasining son qiymati ham turlicha bo'ladi. *Masalan*, ammiakni sintez qilish reaksiyasining muvozanat holatini $3H_2+N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ ikki xil shaklda yozish mumkin:

$$3H_2+N_2 \leftrightarrow 2NH_3-\Delta H \quad \textbf{(a)}$$

$$2NH_3 \leftrightarrow 3H_2+N_2+\Delta H \quad \textbf{(b)}$$

«*a*» – reaksiyada H_2, N_2 – dastlabki moddalar, NH_3 mahsulot;

«*b*» – reaksiyada, aksincha, NH_3 – dastlabki modda, H_2, N_2 mahsulot.

Demak, bu reaksiyalarning K qiymati har xil bo'ladi. Lekin haqiqatda ikkalasi ham bitta reaksiya bo'lgani uchun K_p bitta qiymatga ega bo'lishi kerak. Shunga ko'ra, qaysi moddalar dastlabki va qaysi moddalar mahsulotligini aniqlashda, quyidagi qoida qabul qilingan – ***Reaksiya ekzotermik ravishda yoziladi***. Masalan, yuqoridagi misolimizda «*a*» reaksiyada issiqlik ajraladi – *ekzotermik ravishda* boradi, aksincha «*b*» – reaksiyada issiqlik yutiladi, *endotermik ravishda* boradi. Yuqoridagi qoidaga ko'ra, reaksiyani «*a*» shaklda yozish kerak. Bu holda H_2, N_2 dastlabki moddalar va NH_3 mahsulot bo'ladi. Jadvallarda K ning qiymatini belgilashda shu qoidaga e'tibor berilgan.

Muvozanat konstantasini 1 *mol* mahsulotning hosil bo'lishiga qarab hisoblash kerak, masalan:

$$3H_2 + N_2 \leftrightarrows 2NH_3, \quad K_p' = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}},$$

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \leftrightarrows NH_3 \quad K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{\frac{3}{2}} \cdot P_{N_2}^{\frac{1}{2}}}.$$

K_p' va K_p turli qiymatga ega bo'lib, u

$$K_p = \sqrt{K_p'}$$

ga teng.

Sistemaning muvozanat holatdagi tarkibini aniqlash

Agar muvozanat konstantasining qiymati va dastlabki olingan moddalarning miqdori ma'lum bo'lsa, muvozanat holatidagi sistemaning tarkibini hisoblash mumkin. Buning uchun, muvozanat konsentratsiyalarini aniqlash kerak bo'ladi. Bu xil hisoblar, muvozanat holatidagi tarkibni aniqlash bilan bir qatorda, reaksiyaning unumini, ya'ni dastlabki moddalarning qanchasi mahsulotga aylanganligini ko'rsatadi.

Misol tariqasida quyidagi reaksiyani ko'raylik:

$$A + B \leftrightarrow C$$

$$t=0 \quad a \quad b \quad 0 \; mol$$

$$t_{muv} \quad (a-x) \; (b-x) \quad x \; mol,$$

ya'ni x *mol* C hosil bo'lganda, dastlabki moddalarning reaksiyaga kirishmay qolgan miqdori $(a-x)$ va $(b-x)$ *mol* bo'ladi. Demak, x, $(a-x)$, $(b-x)$ – muvozanat konsentratsiyalari. Shunga ko'ra:

$$K_C = \frac{x}{(a-x)(b-x)}$$

ga teng bo'ladi.

Bu tenglama «x»ga nisbatan yechiladi va x, $(a-x)$, $(b-x)$ *qiymatlari aniqlanadi.*

Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi. Kimyoviy moyillik

$aA+bB \leftrightarrow dD+gG$ reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilaylik. P_A, P_B, P_D, P_G tegishli moddalarning boshlang'ich parsial bosimlari bo'lsin. Faraz qilaylik. A, B, D va G moddalar shu qadar ko'p bo'lsinki, A moddadan a *mol* B moddadan b *mol* reaksiyaga kirishib d *mol* D va g *mol* G modda hosil qilganda, sistemaning tarkibi deyarli o'zgarmasdan qolsin. Reaksiya bu yo'sinda o'tkazilganda, jarayon termodinamik qaytar bo'ladi. Agar ko'rsatilgan miqdordagi moddalar reaksiyaga kirishsa va reaksiya izotermik-izobarik sharoitda borayotgan bo'lsa, Gibbs funksiyasining o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G = \sum \mu_i dn_i = (\mu_D dn_D + \mu_G dn_G - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B) = \\ = (d\mu_D + g\mu_G)(a\mu_A + b\mu_B). \qquad \text{(IV.20)}$$

Bu tenglamada μ ning qiymati o'rniga $\mu_0+RT\ln P$ ni qo'ysak:

$$\Delta G = (d\mu_{0,D} + g\mu_{0,G} - a\mu_{0,A} - b\mu_{0,B}) + RT(d\ln P_D + g\ln P_G - a\ln P_A - b\ln P_B)$$

(IV.8) va (IV.20) tenglamalardan:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \qquad \text{(IV.21)}$$

yoki

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p \right). \qquad \text{(IV.22)}$$

Xuddi shunday mulohazalar bilan ***Gelmgols*** funksiyasining o'zgarishi:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_D^d C_G^g}{C_A^a C_B^b} - \ln K_c \right). \qquad \text{(IV.23)}$$

Demak, $A_{max} = -\Delta F$ va $A_{max} = -\Delta G$ bo'lganligidan, maksimal ishning o'zgarishi:

$$A_{max} = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \right). \qquad \text{(IV.24)}$$

(V.22), (V 23) va (V.24) tenglamalar ***kimyoviy reaksiyalar izotermasi*** yoki ***Vant-Goff izotermasi*** deyiladi. Real sistemalar uchun **bosim o'rniga uchuvchanlik, konsentratsiya o'rniga termodinamik aktivlik** ifodalarini qo'yish kerak bo'ladi.

Turg'un harorat va turg'un hajmda, yoki turg'un harorat va turg'un bosimda reaksiyalar faqat ΔF yoki ΔG kamayadigan yo'nalishda boradi va ular minimal qiymatga ega bo'lganida muvozanat qaror topadi

$$(P, T\text{=const}) \rightarrow A_P = -\Delta G$$
$$(V, T\text{=const}) \rightarrow A_V = -\Delta F.$$

Reaksiyaning izoterma tenglamasi har qanday reaksiya uchun $\Delta G'$ va ΔG qiymatlarni hisoblashga va demak, *reaksiya qaysi yo'nalishda borishini aniqlashga imkon beradi*.

Bajarilgan ish A_{max} qiymatiga qarab, reaksiyaning o'z-o'zidan borishini oldindan aytish mumkin.

$\Delta G < 0$ | demak, $A_{max} > 0$ bo'lsa, reaksiya **to'g'ri yo'nalishda**
$\Delta F < 0$ | o'z - o'zidan sodir bo'ladi.

$\Delta G > 0$ | demak, $A_{max} < 0$ bo'lsa, reaksiya **teskari yo'nalishda**
$\Delta F > 0$ | o'z - o'zidan sodir bo'ladi.

$\left.\begin{matrix}\Delta G = 0\\ \Delta F = 0\end{matrix}\right|$ $A = 0$ muvozanat yuzaga keladi.

Ya'ni izoterma tenglamalarga muvofiq (IV.22), (IV 23) ΔF, ΔG – qiymatlarining o'zgarishida $\ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b} \geq \ln K_p$ bo'lsa, $\Delta G > 0$, ya'ni reaksiya natijasida ΔG qiymati oshadi, demak, reaksiya bormaydi.

$\ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b} < K_p$ bo'lsa, ($\Delta G < 0$), ya'ni reaksiya boradi Demak, *bu* ikkala *qo'shiluvchi kattaliklarning nisbatini o'zgartirib dastlabki moddalar va mahsulotlar konsentratsiyasining nisbatini o'zgartirish mumkin va bu yo'nalish sistemada muvozanat holat qaror topguncha davom etadi.*

Ma'lum moddaning kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati uning ***kimyoviy moyilligi*** bilan o'lchanadi *Bertlo* prinsipiga ko'ra, *kimyoviy moyillik o'lchovi sifatida reaksiya davrida ajralib chiqqan issiqlik qabul qilinishi kerak* Endotermik reaksiyalarning mavjudligi bu fikrning noto'g'ri ekanligini ko'rsatadi. Lekin bu prinsip faqat absolyut nolga yaqin haroratda o'z kuchini saqlaydi. Kimyoviy reaksiyalarning o'z-o'zicha borish-bormasligini aniqlashda *reaksiyaning issiqlik effekti bilan bir qatorda entropiyaning o'zgarishiga, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq ekanligi ham e'tiborga olinishi kerak* Izoterma tenglamasiga muvofiq, reaksiyalarning o'z-o'zicha borish-bormasligining umumiy sharti reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari orasidagi nisbatga ham bog'liq.

Turli kimyoviy reaksiyalarning o'z-o'zicha borish-bormasligini izoterma tenglamasi asosida solishtirib ko'rish mumkin. Odatda bu xil solishtirish standart sharoitda olib boriladi.

Standart sharoitda sistema ideal gazlar aralashmasidan iborat bo'lsa har qaysi gazning parsial bosimi atmosfera bosimiga, yoki ideal eritma bo'lsa, har qaysi eruvchi moddaning eritmadagi konsentratsiyalari birga teng bo'ladi:

$$P_1 = P_2 = P_3 ... P_i = 1 \ atm.,$$

$$C_1 = C_2 = C_3 ... C_i = 1 \ kmol/m^3 \ (mol/l).$$

Agar real sistema bo'lsa, har qaysi moddaning uchuvchanligini 1 atmosferaga yoki termodinamik aktivligini birga teng deb olinadi:

$f_1=f_2=f_3 \ldots f_i=1$ *atm*,
$a_1=a_2=a_3 \ldots a_i=1$ *kmol/m*^{3} *(mol/l).*

bu vaqtda izoterma tenglamasidagi parsial bosimlar nisbati birga teng bo'ladi. Natijada izoterma tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p; \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_f;$$
$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_c; \quad \Delta F^\circ = -RT \ln K_a; \qquad \text{(IV.25)}$$

bu tenglamada «0» alomati termodinamik potensiallarning standart sharoitdagi holatga mansub ekanligini ko'rsatadi. (II.50) va (V.27) tenglamalariga ko'ra:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

va

$$R \ln K_a = \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \qquad \text{(IV.25.a)}$$

bo'ladi. Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki, K_a ning qiymati ΔS° bilan ΔH° ga bog'liq va bu kattaliklar K_a qiymatiga qarama-qarshi ta'sir ko'rsatadi. $\Delta H^\circ = T\Delta S$ bo'lganda $\ln K_a = 0$ va $K_a = 1$ bo'ladi. T – ortishi bilan $T\Delta S^\circ$ ham ortadi, demak, K_a qiymatining o'zgarishiga past haroratlarda *energiya faktori* (ΔH°), yuqori haroratlarda esa *entropiya faktori* kuchli ta'sir qiladi. Shunga ko'ra, absolyut nol atrofida kimyoviy moyillikning o'lchovi sifatida ΔH° *(issiklik effektini)* qabul qilinishi mumkin.

Muvozanat konstantasi qiymati qancha katta bo'lsa, reaksiya to'g'ri tomonga shuncha ko'p siljiydi. Demak, yuqoridagi tenglamaga muvofiq, entropiya qancha ko'p ortsa va entalpiya qancha ko'p kamaysa, reaksiya to'g'ri tomonga shuncha ko'proq boradi.

Demak, *kimyoviy moyillikning o'lchami* ΔG, ΔF bo'lishi kerak.

Kimyoviy moyillik qiymatini turli sistemalar uchun solishtirish kerak bo'lsa, bir xil haroratda turli reaksiyalarning maksimal ishi (A_P va A_f) shunday sharoitda o'lchanadiki, bunda reaksiyada qatnashuvchi moddalarning konsentratsiyasi yoki porsial bosimi 1 ga teng bo'lsin. Masalan:

$$H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI$$

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 1; \qquad RT\sum \ln C = RT \ln 1 = 0$$

$$A_{max} = RT \ln K$$

bu standart maksimal ish, deb yuritiladi.

Binobarin, reaksiyaga kirishuvchi turli moddalarning muvozanat konstantasi berilgan bo'lsa, A_{max} ni hisoblab topish mumkin

Misol uchun:

$$H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2HI$$

$$\boxed{t = 444\ ^\circ C}$$

$$\boxed{T = 717K} \quad K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Boshlang'ich konsentratsiyalar:

a) $[N_2]$=2 *mol/l* b) $[N_2]$=1,5 *mol/l* d) $[N_2]$=1 *mol/l*
$[I_2]$= 5 *mol/l* $[I_2]$= 0,25 *mol/l* $[I_2]$= 2 *mol/l*
$[NI]$=10 *mol/l* $[NI]$=5 *mol/l* $[NI]$=10 *mol/l*

a) $A_{max} = -\Delta F = RT \ln K_c - RT \Sigma \ln C = 8,31 \cdot 717 \left(\ln 50 - \ln \frac{10^2}{2 \times 5} \right) =$

$= 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \lg \frac{50}{10} = 9,536\ kJ$

$A_{max} = 9,536\ kJ > 0$ bo'lsa, reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi.

b) $A_{max} = -\Delta G = RT \ln K_c - RT \sum \ln C =$

$= 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \left(\lg 50 - \lg \frac{5^2}{1,5 \cdot 0,25} \right) = -1711,256J = -1,71kJ$

$A_{max} = -1,71\ kJ < 0$ bo'lsa, reaksiya teskari yo'nalishda ketadi

d) $A_{max} = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \left(\lg 50 - \lg \frac{10^2}{1 \cdot 2} \right) = 0$ reaksiya muvozanat holatida bo'ladi.

Shunday qilib, izotermik tenglama, reaksiyani kerakli yo'nalishda, hohlagan darajada olib borish uchun sharoit qanday bo'lishi va moddalar qaysi nisbatda olinishini aniqlashga imkon beradi. Buning katta amaliy ahamiyati bor.

Kimyoviy reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalari

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liq holda o'zgarishini **izoxora-izobara** tenglamalari ifodalaydi Izoterma tenglamasi (IV.22)ni harorat bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) = R \ln \frac{P_L^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} \qquad \text{(IV.26)}$$

ga ega bo'lamiz.

Gibbs–Gelmgols tenglamasi (II.65):

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) \qquad \text{(IV.27)}$$

dagi ΔG o'rniga uning qiymati (IV.21) tenglamadan va $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)$ning qiymati (IV.26) tenglamadan olib qo'yilsa:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(IV.28)}$$

yoki $Q_P = \Delta H$ bo'lganligidan:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2} \qquad \text{(IV.29)}$$

kelib chiqadi.

(IV.28) va (IV.29) tenglamalari *reaksiyaning izobara tenglamasi* deyiladi. Agar jarayon **izotermik-izoxorik** ravishda borsa:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad \text{(IV.30)}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2} \qquad \text{(IV.31)}$$

(IV.30), (IV.31) tenglamalar *reaksiyaning izoxora tenglamalari* deyiladi. Agar bu tenglamalar umumlashtirilsa, ***izoxora-izobara tenglamasi:***

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \qquad \text{(IV.32)}$$

ko'rinishda bo'ladi.

Bu tenglamadan quyidagi xulosalarni keltirib chiqarish mumkin:

a) agar reaksiya *ekzotermik bo'lsa*, issiqlik manfiy ishorali bo'ladi, demak, $\frac{d \ln K}{dT} \le 0$ bo'ladi, ya'ni K bilan T teskari proporsional ravishda bog'lanadi. Demak, T ortishi bilan K – reaksiya unumi kamayadi Shunga ko'ra, ekzotermik reaksiyalarning unumini oshirish uchun ularni mumkin qadar past haroratda olib borish kerak.

b) endotermik reaksiyada aksincha K bilan T orasidagi miqdoriy bog'lanishni bilish va zaruriy amaliy hisoblarni bajarish uchun izoxora-izobara tenglamasini integrallash kerak. (IV.32) tenglama integrallansa

$$\ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q}{RT^2} dT; \quad \ln K_C = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U}{RT^2} dT; \quad \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \qquad \text{(IV.33)}$$

Bu integralni yechish uchun issiqlik effektining haroratda bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak. Agar Q=const, ya'ni harorat bilan issiqlik effekti amalda o'zgarmaydi, deb faraz qilinsa *(bu faqat haroratlarning kichik oralig'idagina to'g'ri bo'ladi):*

$$\ln K_p = B - \frac{Q}{RT} \qquad \text{(IV.34)}$$

bunda: B – integrallanish doimiysi. Agar reaksiya standart sharoitda borsa:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

bo'ladi. Bundan:

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \qquad \text{(IV.35)}$$

Demak, $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$, ya'ni B ning qiymatini ΔS° orqali hisoblab, (IV.34) tenglamani yechish mumkin.

Agarda (IV.28) tenglamasi $T_1 - T_2$ chegarasida integrallansa,

$$\ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2}\, dT$$

Agar ($\Delta H \neq \varphi(T)$, deb faraz qilsak,

$$\lg K_2 = \lg K_1 + \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_1T_2} \qquad \text{(IV.36)}$$

K_1, K_2 lar T_1 va T_2 haroratlardagi K larning qiymati.

Ya'ni ΔH ning harorat bilan o'zgarishini hisobga olish kerak va bu aniq hisoblar uchun ($\Delta H \neq \varphi(T)$ bog'lanishini (I.29) ***Kirxgoff*** tenglamasiga muvofiq hisoblash mumkin.

Muvozanatning siljishi. Le-Shatele prinsipi

O'zgarmas tashqi sharoitda qaytar reaksiya borayotgan sistemaning vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holatga kelishiga ***muvozanat holati*** deyiladi. Lekin tashqi sharoit o'zgarganida muvozanat ham shunga qarab o'zgaradi, ya'ni yangi sharoitga mos yangi muvozanat holati qaror topadi. *Har qanday muvozanat nisbiydir.*

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat holatiga *harorat, bosim* va muvozanatda ishtirok etayotgan *moddalarning konsentratsiyasi* ta'sir etadi. Agar bu faktorlarning birortasi o'zgarsa, muvozanat buziladi, ya'ni moddalarning muvozanat konsentratsiyasi o'zgaradi va

jarayon o'zgargan tashqi sharoitga mos muvozanat qaror topguncha davom etadi. Tashqi sharoit ta'sirida muvozanat konsentratsiyalarining o'zgarishiga ***muvozanatning siljishi*** deyiladi. Muvozanat siljishi natijasida reaksiya mahsulotlarining miqdori *(konsentratsiyasi)* ko'paysa, muvozanat chapdan o'ngga *(ya'ni to'g'ri reaksiya yo'nalishida)*, reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning konsentratsiyasi ko'payganda esa muvozanat o'ngdan chapga *(teskari reaksiya yo'nalishida)* siljiydi.

Kimyoviy muvozanatga konsentratsiya, bosim va haroratning ta'siri, sifat jihatdan, 1884-yilda ta'riflangan umumiy qoida – **Le-Shatele prinsipiga** bo'ysunadi. Bu prinsipga ko'ra, agar muvozanatdagi sistemaga tashqaridan biror ta'sir ko'rsatilsa, muvozanat shu ta'sirni yo'qotish tomonga siljiydi.

Haroratning ta'siri miqdoriy jihatdan izoxora-izobara tenglamasida aks etgan. Shunday qilib, izoxora-izobara tenglamasi ***Le-Shatele prinsipining*** harorat ta'siriga nisbatan ifodasidir. Bu prinsipga muvofiq, ***harorat oshirilsa,*** kimyoviy muvozanat harorat pasayadigan, ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiya *(endotermik reaksiya)* tomon siljiydi, aksincha, ***harorat pasaytirilsa,*** kimyoviy muvozanat issiqlik ajralib chiqadigan *(ekzotermik reaksiya)* tomonga qarab siljiydi.

Masalan, $3H_2+N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ reaksiyani ham ko'rib chiqaylik. Bunda NH_3 hosil bo'lganda, issiqlik ajraladi. Harorat ko'tarilsa, *muvozanat o'ngdan chapga siljiydi*, bunda NH_3 ning konsentratsiyasi *kamayadi* va aksincha, **harorat pasaytirilsa,** muvozanat *chapdan o'ngga siljiydi.* Demak, bu reaksiyaning unumini oshirish uchun mumkin qadar **past haroratda** olib borish kerak edi, lekin, odatda bu reaksiya 500 °C atrofida olib boriladi. Chunki harorat pasaysa, reaksiya tezligi kamayadi. Reaksiyani qaysi haroratda olib borish kerakligini aniqlashda haroratning shu ikki xil qarama-qarshi ta'sirigina hisobga olingan holda optimal sharoit topiladi.

Bosimning ta'siri. Yuqorida bayon etilgan prinsipga muvofiq *bosim ortishi* bilan muvozanat *bosim kamayadigan reaksiya tomoniga siljiydi.*

Masalan, ammiakning hosil bo'lish reaksiyasi bilan tanishaylik. Chap tomonda 4 va o'ng tomonda 2 *mol* miqdorlarda modda bor

Demak, reaksiya *chapdan o'ngga* borganda $3H_2+N_2 \rightarrow 2NH_3$, ya'ni NH_3 hosil bo'lganda *bosim kamayadi*, aksincha, jarayon *o'ngdan chapga* borganda (NH_3 parchalanganda) *bosim ortadi*.

Shunga ko'ra, bosim ortganda muvozanat chapdan o'ngga, ya'ni NH_3 hosil bo'lish tomonga siljiydi. Shuning uchun ***ammiakning sintezi yuqori bosimda olib boriladi.*** *Demak, kimyoviy muvozanatdagi sistemada* ***bosim oshirilsa****, kimyoviy muvozanat kam sondagi molekulalar hosil bo'lish tarafiga, ya'ni o'ngga siljiydi. Chunki, molekulalar soni kamaysa, bosim kamayadi. Aksincha,* ***bosim pasaytirilsa****, muvozanat bosimni oshiruvchi tomonga siljiydi*

Konsentratsiyaning ta'siri. Agar muvozanatda ishtirok etayotgan moddalardan birortasining *konsentratsiyasi oshirilsa*, muvozanat shu modda konsentratsiyasining *kamayishiga olib keladigan reaksiya tomoniga siljiydi. Masalan;*

$$4HCl+O_2 \leftrightarrow 2H_2O+2Cl_2.$$

Bunda muvozanat o'ng tomonga siljishi uchun xlor va suvning *(yoki bittasining)* konsentratsiyasini kamaytirish *(reaksiya zonasidan chiqarib yuborib)* yoki kislorod va vodorod xloridning konsentratsiyasini oshirish kerak

Misol:

$$CO_2+H_2 \leftrightarrow CO+H_2O.$$

Sistemaga qo'shimcha CO_2 berilsa, sistema uning konsentratsiyasi kamayadigan tomonga siljiydi, ya'ni

$$CO_2+H_2 \rightarrow CO+H_2O.$$

Agar CO_2 ning miqdori kamaytirilsa, sistema uni ko'paytirishga intiladi:

$$CO_2+H_2 \leftarrow CO+H_2O.$$

Aralashmaning ta'siri. Agar umumiy bosimni o'zgartirmagan holda, gazlar aralashmasiga reaksiyada ishtirok etmaydigan *aralashma qo'shilsa*, **hajm ortadi,** bu esa aralashma bo'lmaganda reaksiyada ishtirok etadigan moddalar parsial bosimining kamayishidek holga to'g'ri keladi. Demak, *sistemaning bosimi kamaytirilganda qanday o'zgarish yuz bersa, bu jarayonda ham shunday holat yuz beradi*.

Muvozanat konstanta qiymatini aniqlash

Tajriba vositasida aniqlash. Muvozanat konstantasini bevosita tajribada aniqlashning bir necha xil usuli bor

1) reaksiyani muvozanat holatigacha davom ettirib, qanday bo'lmasin muvozanat konsentratsiyalarini aniqlash;

2) izotermik-izobarik potensial – ΔG ning o'zgarishini aniqlab, so'ng:

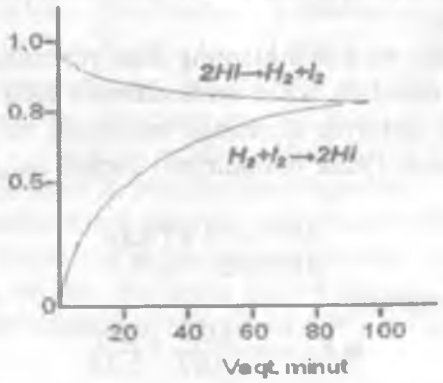
$\Delta G^\circ = -RT\ln K_P$ dan K_P ni hisoblash.

ΔG° ni asosan ikki usul bilan o'lchash mumkin:

a) galvanik elementda elektr oqimi ta'sirida reaksiyani izotermik ravishda o'tkazib, galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini o'lchash orqali ΔG hisoblanadi;

b) reaksiyaning issiqlik effekti va entropiyasi ΔS o'zgarishini o'lchab, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamadan ΔG ni hisoblash.

Topilgan muvozanat chin muvozanat ekanligiga ishonch hosil qilish uchun unga ikki tomonlama yondashish va har ikki holatda bir xil natija olish kerak. *Masalan*, $H_2+I_2 \leftrightarrow 2HI$ reaksiyaning muvozanat konstanta qiymatini aniqlash uchun $H_2+I_2 \leftrightarrow 2HI$ reaksiyasi, ya'ni HI hosil bo'lish reaksiyasi muvozanat holatgacha davom ettirilgan. So'ng $2HI$ ning ajralish reaksiyasi $2HI \rightarrow H_2+I_2$ muvozanat qaror topguncha davom ettiriladi. Bu ikki tajribada bir xil natija olinishi kerak (4.3-rasm).



4.3-rasm. $H_2+I_2 \leftrightarrow 2HI$ **reaksiyasida muvozanatning qaror topishi**

Lekin muvozanat konstantasini bevosita tajribada aniqlash va aniq natija olish qiyin. Shunga ko'ra, muvozanat konstantasi asosan termodinamika qonunlari yordamida nazariy hisoblab topiladi. Bu termodinamikaning katta yutuqlaridan biridir. Quyida muvozanat konstantasini nazariy *(tajriba o'tkazmasdan)* hisoblash usuliga qisqacha to'xtalib o'tamiz.

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasini nazariy hisoblash: termodinamika muvozanat konstantasi qiymatini tajriba o'tkazmay turib, nazariy usul bilan hisoblab chiqarishga imkon berdi. Bu katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, uni quyidagi tenglamalarga asoslanib, hisoblanadi:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p;\ \Delta F^\circ = -RT \ln K_C;$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT};\qquad \ln K_C = -\frac{\Delta F^\circ}{RT}.$$

O'z navbatida, $\Delta G = H - T\Delta S$ bo'lganida, ΔG ning haroratga bog'lanishidan va demak, ΔH, ΔS ni bilish kerak. Moddaning entalpiyasi H ni va entropiyasi S ni quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

$$H = H_0 + H_T;\ S = S_0 + S_T$$

H_0, S_0 – absolyut nol harorat ($T=0$)dagi qiymati.

H_T, S_T – ma'lum haroratdagi qiymat bilan absolyut noldagi qiymatlarning farqi.

H_0, S_0 – haroratga bog'liq bo'lmagan kattaliklar.

Bu tenglamalardan:

$$G = (H_0 + H_T) - T(S_0 + S_T) \text{ va } dG = dH_T - TdS_T - (S_0 + S_T)dT$$

ga ega bo'lamiz.

Shunday qilib, bu kattaliklarning absolyut noldagi qiymatini bilish kerak. Bu masalani, ya'ni termodinamik funksiyalarning ma'lum sharoitdagi absolyut qiymatini aniqlashni termodinamikaning III qonuni (*Nernst–Plank postulatlari*) yechib berganligi III bobda qayd etilgan:

$$\Delta G^\circ = -2{,}3\ RT \lg K_P$$
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \qquad \text{(IV.36.a)}$$

Bu tenglamalardan:

$$\lg K_{P_T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{2{,}3R} \qquad \text{(IV.37)}$$

$\lg K_{P_T}$ – T haroratdagi K_P.

Bu tenglamalardagi ΔG°, ΔF° reaksiya jarayonlaridagi funksiyalarning o'zgarishi. Quyidagi kimyoviy reaksiya uchun

$$aA+bB \leftrightarrow dD+gG$$

$$\Delta G=(dG_D+gG_G)-(aG_A+bG_B).$$

ΔH, ΔS lar ham shu tarzda hisoblanadi

Bu tenglamada: ΔH°, ΔS°, ΔF°, ΔG° lar *A, B, D, G* – moddalarning $T=298\ K$ temperaturadagi qiymatlari (termodinamik funksiyalarning standart qiymatlari), bularning qiymati ma'lumotnoma jadvallarida berilgan. Shu yo'sinda topilgan «*K*» standart sharoitga mansub Boshqa temperaturalarda «*K*»ning qiymati reaksiyaning izoxora-izobara tenglamasidan: (IV.28) foydalanib topiladi. O'z navbatida, (I.16) va (II.29.a) tenglamalarga muvofiq:

$$\Delta H_T^\circ = H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \qquad \text{(IV.38)}$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT. \qquad \text{(IV.39)}$$

(IV.36), (IV.38) va (IV.39) tenglamalardan:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \qquad \text{(IV.40)}$$

va (IV.37), (IV.38), (IV.39) tenglamadan:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{298 \cdot 2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3R} - \frac{1}{2,3RT}\int_{298}^{T} \Delta C_p dT + \frac{1}{2,3R}\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \qquad \text{(IV.41)}$$

kelib chiqadi, bunda:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum (n_i \Delta H_{298}^\circ)_{mah} - \sum (n_i \Delta H_{298}^\circ)_{dast}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum (n_i \Delta S_{298}^\circ)_{mah} - \sum (n_i \Delta S_{298}^\circ)_{dast}$$

$$\Delta C_P = \sum (n_i \Delta C_P)_{mah} - \sum (n_i \Delta C_P)_{dast}$$

Demak, bu tenglamadagi integrallarni yechish uchun moddalarning issiqlik sig'imi haroratga bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak. Odatda, K_P – qisman tajribiy hisoblash yo'li bilan topiladi, lekin zaruriyat tug'ilganida aniq hisoblar bajariladi.

Birinchi taxmin: faraz qilaylik, reaksiyadan oldingi moddalarning issiqlik sig'imlari yig'indisi mahsulotlarning issiqlik sig'imlari yig'indisiga teng bo'lsin. Bu holda $\Delta C_P=0$ bo'ladi, (IV.41) tenglamadagi integrallar nolga teng bo'ladi va $\Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$ bo'ladi, undan:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3R}$$

Agar bu taxminiy hisobda $\Delta G°>0$ bo'lsa, reaksiya bormaydi. $\Delta G \ll 0$ ekanligi reaksiyaning bir tomonlama borishini ko'rsatadi. Bunday holda K ni hisoblashga hojat qolmaydi. Agar $\Delta G°<0$ bo'lsa, bu holda, reaksiya qaytar tarzda boradi va K_P ni hisoblash uchun zarurat tug'iladi.

Demak, K_p ni hisoblash uchun jadvaldan olingan ma'lumotlarning o'zigina yetarli bo'ladi.

Ikkinchi taxmin: faraz qilaylik, ΔC_P=const bo'lsin, ya'ni issiqlik sig'imlari haroratga bog'liq emas, deb faraz qilinadi. Bu faraz haroratning kichik o'zgarish chegarasida ko'pincha to'g'ri bo'ladi. Bunda ΔS_P ni integral tashqarisiga chiqarish mumkin:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{2{,}3R} - \frac{\Delta C_p}{2{,}3RT}\left[(T-298) - T\ln\frac{T}{298}\right]$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \Delta C_p(T-298) - T\Delta C_p\left(\ln\frac{T}{298}\right)$$

Agar bu taxminlarga qanoat qilinmasa, K ning qiymati (IV.41) tenglama bo'yicha aniq hisoblab topiladi.

Temkin–Shvartsman usuli. Tenglama (IV.41)ni quyidagicha yozish mumkin:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{2{,}3R} + \frac{I}{2{,}3R} \qquad \text{(IV.42)}$$

bunda:

$$I = -\frac{1}{T}\int_{298}^{T}\Delta C_p dT + \int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p dT}{T} \qquad \text{(IV.43)}$$

ΔC_p ning harorat bilan bog'lanish (II.23) tenglamasidan olib qo'yilsa:

$$I = \Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta C \cdot M_2 + \Delta C' \cdot M'_2 \qquad \text{(IV.44)}$$

bunda: M_0, M_1, M_2 ... M_p – haroratga bog'liq funksiyalar, ularning turli haroratdagi qiymati ma'lumotnomalarda berilgan.

a – mahsulotlarning issiqlik sig'imlari koeffitsiyentlarining yig'indisidan dastlabki moddalar issiqlik sig'im koeffitsiyentlari yig'indisining farqi.

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1 Qanday holatga kimyoviy muvozanat holati deyiladi?

2 Muvozanat konstantasi qiymati nimani bildiradi? Qanday tenglamalar yordamida muvozanat konstantasini hisoblab chiqarish mumkin?

3 Geterogen sistemalardagi kimyoviy reaksiyalarda muvozanat konstanta tenglamasi ko'rinishi qanday bo'lishini izohlang

4. Vant-Goffning izoterma tenglamasini izohlang

5 Izoxora va izobara tenglamalari orqali nimalarni aniqlash mumkin?

6. Muvozanat konstantasini reaksion aralashmadagi moddalarning bosimi, konsentratsiyasi. molyar qismlari orqali ifodalash tenglamalarini keltiring

7 Geterogen sistemalarda kimyoviy reaksiyalar muvozanat konstantasi

8 Muvozanat konstantasi va kimyoviy moyillik

9 Muvozanatning siljishini Le-Shatele prinsipi asosida tushuntiring

V bob. STATISTIK TERMODINAMIKA

Termodinamika funksiyalarining qiymatini ikki usul bilan aniqlash mumkin; *termodinamika usuli* bilan, buni yuqorida bahs etildi. Ikkinchi usul – *statistik termodinamikadir*. Statistik termodinamikaning asosida ***Boltsman tenglamasi*** $S=k\cdot\ln W$ yotadi.

Termodinamik funksiyalarning matematik ifodasi

Faraz qilaylik, bir *mol* ideal gaz izolirlangan sistemani tashkil etsin, N_1, N_2, N_3... molekulalari va E_1, E_2, E_3, ... energiyasiga ega bo'lsin. Bu holda moddalar soni va sistemaning ichki energiyasi turg'un kattalikdir:

$$N = \sum N_i = \text{const}; \quad U = \sum E_i N_i = \text{const} \qquad (V.1)$$

(II.129) tenglamaga W ning qiymatini (II.130)dan olib qo'yilsa, quyidagiga ega bo'lamiz.

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!}. \qquad (V.1a)$$

Agar ***Stirlingning*** tajribiy tenglamasidan foydalanishda:

$$\ln N! = N \ln N$$

ekanligini e'tiborga olib

$$S = kN \ln N - k \sum N_i \ln N_i$$

ifodasini hosil qilamiz, yoki:

$$S = -k \sum N_i \ln \frac{N_i}{N}.$$

$K = \frac{R}{N}$ bo'lganligi uchun:

$$S = -R \sum \left(\frac{N_i}{N}\right) \ln \left(\frac{N_i}{N}\right) \qquad (V.2)$$

Bu tenglamani termodinamik muvozanatda bo'lgan va muvozanatda bo'lmagan makrotaqsimlanishlar uchun qo'llash mumkin.

Boltsmanning molekulalarni energiya qiymati bo'yicha taqsimlanishi haqidagi qonuniga muvofiq:

$$N_i = \frac{N e^{-E_i / KT}}{\sum e^{-E_i / KT}}. \qquad (V.3)$$

Bu tenglamada

$$\sum e^{-E_i/kT} = e^{-E_0/kT} + e^{-E_1/kT} + e^{-E_2/kT} + \ldots = Z \qquad (V.4)$$

bunda, $Z = \sum e^{-E_i/kT}$ *holat yig'indisi* yoki holatlar bo'yicha taqsimlanshi funksiyasi, deb ataladi. U statistik termodinamikada eng ahamiyatli kattalikdir, chunki Z dan foydalanib, modda holatlarining termodinamik funksiyalarini hisoblab chiqarish mumkin. Chunonchi. (VI.4) tenglamadan:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{Z}; \quad \ln\frac{N_i}{N} = -\ln Z - \frac{E_i}{kT} \qquad (V.5)$$

(V.2) va (V.5) tenglamalardan:

$$S = R\sum\frac{N_i}{N}\left(\ln Z + \frac{E_i}{kT}\right) \qquad (V.6)$$

$\sum N_i - N$ bo'lganligidan $R\sum\frac{N_i}{N}\ln z = R\ln z; \sum N_i \cdot E_i = U;\ k = \frac{R}{N}$ va $R\sum\frac{N_i}{N}\cdot\frac{E_i}{kT} = \frac{U}{T}$. Demak, bir *mol* gaz uchun entropiya quyidagi ifodaga ega bo'ladi:

$$S = R\ln Z + \frac{U}{T} = kN\ln Z + \frac{U}{T} \qquad (V.7)$$

Erkin energiya $F=U-TS$ bo'lganligidan (VI.7) tenglamadan:

$$F = -RT\ln Z = -kNT\ln Z... \qquad (V.8)$$

Sistemaning ichki energiyasi: $U = \sum N_i E_i$ va (V.3) tenglamaga muvofiq, $N_i = \frac{N}{Z}\cdot e^{-E_i/kT}$ bo'lganligidan, ichki energiya uchun:

$$U = \frac{N}{Z}\sum E_i \cdot e^{-E_i/kT} \qquad (V.9)$$

ifoda kelib chiqadi.

Yoki (II 45) va (V.8) tenglamalardan.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = R\ln Z + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v ... \qquad (V.10)$$

(II 42) va (V.10) tenglamalardan:

$$U = F + TS = -RT\ln Z + RT\ln Z + RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)$$

$$U = RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right) \qquad (V.11)$$

tenglama hosil bo'ladi. Shuningdek, (V.11)dan issiqlik sig'imi uchun quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 2RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v + Rt^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_v$$

(II.45) va (V.8) tenglamalardan bosim uchun ifoda topiladi:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \qquad (V.12)$$

(V.11) va (V.12) tenglamalardan entalpiya uchun ifoda:

$$H = U + PV = RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T \qquad (V.13)$$

C_p uchun quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial H}\right)_p = RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_p +$$
$$+R\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_V + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_T$$

(V.8) va (V.12) tenglamalardan izobarik potensial uchun quyidagi ifoda topiladi:

$$G = F + PV = -RT \ln Z + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right). \qquad (V.14)$$

Bir *mol* ideal gaz uchun:

$$G = F + PV = -RT \ln Z + RT. \qquad (V.15)$$

(V.14) va (V.15) tenglamalardan ekanligi ko'rinib turibdi $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_V = 1$.

Biz yuqorida mikroholatlar bir-biridan faqat energiya qiymati bilan farq qiladi, deb faraz qilgan edik. Lekin energiyadan tashqari, ular boshqa alomatlari bilan ham farqlanishi mumkin. Bunday holat *darajaning qaytalanishi*, deyiladi. Agar molekula ma'lum energiya darajasida energiyadan boshqa alomatlari bilan farq qilgan g_i mikroholatlar bo'yicha taqsimlansa, termodinamik ehtimollik $W = g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \ldots g_n^{N_i} \cdot \frac{N}{N_1 N_2 N_3}$ ga teng bo'ladi va ma'lum energiya darajasi qaytalanadi va g_i statistik og'irlikka ega deyiladi. Statistik og'irlik sistemaning E_i – energiyali holatda bo'lish ehtimolligini anglatadi. Masalan,

$$z = e^{-E_a/kT} + e^{-E_b/kT} + e^{-E_c/kT} + e^{-E_g/kT} + e^{-E_i/kT} + \ldots$$

bo'lsa, agar E_a va E_b energiya darajalari bir-biriga yaqin bo'lsa, ularni teng deb aytish mumkin. $E_a - E_b = E_0$ va bunday paytda birinchi ikki qo'shiluvchini $2e^{-E/kT}$ bilan almashtirish mumkin. Shuningdek, $E_a = E_g = E_2 E_a$ bo'lsa, 2-4-5-qo'shiluvchilar $3e^{-E/kT}$ bilan almashtiriladi. 2, 3, ... *butun sonlar energiyaning qaytalashi deyiladi*. Funksiyalarni quyidagicha yozish mumkin:

$$z = g_1 e^{-E_0/kT} + g_2 e^{-E_1/kT} + \ldots g_n e^{-E_n/kT}$$

umuman, bunday hollarda holat yig'indisi Z ga teng:

$$Z = \sum g_i e^{-E_i/kT} \qquad (V.16)$$

bo'ladi. Bu holatda (V.5) tenglama quyidagicha yoziladi

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/kT}$$

va (V.9) tenglama:

$$U = \sum N_i E_i = \frac{N}{2} \sum g_i E_i e^{-E_i/kT} \qquad (V.17)$$

bo'ladi. Buni yuqoridagi mulohaza va tenglamalarda e'tiborga olish kerak.

Holat yig'indisi

Shunday qilib, (V.7), (V.8) va (V.13) tenglamalardan ko'rinib turibdiki, termodinamik funksiyalarni statistik termodinamika yordamida hisoblash holat yig'indisini hisoblashdan iboratdir. Holat yig'indisi z – o'lchovsiz miqdordir. Uning qiymati moddaning molekulyar og'irligiga, hajmiga, haroratiga, molekulalarning harakatlanish turiga bog'liq. Agar sistema ideal bo'lmasa, molekulalararo masofaga va molekulalararo kuchlarga ham bog'liq bo'ladi. Holat yig'indisi ayrim molekulalar mikroholatlarining diskret energiya darajasini, inersiya momentini va hokazolarni moddaning makroholati, ya'ni uning ichki energiyasi, entropiyasi va boshqa xossalari bilan bog'laydi.

Molekulalarning turli harakatlari bir-biri bilan bog'lanmaydi, bir-biriga ta'sir qilmaydi, deb faraz qilinsa, uning energiyasi ayrim energiyalar yig'indisiga teng bo'ladi:

$$E_i = E_i + E_a + E_t + E_{el}. \qquad (V.18)$$

E_i, E_a, E_t, E_{el} ilgarilanma, aylanma, tebranma va elektron harakat energiyalaridir. Har qaysi harakatning o'ziga xos statistik og'irligi bor.

Ya'ni energiyaning qaytarilishi mavjud. Molekulaning i – darajali energiyadagi yig'indi (*umumiy*) qaytarilishi soni:

$$g_i = g_a - g_t - ge, \qquad (V.19)$$

bo'ladi.

g_a, g_t, g_e – aylanma, tebranma va elektron harakatlarning ma'lum energiya darajasidan qaytarilish soni. g_0=l bo'ladi, molekula bir xil qiymatga ega bo'lgan ilgarilanma energiyaga ega bo'lishi mumkin emas.

Holat yig'indilari bo'yicha har qaysi holatning ehtimolligi ularning ko'paytmasiga teng:

$$g_t e^{-E_t/kT} + e^{-E_n/kT} \cdot g_a e^{-E_a/kT} \cdot g_t e^{-E_n/kT} g_{el} e^{-E_{el}/kT} \qquad (V.20)$$

(V. 16) tenglamaga muvofiq, holat yig'indi (VI.20) ifodasining E_{il}, E_a, E_t, E_{el} hamma qiymatining yig'indisiga teng:

$$z = \Sigma g_t e^{-E_t/kT} = \Sigma_{il}\Sigma_a\Sigma_t\Sigma_{il} e^{-E_{il}/kT} \cdot g_a e^{-E_a/kT} \cdot g_t e^{-E_n/kT} \cdot g_{el} e^{-E_{el}/kT} = \qquad (V.21)$$
$$= Z_{il} \cdot Z_a \cdot Z_t \cdot Z_{el}$$

bunda:

$$z_{el} = \sum e^{-E_{el}/kT}; \quad z = \sum g_a \cdot e^{-E_a/kT};$$
$$z = \sum g_{il} \cdot e^{-E_{il}/kT}; \quad z = \sum g_{el} \cdot e^{-E_{el}/kT}. \qquad (V.22)$$

Demak, sistemaning holat yig'indisi yordamida termodinamik funksiyalarni aniqlash uchun har qaysi harakatga xos holat yig'indisini hisoblab chiqish kerak bo'ladi Endi holat yig'indisini hisoblash usullari ustida qisqacha to'xtalamiz.

Ilgarilanma va elektron harakatga ega bo'lgan molekulaning termodinamik funksiyalari

Bir atomli ideal gazda faqat ilgarilanma va elektron harakatlargina mavjud. Atom fazoda ilgarilanma harakat qilganda, uning energiyasi kinetik energiyaga teng bo'ladi:

$$E_a = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m}. \qquad (V.23)$$

Bunda: m – zarracha massasi; v – harakat tezligi.

De-Broyl tenglamasiga muvofiq: $\lambda = \frac{h}{mv}$, demak,

$$mv = \frac{h}{\lambda} \qquad (V.24)$$

λ – to'lqin uzunligi; h – Plank doimiysi

$$E_a = h^2 / 2m\lambda^2.$$

Agar zarracha l uzunlikda harakat qilgan bo'lsa, kvant mexanikasi bo'yicha bu yo'lda $\frac{\lambda}{2}$ soni butun sonlarga teng bo'lishi kerak:

$$\lambda = \frac{2l}{n} \qquad (V.25)$$

p=1, 2, 3... butun sonlar. λ ning qiymati (VI. 24) tenglamaga qo'yilsa va tenglamaning ikki tomoni «kT»ga bo'linsa, deb belgilansa:

$$\frac{E_u}{kT} = \frac{h^2}{8mkT l^2} \cdot n^2 \qquad (V.26)$$

agar

$$\frac{h^2}{8mkTl^2} = a \qquad (V.27)$$

deb belgilansa:

$$\frac{E_u}{kT} = an^2 \qquad (V.28)$$

E_u ning qiymati (V.4)ga qo'yilsa:

$$Z_u = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-an^2} \qquad (V.29)$$

Agar (V.29) tenglamadagi yig'indi belgisi integral bilan almashtirilsa va (V.27) tenglama e'tiborga olinsa:

$$Z_u = \int_0^{\infty} e^{-an^2} dn = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} l}{h} \qquad (V.30)$$

agar zarracha $V = l_x \cdot l_y \cdot l_z$ hajmda harakat qilsa

$$Z = (Z_u)^3 = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V. \qquad (V.31)$$

Z ning bu qiymatini (V.7) va (V.15) tenglamalarga qo'yib, turli termodinamik funksiyalarning ilgarilanma harakat bilan bog'langan qiymatlarini topish mumkin (V.31) tenglamadan:

$$\ln Z = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mK}{h^2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln V \qquad (V.32)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \qquad (V.33)$$

Agar turg'un kattaliklarning qiymatlari qo'yib chiqilsa, bir *mol* gaz uchun: $nK = R$; $nV = V_{mol}$; $V = \frac{V_m}{N}$; $m = \frac{M}{N}$ e'tiborga olinsa (M – *mol* massa, V_{mol} – molyar hajm, N – Avagadro soni):

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}; \quad V = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \cdot M^{\frac{3}{2}}}{h^3 \cdot N^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{V_M}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \cdot V_M}{h^3 \cdot N^{\frac{3}{2}}}$$

va

$$\ln Z = \frac{3}{2} M + \frac{5}{2} \ln T + \ln V_M + \ln B; \quad \ln B = \ln \frac{(2\pi k)^{\frac{3}{2}}}{h^3 N^{\frac{3}{2}}} \qquad (V.33.a)$$

$$V = 82,06\frac{T}{P}\ sm^3/mol;\ m = \frac{M}{6,02\cdot 10^{23}}.$$

K=1,3804·10^{-16} *erg/grad*, h=6,624·10^{-27} *erg·s* va olingan natijalar (V.10) tenglamaga qo'yilsa, 25 °*C* va 1 atm bosimda:

S=2,98 ln$M$+25,98 *kal/mol·grad*. Agar kattalik **SI** sistemasida bo'lsa:

$$K=1,3805\cdot 10^{-23}\ J\cdot grad^{-1},\ h=6,6256\cdot 10^{-36} J\cdot s;$$
$$N=6.02252\cdot 10^{26}\ kmol^{-1}$$

bo'lsa,

$$\lg Z_{il}=-3,4339\lg M+5,7565\lg T+2,3026\lg P-8,8612$$
$$S_{id}=1,5\ln M+11,617\ J/mol\cdot grad.$$

Yuqoridagilarga muvofiq, elektron harakati bilan bog'langan holat yig'indisi uchun quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$Z_{el} = g_{el}e^{-E_{o.el}/kT} \qquad (V.34)$$

va

$$\ln Z_{el} = -\frac{E_{o.el.}}{kT} + \ln g_{el} \qquad (V.35)$$

Bu tenglamalardan $E_{o.el.}$ – g'alayonlanmagan holatdagi molekulada elektronning absolyut nol haroratdagi energiyasi (elektronning nol energiyasi); $g_{el.}$ – normal holatdagi elektronning statistik og'irligi, g_{el} ko'pchilik ikki atomli gazlar uchun birga, kislorod uchun 3 ga teng va hokazo.

Bu tenglamadan (V.35) *termodinamik funksiyalarning elektron harakati bilan bog'langan qiymatini* hisoblash mumkin

Bir atomli gazlar uchun ilgarilanma va elektron harakati bilan shartlangan holat tenglamasi:

$$Z = Z_l \cdot Z_{el}$$

Z_l, $Z_{el.}$ o'rniga yuqorida keltirilgan qiymatlarni qo'yib chiqilsa:

$$\ln Z = \ln Z_l + \ln Z_{el} = \frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T + \ln V_{mol} + \ln B + \ln g_0 - \frac{U_{o.el.}}{kT} =$$
$$= \frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - \ln P + \ln R + \ln B + \ln g_0 - \frac{U_0}{kT}$$

va

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right) = \frac{U_{o.el.}}{kT^2} + \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{T} \qquad (V.36)$$

Bu tenglamadan foydalanib, bir atomli gazlar uchun ularning ilgarilanma va elektron harakati bilan shartlangan termodinamik

funksiyalarning qiymatini hisoblash mumkin Elektronning g'alayonlangan holatdagi energiyasi (E_e)

$$E_e = E_{o\,e} + E'_{el}$$

ga teng. $E_{o\,e}$ – elektronning g'alayonlanmagan, absolyut nol harorati energiyasi, ya'ni elektronning nol energiyasi, E'_{el} – tajribada o'lchab topilgan (*spektr yordamida)* energiyasi va yuqorida bayon etilganlarga muvofiq (V.22) holat yig'indisi:

$$Z = \sum g e^{-E_{el}/kT} = \sum g e^{-(E_{o\,el} + E'_{el})}$$

$$g e^{-E_0/kT} \cdot e^{-E_{el}/kT} = g e^{-E_{o\,el}/kT} \cdot Z'$$

Z' – elektronning nol energiyasini hisobga olmagandagi, elektron harakati bilan bog'langan holat yig'indisi:

$$Z' = \sum g_0 e^{-E_{el}/kT} = g_0 + g_1 e^{-E_{el}/kT} + \ldots \approx g_0$$

Ikkinchi tomondan: $\frac{E_{0\,el}}{kT} = \frac{N \cdot E_{0\,el}}{NkT} = \frac{U_0}{kT}$ (N – Avagadro soni)

U_0 – bir *mol* gazning absolyut noldagi ichki energiya.

Yuqoridagi tenglamalardan termodinamik kattaliklarni hisoblab topish mumkin

Molekulaning tuzilishiga qarab, aylanma harakat uchun holat yig'indisi turlicha qiymatga ega bo'ladi. Ikki atomli molekulalar uchun:

$$Z_a = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{8\pi kT}{h^2} \cdot I$$

$$\ln Z = \ln T + \ln \frac{8\pi k}{h^2} + \ln I - \ln \sigma; \quad \left(\frac{\partial \ln Z_a}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad \text{(V.37)}$$

bunda: I – molekulaning inersiya momenti, masalan, ikki atomli molekula uchun $I=M \cdot g^2$ dir; M – molekulaning keltirilgan massasi, ya'ni $M=m_A \cdot m_B/m_A+m_B$, m_A, m_B – atomlarning massasi, r – atomlar o'rtasidagi masofa, σ – simmetrik son bo'lib, molekula 360° ga aylanishida ajratib bo'lmaydigan holatlar soni Simmetrik bo'lmagan molekulalar (HCl) uchun $\sigma=1$, simmetrik molekulalar (O_2, CO_2, C_2H_2 uchun $\sigma=2$, NH_3 uchun $\sigma=3$, CH_4 uchun $\sigma=12$ ga teng

Bir to'g'ri chiziq bo'ylab joylashgan ikki va ko'p atomli molekulalarning aylanma entropiyasini (IV.10) va (VI.36)dan hisoblab chiqarish mumkin:

$$S_a = R \ln Z + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = R\left(\ln T + \ln I - \ln \sigma + \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2}\right) + R =$$

$$= R(\ln T + \ln I - \ln \sigma 105,5) \; J/mol \cdot grad.$$

Bir chiziq bo'ylab joylashmagan ko'p atomli molekula uchun

$$S_a = R\left(\frac{2}{3}\ln T + \frac{1}{2}\ln I_A \cdot I_B \cdot I_C\right) - \ln\sigma + 158.9\ J/mol \cdot grad$$

I_A, I_B, I_C – koordinatining uchta o'qiga nisbatan inersiya momenti.

Tebranma harakatga oid holat yig'indisi Z_t ni hisoblashda ikki atomli molekulaning tebranma harakatini *garmonik ostsillyator harakati* deb qaraladi

$$Z_t = \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}} \quad \text{va} \quad \ln Z = -\ln(1 - e^{-\theta/T}). \qquad \text{(V.38)}$$

Bu tenglamada $\theta = h\nu_0/k$ – *xarakteristik harorat bo'lib, Eynshteynning termodinamik funksiyasi, deb ham ataladi, uning qiymati ma'lumotnomalarda berilgan bo'ladi:* ν_0 garmonik ossillyatorning tebranish chastotasi. Demak:

$$\left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T}\right) = \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1} \qquad \text{(V.39)}$$

(V.38), (V.39) tenglamalarning qiymatlari (V.16) tenglamaga qo'yilsa, ikki atomli molekulalar tebranma entropiyasining ifodasi kelib chiqadi:

$$S_t = -R\ln(1 - e^{-\theta/T}) + R\frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \qquad \text{(V.40)}$$

Yuqorida bayon etilgan 4 xil harakatdan tashqari, molekulalarda boshqa harakatlar ham mavjud bo'lib, yadrolar harakati va boshqalar ana shular jumlasiga kiradi. Murakkab molekulalarda bir guruh atomlar ikkinchi guruh atomlarga nisbatan aylanishi mumkin. Bunday vaqtda bu xildagi va boshqa harakatlarni ham e'tiborga olishga to'g'ri keladi.

Shunday qilib, statistik termodinamika yordamida termodinamik funksiyalarni va boshqa xil kattaliklarni hisoblash imroniyati yaratiladi.

Ichki energiya (U) qiymatini (VI 11) tenglama bilan emas, balki tashkiliy harakat energiyalari *(ilgarilanma, aylanma, tebranma)* orqali hisoblash qulayroqdir:

$$U = U_{il} + U_{ayl} + U_t \qquad \text{(V.41)}$$

$$U_{il} = 1.5 \cdot RT, \quad U_{ayl} = 0.5 \cdot fRT, \qquad \text{(V.42)}$$

f – erkin aylanish soni. Ikki atomli va bir chiziq bo'ylab joylashgan molekulalarni tebranma harakati uchun f=2. Bir chiziq bo'ylab joylashmagan molekulalar uchun f=3 teng bo'ladi.

Agarda erkin harakat soni birdan ko'p bo'lsa, har qaysi erkin harakat uchun hisoblab ular jamlanadi. Bir chiziq bo'yicha joylashgan ko'p atomli molekulalar uchun $f=3n-5$. Bir chiziq bo'ylab joylashmagan ko'p atomli molekulalar uchun esa:

$$f = 3n-6$$

ga teng bo'lib, bu yerda: n – atomlar sonidir.

VI bob. FAZALAR MUVOZANATI

Ba'zan kimyoviy jarayonlar anchagina murakkab tarzda boradi – jarayon davomida moddalarning *(agregat)* holati va allotropik shakllari o'zgaradi, ya'ni yangi sohalar *(fazalar)* hosil bo'ladi yoki yo'qoladi

Bu bobda sohalarning mavjud bo'lish shartlari, sohalar bo'yicha moddalarning taqsimlanishi, bir agregat holatdan ikkinchisiga o'tishi, haroratning bosim bilan o'zgarishi singari, bu xildagi jarayonlarga xos bo'lgan xossalar haqida bahs yuritiladi.

Fazalar muvozanati termodinamikasi

Massalar ta'siri qonuni bir jinsli gomogen moddalar orasida bo'ladigan muvozanatlar uchungina tatbiq etiladi.

Ko'p jinsli moddalar orasidagi yuzaga keladigan muvozanat geterogen yoki ***fazaviy muvozanat*** deyilib, bunday muvozanat massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi. Ko'p fazali geterogen sistemalardagi muvozanatni xarakterlash uchun **Gibbs** *(amerika fizigi)* 1873–1878-yillarda ***fazalar qoidasini*** yaratdi. Bu qoida – geterogen sistemaning alohida olingan gomogen qismlari qanday sharoitda (*P*, *T*, *C* va h.k.) o'zaro termodinamik *muvozanatda turishini* ifodalaydi

Muvozanatda turgan sistema holati *fazalar soni, kimyoviy tarkibi va termodinamik xossalari* bilan xarakterlanadi. Agar bu uch xususiyat ma'lum bo'lsa, sistemaning holati aniqlangan hisoblanadi. Sistema tarkibi – *komponentlar soni*, termodinamik xossalari esa – *erkinlik darajalari soni* bilan xarakterlanadi.

Geterogen sistemadagi moddalar bir-biridan chegara sirtlari bilan ajralgan bo'ladi. Geterogen sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirt bilan ajralgan va bir xil kimyoviy, fizikaviy hamda termodinamik xossaga ega bo'lgan gomogen qismi ***faza*** (*F*) deyiladi. Misol: *chin eritmalar, gazlar aralashmasi* (masalan, havo) *bitta fazani tashkil etadi. To'yingan eritmaning o'zi birgina fazadan iborat, lekin uni ustidagi to'yingan bug' ham nazarga olinsa, albatta, ikki fazalidir. Agar bir qattiq jism ikkinchi qattiq jismda eritilib bir*

*jinsli aralashma hosil qilinsa, bu ham bir fazali bo'ladi. Eritma tagida cho'kma (*qattiq tuz*) ham bo'lsa, bu sistema uch fazali bo'ladi.*

Demak, moddalar sistemani har xil agregat holatda *(gaz, suyuq, qattiq)* tashkil etishi mumkin. Shunga ko'ra sistemalar – *bir fazali, ikki fazali, uch fazali va ko'p fazali bo'ladi.*

Har bir sistema bir yoki bir necha moddadan iborat bo'lib, bu moddalar ***sistemasining tarkibiy qismlari***, deb ataladi. Sistemadan ajratib olinganda uzoq vaqt mustaqil ravishda mavjud bo'la oladigan moddalar *(individual kimyoviy birikma)* – ***komponentlar*** deyiladi. Komponentlar *oddiy* va *murakkab* bo'lishi mumkin.

Masalan, NaCl ning suvdagi eritmasida H_2O va *NaCl* dan tashqari, bu moddalardan hosil bo'lgan Na^+, Cl^-, H^+, OH^- ionlar ham mavjud. Bu ionlar sistemadan tashqarida mavjud bo'la olmaydi. Shunga ko'ra, ular komponent bo'la olmaydi. H_2O va NaCl ni esa komponent deb hisoblash mumkin. Demak, *NaCl* ning suvdagi eritmasida ikkita komponent bor.

Mustaqil fikrlash uchun:



$C+CO_2 \leftrightarrow 2CO$ ushbu sistemada

nechta tarkibiy qism- ?
nechta faza - ?
nechta komponentlar mavjud?

Termodinamik sistemadagi har qaysi fazalarning kimyoviy tarkibini to'la ifodalash uchun yetarli bo'lgan modda xillarining *(komponentlarning)* eng kichik soni sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari yoki ***komponentlar soni*** (***K***), deb ataladi.

Har bir komponent boshqa komponentlarga bog'liq bo'lmagan holda mavjud bo'la oladi va o'zgarishi mumkin. Muvozanatdagi sistemalar komponentlar soniga qarab – *bir, ikki va ko'p komponentli* bo'ladi. *Komponentlar sonini aniqlashda sistemaning hamma tarkibiy qismlari hisobga olinmaydi.*

Masalan:

– osh tuzining suvli eritmasida H_2O, H^+, OH^-, Na^+, Cl^- zarrachalari bor, lekin komponentlar soni 2 ta – H_2O, $NaCl$.

– kalsiy karbonat ($CaCO_3$) ning ajralishida, muvozanat vaqtida sistemada uchta tarkibiy qism (CaO, $CaCO_3$, CO_2) bo'lishiga qara-

may, ***komponentlar soni* 2 ga teng,** chunki biz ikki moddaning miqdorini bilsak, uchunchisining miqdorini ular orasidagi bog'lanishdan hisoblab topa olamiz.

Agar sistemaning komponentlari bir-biri bilan ta'sirlashmasa *(m: fizikaviy sistemada)*, komponentlar soni sistemadagi moddalar soniga *(tarkibiy qismlar soniga)* teng bo'ladi. *Masalan*, oddiy sharoitda muvozanatda N_2, O_2 aralashmasi bo'lsin. Ular orasida bu haroratda *(oddiy sharoitda)* hech qanday *kimyoviy reaksiya* bormaydi, shunga ko'ra fazalar konsentratsiyasini aniqlash uchun ikkala komponentning tarkibini bilish kerak bo'ladi, *binobarin bu sistemada komponentlar soni ikkiga teng.*

Sistemadagi moddalar bir-biri bilan *kimyoviy ta'sirlashsa*, unda ***komponentlar soni*** tarkibiy qismlar sonidan sistemada borayotgan kimyoviy reaksiyalar soni ayirmasiga teng bo'ladi:

Misol: $CaCO_3=CaO+CO_2$

Komponentlar soni - ?

faza – 3 ta
tarkibiy qism – 3 ta
reaktsiya soni – 1 ta



$K = 3 - 1 = 2$

Yana bir misol: $KCl + NaNO_3 \Leftrightarrow NaCl + KNO_3$

Tarkibiy qism – 4 ta;

Reaksiya soni – 1 ta;

Komponentlar soni – K=4 – 1=3 ta.

Sistemada uch komponent – NH_4Cl, NH_3, HCl mavjud bo'lsin. Bu komponentlar orasida ikkita bog'lanish *(tenglama)* mavjud

$$NH_4Cl_{(q)} \Leftrightarrow NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$$

bu reaksiya uchun:

$$K_C=[NH_3][HCl] \qquad \text{(VI.1)}$$

ikkinchi tomondan:

$$[NH_3]=[HCl] \qquad \text{(VI.2)}$$

Demak, komponentlar soni, ya'ni *bog'lanmagan o'zgaruvchilar soni* K=3–2=1 ga teng. Agar dastlabki NH_4Cl miqdori, sistemaning harorati va hajmi ma'lum bo'lsa, NH_3 va HCl miqdorlarini (VI.1) va (VI.2) tenglamalar yordamida hisoblash mumkin.

Demak, kimyoviy sistemalarda komponentlar soni doim sistemadagi tarkibiy qismlar sonidan kam bo'ladi.

Sistemaning termodinamik holati *erkinlik darajasi* bilan xarakterlanadi.

Erkinlik darajasi (*S*) – sistemaning termodinamik holatini to'liq xarakterlash uchun yetarli bo'lgan ***mustaqil o'zgaruvchi parametrlar soni* (harorat – *T*, bosim – *P*, konsentratsiya – *C*).**

Boshqacha aytganda, fazalar soni va xiliga xalal bermay turib, ma'lum chegarada ixtiyoriy ravishda o'zgartirish mumkin bo'lgan parametrlar soni – sistemaning erkinlik darajasi sonidir.

Erkinlik darajasi variantlik bilan ifodalanadi va sistemalar
invariantli (*F*=0)
monovariantli (*F*=1)
bivariantli (*F*=2) bo'ladi.

Masalan: P–**const** da tuzning to'yingan eritmasi monovariantli (*F*=1), chunki haroratning har bir qiymatiga ma'lum konsentratsiyali to'yingan eritma mos keladi.

To'yinmagan eritma – bivariantli *T, C*)

Gazlar aralashmasi – bivariantli (ta'sir etuvchi parametrlar – ***P, T,*** va ***V***. Lekin, *P* va *T* o'zgartirilsa, *V* – o'z-o'zidan o'zgaradi. *V* ni ***PV=nRT*** tenglamadan aniqlanadi. Demak, ideal gazlarning erkinlik darajasi **2 ga teng**). Demak, sistemaning termodinamik xossasini aniqlash uchun kamida *ikki parametr qiymati ma'lum bo'lishi kerak*.

Amalda fazalararo o'tishning oltita ko'rinishi mavjud bo'lib, ular quyidagi sxemada ko'rsatilgan:



1 – qotish; 2 – suyuqlanish; 3 – bug'lanish; 4 – kondensatsiyalanish; 5 – sublimatsiya; 6 – desublimatsiya.

Komponentlarning fazalar bo'yicha taqsimlanishi muvozanat shartlari

Har qanday sistemadagi muvozanat sharti *kimyoviy potensial* yordamida ifodalanganda quyidagicha bo'ladi (III.72):

$$\Delta G = \sum \mu_i dn_i = 0.$$

Faraz qilaylik, i – komponentli sistema ikki – α va β fazadan iborat bo'lsin. Shu ikki faza bo'yicha komponentlarning taqsimlanishini kuzataylik. i – komponentning juda kichik miqdori α fazadan β fazaga o'tgan bo'lsin. Agar i komponentning α va β fazadagi kimyoviy potensiali $\mu_i^{(\alpha)}$, $\mu_i^{(\beta)}$ shaklida ishoralansa, i komponentning α fazadagi izobarik potensiali miqdori qadar $dG^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} dn_i$ kamayadi, β fazada esa $dG^{(\beta)} = \mu_i^{(\beta)} dn_i$ qadar ko'payadi. Sistemada izobarik potensialning umumiy o'zgarishi fazalar bo'yicha o'zgarishning yig'indisiga teng bo'ladi:

$$\Delta G = dC^{(\alpha)} + dC^{(\beta)} = \mu_i^{(\alpha)} dn_i + \mu_i^{(\beta)} dn_i. \qquad (VI.3)$$

dn_i ning qiymati ikkala fazada teng bo'lib, faqat qarama-qarshi ishoraga ega bo'lgani uchun $dn_i^{(\alpha)} = dn_i^{(\beta)}$ va $dn_i > 1$

$$\Delta G = \left(\mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(\beta)}\right) dn_i \qquad (VI.4)$$

bo'ladi.

Muvozanat qaror topganda $\Delta G=0$ bo'lgani uchun (II.75) tenglamaga qarang)

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \qquad (VI.5)$$

bo'ladi.

i – komponentga nisbatan α va β fazalar muvozanatining sharti – ikkala *fazada i – komponent kimyoviy potensiallarining tengligidir.*

Boshqa komponent va fazalar uchun ham bu shart o'z kuchini saqlab qoladi. Agar bir qancha fazalar bo'yicha bir necha xil komponentlar taqsimlangan bo'lsa, fazalararo muvozanat sharti – *hamma fazalarda har qaysi komponent kimyoviy potensialining tengligidir.*

Demak, i – komponentning o'z-o'zicha α dan β ga o'tish sharti

$$\mu_i^{(\alpha)} \geq \mu_i^{(\beta)}. \qquad (VI.6)$$

Tenglama (II.83)ga binoan $\mu = \mu_0 + RT \ln f$ bo'lgani uchun muvozanat sharti

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)}. \qquad (VI.7)$$

ya'ni α va β fazadagi uchuvchanliklarning tengligini ko'rsatadi. *Agar gazlar ideal gaz qonuniga bo'ysunsa, uchuvchanlikni parsial bosim bilan almashtirish mumkin*, bunday holda

$$P_i^{(\alpha)} = P_i^{(\beta)}. \qquad \text{(VI.8)}$$

Demak, i – komponentlar o'z-o'zicha α va β ga o'tish sharti

$$f_i^{(\alpha)} \geq f_i^{(\beta)},$$

yoki

$$P_i^{(\alpha)} \geq P_i^{(\beta)} \qquad \text{(VI.9)}$$

ga teng bo'ladi.

Fazalar qoidasi

Sistemaning tashqi parametrlari (P, T) o'zgarsa, muvozanat buziladi: eritma konsentratsiyasi o'zgaradi yoki biror faza yo'qoladi, yoki yangi faza hosil bo'ladi.

Bu kabi o'zgarishlar sistemada yangi muvozanat yuzaga kelgunga qadar davom etadi. Fazalarni bu kabi bir-biriga aylanishida o'zgaradigan parametrlar soni fazalar qoidasi asosida topiladi.

Fazalar qoidasi geterogen sistemani xarakterlovchi kattalikkarni – *fazalar soni (Φ) komponentlar soni (K) va erkinlik darajalari soni (F) ni bir-biri bilan bog'laydi:*

$$\varphi=(\Phi, K, F)=0. \qquad \text{(VI. 10)}$$

Muvozanat qaror topganda hamma fazalarda harorat, bosim va har qaysi komponentning kimyoviy potensiali bir xil bo'ladi.

Sistemaning *erkinlik darajasi* **Gibbsning fazalar qoidasi** asosida topiladi

> *K* komponentli geterogen sistemada erkinlik darajasi bilan fazalar sonining yig'indisi komponentlar soni +2 ga teng?
>
> $F+\Phi=K+2$ undan $F=K-\Phi+2$ (2 – bosim va harorat)

Agar tashqi parametrlardan faqat T – harorat ta'sir etsa, ya'ni P=**const** bo'lgan sistemalarda (*kondensirlangan, ya'ni qattiq va suyuq fazalardan iborat sistemalar uchun)* erkinlik darajasi soni

$$F=K-\Phi+1$$

yordamida aniqlanadi.

Muvozanatda har qaysi fazaning holati harorat, bosim va hamma komponentlarning mustaqil ravishda o'zgaruvchi konsentra-

tsiyalari bilan xarakterlanadi. K – komponent tutgan xohlagan fazaning kimyoviy tarkibini bilish uchun $(K-1)$ komponentlar konsentratsiyasini bilish kifoya. Shunday qilib, hamma fazaning tarkibini bilish uchun mustaqil komponentlar sonini bilish kerak. Sistemaning termodinamik holatini aniqlash uchun T, V, P lardan ikkitasini bilish kifoya. Shunday qilib, umumiy mustaqil o'zgaruvchilar (noma'lumlar) soni $[(K-1)F+2]$ga teng bo'ladi.

Sistemadagi komponentlar **1, 2, 3, ... *K*** bilan, fazalar esa **1, 2, 3, 4, ... *Φ*** bilan ifodalanadi. Komponentning qanday bo'lmasin biror fazadagi kimyoviy potensialini yozishda potensial ishorasi o'ng tomonining pastiga *(indeksiga)*, shu komponentning yuqorisiga (koeffitsiyentiga) esa fazalar sonini ko'rsatamiz. *Komponentlarni bir-biri bilan bog'lagan tenglamalar sonini hisoblaylik:* muvozanat vaqtida har qaysi komponentning kimyoviy potensiali hamma fazalarda bir xil bo'lgani uchun:

$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)};\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)} \ldots \mu^{(1)} = \mu_1^{(F)}$, ya'ni $(\Phi - 1)$ tenglama

$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)};\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(3)} \ldots \mu^{(1)} = \mu_2^{(F)}$, ya'ni $(\Phi - 1)$ tenglama

$\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)};\ \mu_k^{1} = \mu_k^{(3)} \ldots \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(F)}$, ya'ni $(F - 1)$ tenglama.

Demak, barcha K komponentlar uchun tenglamalar soni $(\Phi - 1)$ K ga teng. Shunga ko'ra, mustaqil o'zgaruvchi parametrlar soni, ya'ni erkinlik darajalari soni

$$F = [\Phi(K-1)+2] - [K(\Phi - 1)] \qquad \text{(VI.11)}$$

teng va bundan,

$$F+\Phi=K+2 \qquad \text{(VI.11.a)}$$

bo'ladi. *Bu tenglama fazalar qoidasining ifodasidir.*

Bu qoidadan kelib chiqadigan ba'zi bir natijalarni ko'rib chiqaylik. Faraz qilaylik, sistemada komponentlar soni birga teng bo'lsin $(K=1)$, bunda (VI.11.a) tenglamaga muvofiq:

$$F+\Phi=3.$$

Shunga ko'ra, agar $\Phi=1$ bo'lsa, $F=2$

$\Phi=2$ $F=1$

$\Phi=3$ $F=0$

bo'ladi.

Erkinlik darajalari soni kamaygan sari muvozanatda turadigan fazalar soni ko'payib boradi.

Demak, bir komponentli sistemada bir vaqtning o'zida *eng*

ko'pi bilan 3 ta faza muvozanatda bo'lishi mumkin. Ikki komponentli sistemada (VI.11 a) tenglamaga muvofiq bu qiymat 4 ga teng.

Bir komponentli sistemalar. Suvning holat diagrammasi

Fazalari o'zaro muvozanatda turgan bir komponentli geterogen sistemalar muhim amaliy ahamiyatga ega. Bunday sistemalarni o'rganishda fazoviy diagrammalardan yoki holat diagrammalaridan keng foydalaniladi. Sistema holatini va undagi fazalar muvozanatini tashqi sharoit bilan yoki uning tarkibi bilan bog'langanligini tasvirlaydigan diagramma – *sistemaning holat diagrammasi deyiladi.* Bir komponentli geterogen sistemalarda fazalar almashinuvi *sistema to'yingan bug' bosimini haroratga qarab o'zgarishi* bilan ifodalanadi. Holat diagrammalarini analizi, sistemadagi fazalar sonini, ularning mavjud bo'lish chegaralarini, komponentlarni o'zaro ta'sirlashuv xarakterini, yangi hosil bo'lgan birikma va uning tarkibini aniqlash imkonini beradi.

Bir komponentli sistemalarga barcha toza oddiy va murakkab moddalar (masalan: ***S, Fe, suv,*** $AgNO_3$ va boshqalar) kiradi va ular uchun fazalar qoidasi $\boxed{F = 3 - \Phi}$ ko'rinishda yoziladi.

Misol tariqasida suv, muz, bug'dan iborat muvozanatdagi sistemani ko'rib chiqamiz (6.1-rasm). Komponent – suv (H_2O) 1 ta. Bu sistema uch fazali, **lekin fazalar soni bosim va haroratga bog'liq** (demak, sistemaning muvozanat holati asosan ikkita sharoit – P, T bilan belgilanadi).

Agar

Φ=3 bo'lsa, F=0
Φ=2 bo'lsa, F=1
Φ=1 bo'lsa, F=2
Φ=4 bo'lsa, F=3–4=–1

ga teng bo'ladi, bu fizik ma'noga ega emas.

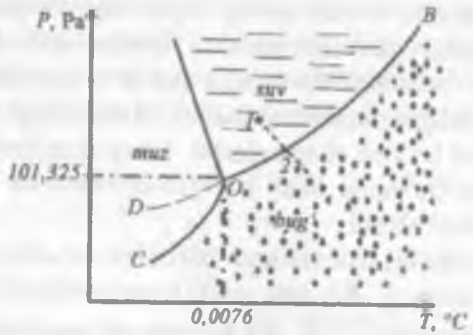
Demak, bir komponentli sistemada fazalar soni ko'pi bilan **3 ga,** erkinlik darajasi esa **2 ga** teng bo'ladi, u ham bo'lsa ***T* va *P.*** Shuning uchun ularni tasvirlashda tekislikdagi koordinatalar sistemasidan foydalaniladi.

6.1-rasmda suvning holat diagrammasi keltirilgan. Abtsissalar

o'qiga harorat, ordinatalar o'qiga suv bug'ining bosimi qo'yilib, rasmda ko'rsatilgan diagramma hosil qilinadi. Undagi uchta soha – **muz, suv** va **bug'**ga to'g'ri keladi. Har bir soha ichida 2 ta parametrni ***(P, T)*** ham mustaqil o'zgartirish mumkin, chunki Φ=1 da erkinlik darajasi F=2, ya'ni

$$F=3-1=2.$$

OA, ***OB*** va ***OC*** chiziqlar sistemada 2 ta faza muvozanatda turgan holatni ifodalaydi *(ya'ni fazalar chegarasini bildiradi)*. Har bir egri chiziq bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishda haroratning bosimga bog'liqligini ko'rsatadi.



6.1-rasm. **O'rtacha bosimdagi suvning holat diagrammasi**

Egrilarning og'ishi **Klauzius–Klapeyron** tenglamasi bilan belgilanadi:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T(V_2-V_1)}$$

bu yerda: ΔH – bir fazaning ikkinchi fazaga aylanish issiqligi;

V_2 – yuqoriroq haroratda barqaror bo'lgan fazaning hajmi;

V_1 – pastroq haroratda barqaror bo'lgan fazaning hajmi;

T – bu ikki fazaning muvozanat harorati.

Agar $V_2 - V_1$ va ΔH ma'lum bo'lsa, harorat biroz o'zgarganda bosim qaysi tomonga o'zgarishini bilish mumkin.

OB *– chizig'i suvning bug'lanish egrisi* bo'lib, qaynash haroratining bosim bilan o'zgarishini *tasvirlaydi*. Bunda, ***Klauzius–Klapeyron*** tenglamasi shunday ko'rinishda yoziladi:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T(V_{bug'}-V_{suv})}$$

bu yerda: ΔH – suvning bug'ga aylanish issiqligi,

T – suvning bug'ga aylanish harorati;

$V_{bug'}$ – bug'ning hajmi;

V_{suv} – suvning hajmi.

Klauzius–Klapeyron tenglamasidan foydalanishda, suyuqlikning hajmi bug'ning hajmiga qaraganda g'oyat kichik ekanligini nazarda tutsak, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklni oladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{bug'}}.$$

Suv bug'langanda *sistemaga issiqlik beriladi*, shuning uchun sistemaning $H>0$ va $V_{bug'} \gg V_{suv}$. Bu holda haroratning oshishi bosimning ortishiga olib kelmoqda. Shuning uchun *OB egri o'ng tomonga og'gan.*

***OA** – chizig'i suvning muzlash harorati bilan bosim orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi.* Bu hol uchun

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{suv} - V_{muz})}.$$

Suv uchun

$$V_{muz} > V_{suv} \quad V_{suv} - V_{muz} < 0 \text{ va } \frac{dP}{dT} < 0$$

bo'ladi.

Shuning uchun *OA egrisi chap tomonga og'adi*, ya'ni bosim ortishi bilan muzning erish haroratini pasayishini bildiradi.

***OC** – chizig'i sublimatlanish chizig'i bo'lib*, sublimatlanish haroratini bosim bilan o'zgarishini tasvirlaydi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{bug'} - V_{muz})}$$

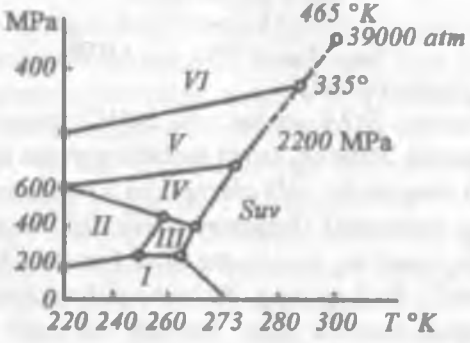
$$V_{bug'} > V_{muz}\ \Delta V > 0, \qquad \Delta H > 0$$

va *OC* chiziq o'ngga og'adi.

Diagrammaning ***BOA*** sohasi *suv*, ***AOC*** sohasi *muz* va ***COB*** sohasi *bug' fazasini* ifodalab, suvni tegishli agregat holatda barqaror mavjud bo'lish sharoitidir. *OD chiziq o'ta sovitilgan suvga mansub bo'lib*, suvning metastabil *(beqaror)* mavjudlik holatini ifodalaydi. Har qaysi soha, masalan, 1 – *nuqta* bitta fazadan iborat va fazalar qoidasiga muvofiq $F=2$ ga teng. *Ya'ni bu soha ichida, ma'lum chegarada bir vaqtda harorat bilan bosimni mustaqil o'zgartirganda fazalar soni o'zgarmaydi.* 2-*nuqtada* ikki faza – *suv bilan bug'* mu-

vozanatda turibdi, shunga ko'ra $F=1$ ga teng, ya'ni fazalar sonini o'zgartirmasdan turib faqat bitta parametrni (*harorat yoki bosimni*) o'zgartirish mumkin. *Masalan*, P – bosim o'zgartirilganda harorat *Klauzius–Klapeyron* tenglamasiga muvofiq ravishda bog'langan holda o'zgaradi. Agar mustaqil ravishda bir vaqtning o'zida ham harorat, ham bosim o'zgartirilsa, fazalar soni o'zgaradi – *yo suyuqlik, yoki bug' yo'qolib, bitta faza qoladi.*

O nuqtada 3 ta faza muvozanatda turibdi va ***uchlama nuqta***, deb ataladi. Erkinlik darajasi $F=3-3=0$ ga teng, ya'ni sistema *nol variantli*. Bu holda sistema, ya'ni *bug'-suv-muz* faqat 0,0076 °C va $1{,}033\cdot10^5$ Pa da birga mavjud bo'la oladi, ya'ni sistema muvozanatda bo'ladi. Demak, parametrlardan birortasini juda kichik o'zgarishi ham *muvozanatning buzilishi* va fazalardan birortasini yo'qolishiga olib keladi. *Masalan*, o'zgarmas bosimda sistema isitilganda (*OA* chizig'i bo'ylab) muz eriy boshlaydi va hamma muz erib tamom bo'lguncha harorat, bosim o'zgarmaydi, natijada *suv-bug'* fazasi qoladi, ya'ni sistema bivariantli bo'ladi. Agar sistema sovitilsa (*OC* chizig'i), bug' fazasi yo'qolib, *suv-muz* fazalari qoladi. Aksincha, turg'un haroratda bosim oshirilsa, bug' kondensatlanadi va *(OD chizig'i)* bug' faza yo'qolib, *muz-suv* fazasi qoladi, bosim kamaytirilsa, muz yo'qolib (*OB* chizig'i), *suv-bug'* fazasi qoladi. Suvning uchlama nuqtasiga to'g'ri kelgan harorat 1954-yilda Xalqaro o'lchov va og'irlikni belgilovchi tashkilot *bosh Plenumi qarori* bilan ***absolyut nol*** $T_0=273{,}16°$ deb qabul qilingan.

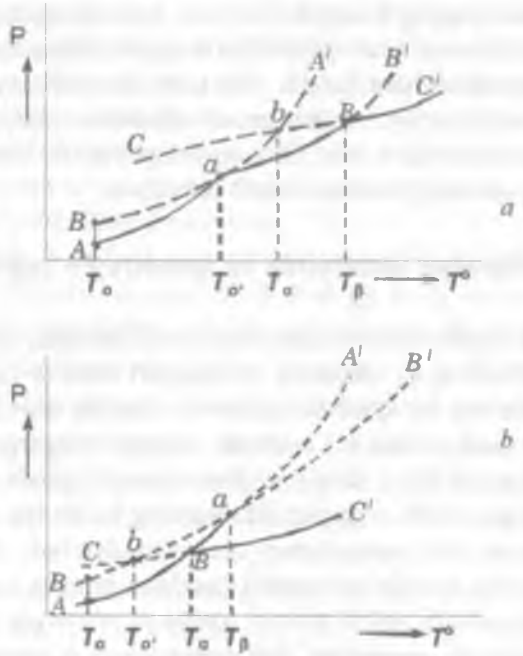


6.2-rasm. **Suvning yuqori bosimdagi holat diagrammasi**

6.2-rasmda yuqori bosimda suvning holat diagrammasi tasvirlangan. *suv 8 xil muz hosil qiladi.* Bu diagrammadan ko'rinib turibdiki, muvozanatda turgan fazalar soni uchtadan oshmaydi, ya'ni fazalar qoidasi o'z kuchini saqlab qoladi. *Shunday qilib, fazalar qoidasi ma'lum sharoitda nechta faza muvozanatda turishini ko'rsatsa ham ularning qanday fazaligini aytib bermaydi.*

Fazalarning enantiotrop va monotrop o'zgarishi

Ayrim qattiq moddalar bir nechta kristall shaklda *(polimorf modifikatsiyada)* uchraydi. *Masalan*, oltingugurt rombik va monoklinik shaklda, fosfor oq va qizil strukturaviy shaklda mavjud. Ma'lum kristall shakl tashqi sharoit, masalan, harorat o'zgarganda boshqa kristall shaklga o'tishi va dastlabki sharoitga qaytganda yana oldingi kristall shakliga o'tishi mumkin. Fazalarning bir-biriga bunday o'tishi ***enantiotrop*** *(ikki tomonlama)* o'zgarish deyiladi. Ba'zan *polimorf o'zgarishda* modda metastabil shakldan boshqa turg'un shaklga o'z-o'zicha o'tadi, lekin teskari tomonga o'tmaydi. Fazalarning bu xilda o'zgarishi ***monotrop*** *(bir tomonlama)* o'zgarish deyiladi. *6.3-rasmda* bu xil o'tishlarning sharti sxema tarzida ko'rsatilgan. *6.3- a rasmda AA* chizig'i α – kristall shaklning, BB esa β – kristall shaklning, *CC* – suyuqlik bug' bosimining harorat o'zgarishi bilan o'zgarishini tasvirlaydi. T_o – *haroratda* α va β – shakllarning bug' bosimlari tenglashadi. Demak, T_o – o'tish *(ya'ni bir shakldan ikkinchi shaklga o'tish) harorati*, T_α – *haroratda* α – shaklning, T_β – *haroratda* β – shaklning bug' bosimi suyuqlik bug'i bosimi bilan tenglashadi. Demak, T_α – *harorat* α – shaklning, T_β *esa* β – shaklning suyuqlanish (*qotish*) haroratidir. Rasmdan ko'rinib turibdiki, suyuqlanish haroratlari o'tish haroratidan yuqorida joylashadi: (T_α, T_β)>T_o. *Bunday holda enantiotrop aylanish sodir bo'ladi.* Nuqtali *(punktir)* egri chiziqlar beqaror, ya'ni *metastabil holatga* mansub bo'lib, yo'q holatlardir *(иллюзий)*. T_α–T_o *haroratlar oralig'ida* α modifikatsiyaning bug' bosimi β modifikatsiyanikiga nisbatan kam, demak, bu oraliqda α modifikatsiya β modifikatsiyaga nisbatan barqarordir. T_o–T_β oralig'ida β modifikatsiya turg'unroq. T_β dan yuqorida suyuq faza (*BC* chizig'i) barqarorroqdir.



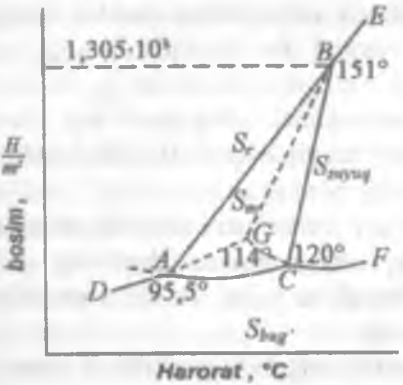
6.3-rasm. **Bir komponentli sistemalarda fazalarning enantiotrop (a) va monotrop (b) holatlarga o'tishi**

Haroratni $T_{o'}$ – yuqoriroq ko'targanda α shakl β shaklga o'tadi; aksincha, harorat T_β *dan* pasaytirilganda, β shakl α shaklga o'tadi. Harorat T_β yuqoriga ko'tarilsa, β shakl suyuqlanadi. Aksincha, haroratni T_β *dan* pasaytirilsa, suyuqlik β shaklga o'tadi va yana T_o *dan* pasaytirilganda β shakl α shaklga o'tadi. *Shunday qilib, o'tish ikki tomonlamadir.*

6.3- b rasmda (T_α, T_β)<$T_{o'}$, ya'ni α va β shakllarning suyuqlanish harorati o'tish haroratidan pastda joylashgan. Bu holda *monotrop o'tish* sodir bo'ladi. Agar α shakl qizdirib borilsa, o'tish T_o haroratiga bormasdan T_α haroratda suyuqlanadi, ya'ni α shakl β shaklga aylanmaydi. Lekin qarorsiz β modifikatsiya α modifikatsiyaga aylanishi mumkin. α modifikatsiya $T_\alpha - T_o$ chegarasida qarorlidir.

Oltingugurt enantiotrop o'tishgu misol bo'la oladi. *6.4-rasmda* oltingugurtning holat diagrammasi keltirilgan.

Oltingugurt 4 xil, ya'ni rombik (S_r), monoklinik (S_m – qattiq), suyuq (S_s) va bug' (S_b) fazoda mavjud bo'lishi mumkin.



6.4-rasm. Oltingugurtning holat diagrammasi

Tabiatda uchraydigan barqaror kristall oltingugurt – **bu rombik (S_r)** oltingugurtdir. U **95,5 °C** gacha qizdirilsa monoklinik shakldagi **(S_m)** oltingugurtga o'tadi. Bu – *o'tish harorati* deyiladi. O'tish jarayonida sistemaning umumiy hajmi ortadi. **95,5 °C** da quyidagi muvozanat $S_r \Leftrightarrow S_m$ kuzatiladi. Bu holat diagrammasida *A* nuqtaga to'g'ri keladi.

Harorat ortishi bilan *Klauzius–Klapeyron* tenglamasiga muvofiq $V_M > V_P$ bo'lgani uchun S_r ning S_m ga o'tish harorati ortadi. Holat diagrammasida bu bog'liqlik o'ngga og'uvchi *AB chiziq* bilan ifodalangan.

Rombik oltingugurtning monoklinik oltingugurtga o'tishi, ya'ni kristall panjarasining qayta qurilishi juda sekin sodir bo'ladi. Shuning uchun tez qizdirilganda rombik oltingugurtning kristall panjarasi **95,5 °C** dan yuqorida ham, ya'ni, barqaror monoklinik oltingugurt sohasida ham saqlanib qolishi mumkin. Rombik oltingugurtning bu metastabil *(beqaror)* holati diagrammada *AG chizig'ida ko'rsatilgan*. Metastabil S_r barqaror monoklinik oltingugurt mavjud bo'lmagandagina barqaror bo'ladi.

Holat diagrammasida turli fazoviy muvozanatlarga to'g'ri keladigan chiziqlar va sohalarni ko'rib chiqamiz. Xohlagan chiziqning har bir nuqtasi ikki fazali monovariantli sistemani tavsiflaydi. Qaysi

fazalar bir biri bilan muvozanatda turganligini tegishli fazalar sohasining chegara chiziqlari orqali oson aniqlash mumkin.

***DA* chiziq** harorat ortishi bilan *rombik oltingugurt bug' bosimini ortishini ko'rsatadi*. Bu chiziqda $S_r \leftrightarrow S_{bug}$ muvozanat yuzaga keladi.

***AC* chizig'i** *monoklinik oltingugurt bug' bosimini harorat ortishi bilan o'zgarishini ifodalaydi*. Bu chiziqning har bir nuqtasida $S_m \leftrightarrow S_{bug}$ muvozanat mavjud.

***C* nuqtaga** to'g'ri keladigan haroratda *oltingugurt suyuqlanadi*. **SF chizig'i** *suyuq oltingugurt ustidagi bug' bosimini haroratga bog'liqligini ifodalaydi* va uning har bir nuqtasida $S_{suyuq} \leftrightarrow S_{bug}$ muvozanat qaror topadi.

***CB* chizig'i** *bosim ortganda monoklinik oltingugurt suyuqlanish harorati qanday o'zgarishini ko'rsatadi*. Bu chiziqda $S_m \leftrightarrow S_{suyuq}$ muvozanat yuzaga keladi. Bu chiziq ham *AB* chizig'i kabi o'ngga og'gan, shuning uchun bosim ortishi bilan *monoklinik oltingugurtning suyuqlanish harorati* 120 *dan* 151 °*C gacha ortadi*.

***B* nuqtadan** yuqori bosimda ($1{,}305 \cdot 10^8$ Pa) S_r monoklinik oltingugurtga o'tmasdan turib suyuqlanadi, ***ya'ni bu bosimdan yuqorida monotrop aylanish yuz beradi. BE* chiziq** $S_r \leftrightarrow S_{suyuq}$ muvozanatga to'g'ri keladi. Bu chiziqdan ko'rinib turibdiki, bosim ortishi bilan S_r ning suyuqlanish harorati ham ortadi.

Holat diagrammasida to'rtta fazaga mos keluvchi sohalar mavjud: S_r, S_m, S_{suyuq}, S_{bug}. Bu sohalarning har bir nuqtasida bitta faza mavjud, sistema bivariantli ($\Phi=1$; $F=2$). Barqaror monoklinik oltingugurtga mos keluvchi soha harorat va bosimning ma'lum oraliqlarida chegaralangan.

Diagrammada 3 ta uchlamchi nuqta bor. Har bir uchlamchi nuqtada 3 tadan faza muvozanatda turadi. *Uchala sistemada erkinlik darajasi* 0 *ga teng, ya'ni sistema invariantli;* ular ma'lum sharoitdagina mavjud bo'ladi.

$$F=K-\Phi+2=1-3+2=0$$

sistema variantsiz bo'ladi.

To'rtta faza muvozanatda turgan hol bo'lishi mumkin emas, chunki fazalar qoidasiga muvofiq bir komponentli sistemalarda **uchtadan ortiq faza muvozanatda tura olmaydi.**

Diagrammadagi *CG* **punktir chizig'i** o'ta sovutilgan oltingugurtning metastabil (beqaror) holatini ifodalaydi *G* **nuqta** S_r, S_{suyuq}, $S_{bug'}$ fazalarining kamdan kam uchraydigan metastabil muvozanatini xarakterlaydi.

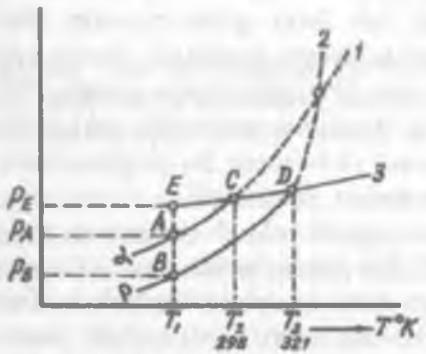
GB chizig'i $S_r \leftrightarrow S_{suyuq}$ metastabil muvozanatga bosimning ta'sirini ifodalaydi.

Agar S_r ni T_y *(368,5 °K) dan yuqorigacha qizdirilsa,* S_m *ga o'tadi* T_u da ikkala shakl muvozanatda turadi. T_y–T_m chegarasida S_m shakli S_r shaklga nisbatan barqaror bo'lib, bu chegarada S_m ning bug' bosimi S_r *bug' bosimiga qaraganda past.* S_m *yana qizdirilsa,* T_m *(393 °K)da yana suyuqlanadi. Agar suyuq oltingugurt* (S_s) sovitilsa, bayon etilgan jarayonning teskarisi boradi.

T_m (393 °K)da suyuq oltingugurt S_m ga aylanadi. S_m sovitilsa, T_y (395,5 °K) da S_m *shakl S ga aylanadi. Shunday qilib,* S_r S_m va S_m S_r *shakllarga aylanishi mumkin.*

Monotrop aylanishga benzofenon $[(C_6H_5)]CO$ dan hosil bo'luvchi fazalar misol bo'la oladi. *6.5-rasmda* benzofenonning holat diagrammasi keltirilgan. Rasmda 1- va 2-chiziqlar α, β modifikatsiyalari, 3-chiziq suyuq benzofennonning bug' bosimlari bo'yicha o'zgarishi bilan o'zgarishi ko'rsatilgan.

Suyuqlanish haroratigacha β shaklning bug' bosimi α ning bug' bosimidan pastda, demak, hamma haroratda β shakl α ga nisbatan turg'un va o'z-o'ziga α→β ga o'tadi. Lekin β→α *ga o'tmaydi.* β→α ga amalda o'tishini oshirish mumkin.



6.5-rasm. Benzofenonning holat diagrammasi

298 °*K* da suyuqlanadigan α shakli doimo b*eqaror* va o'z-o'zicha 321 °*K* da suyuqlanadigan β shaklga aylanishi mumkin.

β shakl qizdirilganda, o'tish haroratiga (*0 – nuqta*) yetmasdan suyuqlanadi, ya'ni α shaklga o'tmaydi. Agar suyuq holat sovitilsa ΔT *(321 °K)da* β shaklga o'tadi. Demak, α→β mumkin, β→α o'tmaydi. α ni β ga quyidagicha o'tkazish mumkin: suyuq benzofenon T_1 haroratgacha o'ta sovitilganda *(E nuqta, P_2 bosim)* suyuqlikdan α-modifikatsiya kristallari ajrala boshlaydi. *A* nuqta *(P_A* bosim) yanada sovitilganda α shakl β modifikatsiyaga o'tadi (*B nuqta, P_B bug' bosim).*

Ikki komponentli sistemalar. Ikki komponentli sistemalarni grafik usulda tasvirlash

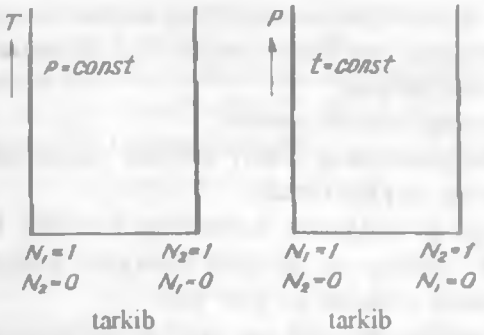
Ikki komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qoidasi quyidagicha yoziladi:

$$F=2-\Phi+2=4-\Phi.$$

Agar $\Phi=4$ ga teng bo'lsa, u holda $F=0$ bo'ladi. Demak, fazalar soni 4 *dan ortiq bo'lishi mumkin emas.*

Erkinlik darajasining maksimal qiymati 3 ga teng ($\Phi=1$ da). Bular bosim, harorat va konsentratsiya. Bunday holda sistemaning holati uch o'lchovli *(fazoviy)* diagramma bilan ifodalanadi, lekin bu ancha noqulay. Agar sistema kondensatlangan *(suyuqlik, qattiq)* bo'lsa, bu sistemaga *bosim* juda ham kam ta'sir qiladi. Gazlarga bosimning ta'siri katta. Shunga ko'ra, kondensatlangan sistemalarda bosimni turg'un, deb faraz qilish mumkin. Ba'zan sistemaning o'zgarishi turg'un haroratda kuzatiladi. Bosim yoki harorat turg'un bo'lsa (P=const yoki T=const), fazalar qoidasi $F=2-\Phi+1=3-\Phi$ ko'rinishida yoziladi. Holati *harorat-tarkib* yoki *bosim-tarkib* diagrammalarida ifodalanadi *(6.6-rasm).* Bu diagrammalar tekislikda yotadi va *holat diagrammalari*, deb ataladi.

Ordinatalar o'qiga T yoki P abssissalar o'qiga aralashmaning tarkibi qo'yiladi. Ko'pincha tarkib *mol* nisbatda ifodalanadi (*foiz konsentratsiyadan ham foydalanish mumkin*). Tarkib o'qining ikki chekkasida toza modda (N_1=l, N_2=l) bo'ladi, bunda chapdan o'ngga borgan sari birinchi komponentning konsentratsiyasi kamayib, ikkinchi komponentning konsentratsiyasi ko'payib boradi.



6.6-rasm. **Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi**

Holat diagrammalarini tahlil qilish – *fazalar sonini aniqlash, ularning mavjud bo'la olish chegaralarini belgilash, komponentlarning ta'sirlashish xarakterini aytib berish imkonini beradi.* Ular yordamida komponentlarni sistemada turgan holda tahlil qilinadi. Bu usul ko'p komponentli sistemalarni tahlil qilishning fizik-kimyoviy usuli bo'lib, uni 1912–1914-yillarda akademik ***N.S. Kurnakov*** taklif etgan

Fizik-kimyoviy usulning mohiyati shuki, sistemaning tarkibini uzluksiz o'zgartirib borib, fizikaviy xossalari – ***bug' bosimi, elektr o'tkazuvchanligi, solishtirma og'irligi, sovush harorati o'zgarishi*** tekshiriladi. Olingan natijalardan ***tarkib-fizik xossa*** diagrammasi (holat diagrammasi) tuziladi. Bunday diagrammalardan ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

Suyuqlik bilan bug' faza muvozanati. Bir-birida cheksiz eruvchi suyuq moddalar aralashmasi. Ikki komponentli sistemalarda suyuqlik va bug' fazalar tarkibi

Agar ikkala komponent ham uchuvchan bo'lsa, ya'ni toza holda ularning bug' bosimlari katta bo'lsa *(bunday sistemaga ba'zan uchuvchan suyuqliklar aralashmasi deyiladi)*, bug' fazada ham ikkala komponent mavjud bo'ladi. Umuman aytganda, muvozanatda turgan suyuqlik va bug' fazalarning tarkibi bir xil bo'lmaydi, lekin bug' fazaning tarkibi suyuq fazaning tarkibiga va komponentlarning uchuvchanligiga bog'liq

Bug‘ faza tarkibi bilan suyuqlik faza tarkibi va eritmaning umumiy bosimi orasidagi bog‘lanish haqida ***D.P. Konovalov*** tomonidan ikkita qonun kashf etilgan.

Konovalovning birinchi qonuni:

a) biror komponentning nisbiy miqdori suyuq fazada oshirilsa, bug‘ fazada uning miqdori ortadi;

b) eritmaga qo‘shilganda eritmaning umumiy bug‘ bosimini oshiruvchi yoki eritmaning qaynash haroratini pasaytiruvchi komponent bug‘ fazada nisbatan ko‘p bo‘ladi.

Masalan, ma’lum nisbatda suv-spirt aralashmasi o‘z bug‘i bilan muvozanatda bo‘lsin. Ma’lum haroratda spirtning bug‘ bosimi suvning bug‘ bosimidan ko‘p (masalan: 298 °*K* da P_{H_2O}=23,76; P_{spirt}=58 mm sim. ustuni). Demak, spirt suvga nisbatan ko‘proq uchuvchan. Agar bu aralashmaga suv qo‘shilsa, eritmaning umumiy bug‘ bosimi pasayadi, aksincha, spirt qo‘shilsa oshadi. Demak, bug‘ fazada spirtning miqdori nisbatan ko‘p bo‘ladi, suyuq aralashmada 50 % suv-spirt bo‘lsa, bug‘ fazada spirtning miqdori 50 %dan ko‘p bo‘ladi.

Suyuqlik-bug‘ fazalar tarkibi o‘rtasidagi bog‘lanishning miqdoriy ifodasi quyidagicha: ***A*** va ***B*** komponentlarning bug‘ fazadagi *mol* qismi N'_A, N'_B, *mollar soni* n_A, n_B, *suyuqlikdagi mol qismi* N_A N_B, *komponentlarning toza holdagi bug‘ bosimi* P_A, $P°$, ularning eritmadagi bug‘ bosimi P_AP_B, *eritmalarning umumiy bug‘ bosimi* P *bo‘lsa,* ***Dalton*** *qonuniga muvofiq i – komponent uchun*

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{P_i}{\sum P_i}; \quad P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \sum P_i = N_i P$$

va

$$N_i = \frac{P_i}{P} \qquad \text{(VI.12)}$$

Demak,

$$N'_A = \frac{P_A}{P}; \quad N'_B = \frac{P_B}{P} \qquad \text{(VI.13)}$$

Raul qonuniga ko‘ra:

$$P_A = N_A P^0_A; \quad P_B = N_B P^0_B. \qquad \text{(VI.14)}$$

(VI.13) va (VI.14) tenglamalardan:

$$N'_A = \frac{N_A P^0_A}{P}; \quad N'_B = \frac{N_B P^0_B}{P}$$

va

$$P = \frac{N_A}{N'_A} P^0_A; \quad P = \frac{N_B}{N'_B} P^0_B \qquad \text{(VI.15)}$$

Raul qonuniga muvofiq eritmaning umumiy bosimi teng:

$$P = P^0_B + N_A(P^0_A - P^0_B).$$

Demak, bu va (VI.15) tenglamadan:

$$\frac{N_A}{N'_A} P^0_A = P^0_B + N_A(P^0_A - P^0_B) \qquad \text{(VI.16)}$$

bundan:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{1}{N'_A} - 1\right) &= \frac{P^0_B}{P^0_A}\left(\frac{1}{N_A} - 1\right)\\ \left(\frac{1}{N'_B} - 1\right) &= \frac{P^0_A}{P^0_B}\left(\frac{1}{N_B} - 1\right)\end{aligned}\right| \qquad \text{(VI.17)}$$

$$P^0_A = P^0_B.$$

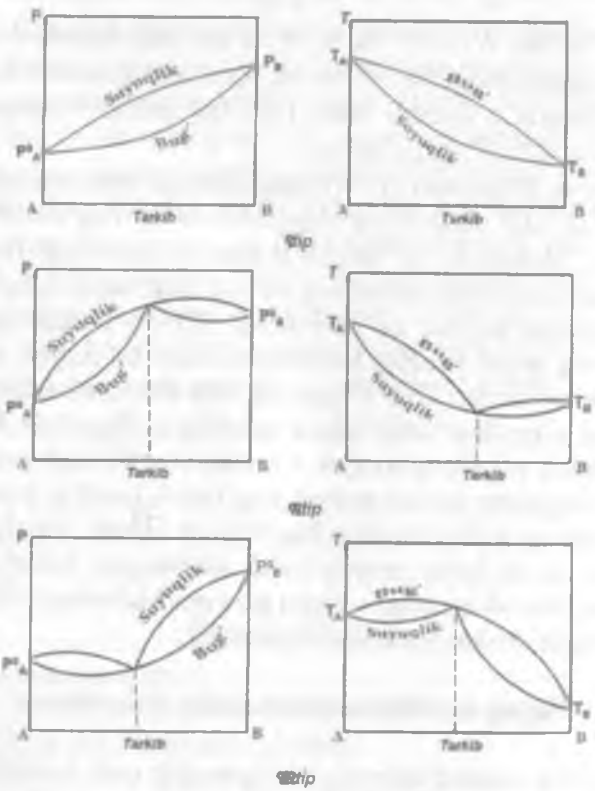
Agar bo'lsa, $N_A = N'_A$ va $N_B = N'_B$ bo'ladi, demak, *komponentlarning uchuvchanligi bir xil bo'lsa, fazalarning tarkibi ham bir xil bo'ladi*. Harorat o'zgarishi bilan $P^0_A P^0_B$ lar turlicha o'zgaradi va demak, fazalar tarkibi ham o'zgaradi.

Klauzius–Klapeyron (II.99) tenglamasiga muvofiq harorat o'zgarishi bilan bug' bosimining o'zgarishi *molyar bug'lanish issiqligiga* bog'liq. Shunga ko'ra, harorat o'zgarishi bilan bug' faza tarkibining o'zgarishi komponentlarning molyar bug'lanish issiqliklari orasidagi nisbatga bog'liq bo'lishi kerak. (II.99) tenglamaga binoan yashirin bug'lanish issiqligi keyinchalik katta bo'lsa, bu moddaning bug' bosimini harorat bilan o'zgarishi ham shuncha keskinroq bo'ladi. Harorat o'zgarishi bilan fazalar tarkibining o'zgarishi ***M.S. Vrevskiy*** qonunida o'z aksini topgan. *Vrevskiyning birinchi qonuni* – harorat ko'tarilganda parsial molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponentning nisbiy miqdori bug' fazada oshadi *(amaliy maqsadlar uchun, ya'ni katta aniqlik talab qilinmagan hollarda parsial molyar bug'lanish issiqligi o'rniga toza moddalarning molyar bug'lanish issiqliklaridan foydalanish mumkin).*

Suyuq aralashmalarning holat diagrammasi

Bir-birida cheksiz eruvchi ikki suyuqlik turli nisbatda aralashtirilgan, ya'ni har xil konsentratsiyali suyuq eritmalar hosil qilingan bo'lsin. Har xil haroratda bunday aralashma isitilganda, ular qaynab

hosil bo'lgan suyuq va bug' fazalar turli tarkibga ega bo'ladi, ya'ni muayyan qaynash haroratiga ikki xil tarkib to'g'ri keladi – *suyuqlik va bug' tarkibi*. Shuning uchun holat diagrammasida biri suyuqlik tarkibiga ko'ra, ikkinchisi bug' tarkibiga ko'ra ikki egri chiziq olinadi. *Real eritmalar* ***Raul*** qonunidan chetga chiqqanligi sababli, umuman tarkib bilan bug' bosimi orasidagi bog'lanish to'g'ri chiziq qonuniga muvofiq o'zgarmaydi va diagrammada egri chiziq hosil bo'ladi. 6.8-rasmda o'zaro cheksiz aralashuvchi suyuqliklardan hosil bo'lgan turli xildagi suyuq aralashmalarning holat diagrammalari keltirilgan. Bu diagrammalarda koordinata o'qlariga harorat (*T*) (yoki bug' bosimi (*P*)) va abssissa o'qiga tarkib qiymatlari qo'yilgan.



6.7-rasm. **Bir-birida cheksiz eruvchi suyuqliklarning holat diagrammasi**

I tip diagrammalari. «*T* – tarkib» diagrammada yuqoridagi egri chiziq bug'ga mansub, chunki u qaynash harorati bilan bug' faza tarkibi orasidagi bog'lanishni ifodalaydi, pastki chiziq suyuq fazaga mansub, chunki u qaynash harorati bilan suyuq faza tarkibi orasidagi bog'lanishni aks ettiradi. Shunga ko'ra, yuqoridagi egri chiziq – *bug' egri chizig'i*, pastki egri chiziq – *suyuqlik egri chizig'i*, deyiladi. Bug' egrisidan yuqorida – bug' soha, suyuqlik egrisidan pastda – suyuqlik sohani tashkil qiladi. Bug' bosimi qaynash haroratiga teskari proporsional bo'lgani uchun «*P* – tarkib» diagramma, «*T* – tarkib» diagrammaning teskarisi bo'ladi.

Bug' va suyuqlik egrilarining o'rtasi geterogen sohadan iborat bo'lib, unda bug' suyuqlik bilan muvozanatda turadi.

Figurativ nuqta, deb diagrammada sistemaning parametrlarini va uning holati va mavjud bo'lish shartini tasvirlagan nuqtaga aytiladi.

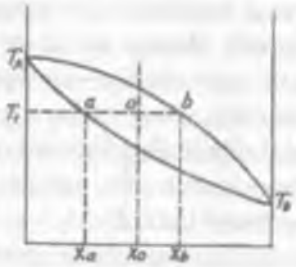
Birlashtiruvchi to'g'ri chiziq sistemaning va bu sistemani tashkil qilgan fazalarning figurativ nuqtalari bilan bir to'g'ri chiziqda turadi *(birlashtiruvchi to'g'ri chiziq qoidasi)*. *6.8-rasmda «a»* nuqta, *«b»* nuqta bu sistemani tashkil qilgan suyuqlik va bug' fazaning figurativ nuqtasi. Bular bir chiziqda «*aob*»da joylashgan. Geterogen soha ichidagi figurativ nuqtalarda moddalar suyuq va bug' fazada bo'lib, bu moddalarning miqdori, ya'ni molyar qismlari *(fazalarning tarkibi)* ***richag qoidasi*** **asosida aniqlanadi.**

Richag qoidasi. *6.8-rasmda* ko'rsatilgandek, X_0 – tarkibli eritma T_1 haroratgacha isitilganda, figurativ nuqta 0 da bir qism suyuqlik bug'ga aylanadi. Suyuqlik va bug' fazalarning tarkibini aniqlash uchun 0 nuqtadan tarkib o'qiga parallel ravishda bug' va suyuqlik egrisiga chiziq o'tkaziladi. Suyuqlik egrisi uchrashgan *a* – nuqtaga to'g'ri kelgan tarkib – suyuqlik tarkibini (X_c), bug' egrisi bilan uchrashgan nuqtaga to'g'ri kelgan tarkib esa bug' tarkibini (X_b) ko'rsatadi, *oa* chizig'i *suyuqlik yelkasi*, *ob* chizig'i esa *bug' yelkasi*, deyiladi. Harorat ko'tarilgan sari suyuqlikning miqdori kamayadi, bug'ning miqdori esa ko'payadi. Yelkalar uzunligining o'zgarishi esa aksincha bo'ladi. Agar T_s – suyuqlikning, T_b – bug'ning miqdori bo'lsa, richag qoidasiga muvofiq:

$$T_c \cdot \bar{O}a = T_b \bar{O}b$$

va

$$\frac{T_a}{T_b} = \frac{\bar{O}b}{Oa} \qquad \text{(VI.18)}$$



6.8-rasm. Richag qoidasi

Demak, yelkalarni grafikdan o'lchab, ularning nisbatini olib fazalarning nisbiy miqdorini bilish mumkin. Agar oldingi olingan eritmaning miqdori $T=T_a+T_b$ ma'lum bo'lsa, T_a, T_b *larning absolyut miqdorini hisoblash mumkin.*

II, III tip diagrammalar. Ba'zi sistemalarda «T – tarkib» diagrammasida bug' egrisi *maksimum* yoki *minimumdan* o'tadi. Konovalovning ikkinchi qonuniga muvofiq bug' egrisidagi ekstremal *(maksimum* yoki *minimum)* nuqtalarda suyuqlik va bug' faza bir xil tarkibda bo'ladi. Bunday eritmalar ***azeotrop aralashmadar*** *(eritmalar)* deyiladi. Ba'zi sistemada ma'lum bir nisbatda qo'shilganda, bug' va suyuqlik fazalarning tarkibi bir xil bo'ladi.

Harorat o'zgarishi bilan *azeotrop aralashmaning tarkibi Vrevskiyning* 2-qonuniga muvofiq o'zgaradi. *bug' egrisida maksimum bo'lgan sistemalarda, harorat ortishi bilan azeotrop tarkibida parsial bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponentning nisbiy miqdori oshadi. Bug' egrisida minimum bo'lgan sistemalarda aksincha bo'ladi.*

Tashqi bosim doimiy bo'lgan sharoitda azeotrop eritma o'z tarkibini o'zgartirmasdan doimiy haroratda qaynaydi. Biroq tashqi bosim o'zgarsa, nafaqat qaynash harorati, balki tarkibi ham o'zgaradi. Binobarin, ***azeotrop aralashmalar kimyoviy birikma emas.***

Min ga ega bo'lgan azeotroplar ko'p uchraydi. Masalan, suv **(4 %)** – spirt **(96 %),** metanol-aseton, benzol-sirka kislota

Max li azeotroplar kamroq uchraydi. Ularga ***HCl* (20 %)–H_2O (80 %)**, sulfat, chumoli kislotalarining suvli eritmalarini, xloroform-aseton kabi sistemalarni misol qilib ko'rsatish mumkin.

Suyuq aralashmalarni haydash

Suyuq uchuvchan aralashmalardagi komponentlarni haydash yo'li bilan bir-biridan ajratiladi. Bu usul bilan toza suyuqlik yoki ma'lum tarkibdagi aralashmalarni ajratib olish sanoatda, ayniqsa neft-gazni qayta ishlash va kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Ularni haydash umumiy «*bug' bosim bilan tarkib*» orasidagi bog'lanishga asoslangan. Komponentlarning uchuvchanligi (*bug' bosimi*) orasidagi farq qancha katta bo'lsa, ularni ajratish shuncha oson bo'ladi. Bu ***ajralish koeffitsiyenti*** – α bilan xarakterlanadi va (VI.17)ga ko'ra:

$$\alpha = \frac{N'_B(1 - N'_A)}{N'_A(1 - N'_B)}. \qquad \text{(VI.19)}$$

Azeotrop aralashmalarning qaynash harorati va tarkibi ma'lumotnomalarda berilgan bo'ladi **(6.1-jadval).**

6.1-jadval

Ayrim azeotrop aralashmalar

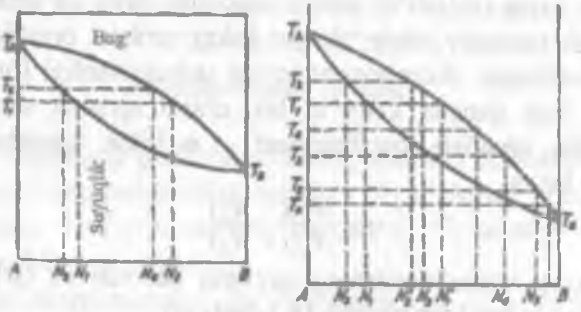
Komponentlar nomi		*Modda va azeotrop aralashmani* T_q, °C			A *komponentni azeotrop aralashmadagi miqdori*, %
A modda	*B* modda	*A*	*B*	Azeotrop aralashma	
Maxsimum nuqta hosil qiluvchilar					
Suv	Etil spirit	100,0	78,3	78,13	4,43
Etil spirti	Benzol	78,3	80,2	68,24	32,37
Etil spirti	Xloroform	78,3	61,16	59,4	7,0
Oltingugurt uglerodi	Aseton	46,25	56,25	39,25	66
Suv	Izopropil spirti	100,0	82,44	80,37	12,10
Metil spirti	Benzol	64,7	80,2	58,34	39,55
Minimum nuqta hosil qiluvchilar					
Suv	Azot kislota	100,0	86,0	120,5	32
Suv	Xlorid kislota	100,0	-85	108,5	79,76
Xlorid kislota	Metil efiri	-85	-23,65	-1,5	60

Oddiy hollarda α sistema tarkibiga bog'liq bo'lmaydi, ya'ni

$$\frac{m_1}{m_b} = \frac{\bar{O}b}{Oa} \qquad \text{(VI.20)}$$

ga teng bo'ladi.

Sistemalarni *qaynash harorati – tarkib* holat diagrammasida uch tip diagramma berishi yuqorida qayd etildi. Haydash jarayoni sistemalarda turlicha boradi. Avvalo I tip diagrammasini beruvchi sistemalarning haydalishini ko'rib chiqamiz va buni *6.9-rasm* misolida tushuntiramiz.



6.9-rasm. **Oddiy va bosqichli qaydash**

Haydalishi kerak bo'lgan *aralashmaning tarkibi – N bo'lsin. A* modda nisbatan ko'proq miqdorda olingan. Bu aralashma isitilganda, T_1 haroratda qaynay boshlaydi, hosil bo'lgan bug' tarkibi N_3 bo'lsin, demak bug'da (*kondensatda*) *B* modda nisbatan ko'proq bo'ladi. Qaynash jarayoni davomida past haroratda qaynaydigan modda (*B*)ning nisbiy miqdori suyuq aralashmada kamayadi, ya'ni suyuq aralashmaning tarkibi uzluksiz ravishda o'zgaradi. Yuqori haroratlarda qaynaydigan moddaning nisbiy miqdori suyuqlikda orta boradi va sistemaning umumiy bug' bosimi kamaya boshlaydi.

Qaynash harorati bug' bosimiga teskari proporsional bo'lgani uchun qaynash jarayoni davomida harorat uzluksiz orta boradi. Suyuqlik qaynaganda, uning tarkibi N_2 ga teng bo'lsin, bu suyuqlik T_2 da qaynaydi va hosil bo'lgan bug' tarkibi N_4 bo'ladi. Demak, aralashma muvaqqat haroratda qaynamaydi va harorat orta boradi. Suyuklik *A* moddada, bug' *(kondensat)* esa *B* moddada orta bora-

veradi. Harorat ortgan sari kondensatning tarkibi dastlabki eritma tarkibiga yaqinlashadi. Bu misoldan ko'rinib turibdiki, aralashma bir yo'la haydalganda toza komponentga ajralmaydi.

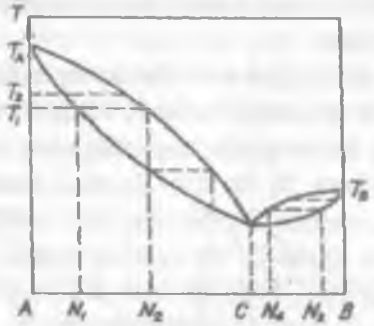
Aralashmalarni toza komponentlarga ajratish uchun eritmani fraksion *(bosqichli)* haydash kerak. Bu xil haydash *6.9-rasmda* sxema tarzida ko'rsatilgan.

Haydalishi kerak bo'lgan aralashmaning tarkibi N_1 bo'lsin. Bunday aralashma T_1 da qaynaydi va hosil bo'lgan bug' tarkibi N_1' *bo'ladi.* Aralashma T_2 haroratgacha qaynatilganda suyuqlikning tarkibi N_2 bug'ning tarkibi esa N_2' *bo'lsin.* T_1 va T_2 haroratlar chegarasida bug'ning o'rtacha tarkibi N_3 bo'lsin. N_3 tarkibli bug' sovitilib, suyuqlantirilgandan keyin T_3 va T_4 chegarasida qayta bug'latiladi, natijada N_4 tarkibli bug' hosil bo'ladi. Bu bug' suyuqlikka aylantirilib, yana T_4 va T_5 atrofida qaynatilganda, N_3 tarkibli bug' hosil bo'ladi. Bu bug'ni sovitib suyuqlikka aylantirib bug'latish qaytariladi va bunday bosqichli haydash toza komponentlar olinguncha davom ettiriladi. *Grafikda ko'rsatilishicha, bir bosqichdan ikkinchi bosqichga o'tganda suyuqlikda A moddaning, bug'da esa (kondensatda) B moddaning nisbiy miqdori ko'payib borib, bora-bora komponentlar bir-biridan to'la ajraladi.* Sanoat miqyosida bu jarayon rektifikatsiya kolonkalarda avtomatlashtirilgan ravishda *bug'lanish-suyuqlanish jarayoni* uzluksiz tarzda olib boriladi.

II–III tip diagrammalar hosil qiluvchi sistemalar azeotrop aralashmalarni haydash

6.10-rasmda bug' egrisida minimum nuqta hosil qiladigan sistemalarning haydalishi ko'rsatilgan. Agar dastlabki aralashmaning tarkibi ekstremum nuqtaning chap tomoniga to'g'ri kelsa *(N_1)*, bosqichli haydash jarayonida aralashma *A* komponent va azeotrop aralashma *(C)*ga ajraladi. *Agar aralashma tarkibi ekstremum nuqtaning o'ng tomonida bo'lsa (N_3), B* komponent va azeotrop *(C)*ga ajraladi. Bosqichli haydash jarayonida bora-bora kondensat azeotrop aralashma tarkibiga tenglashadi. Muvozanatda turgan suyuqlik va bug' fazalar bir xil tarkibga ega bo'lganidan, azeotrop aralashma qaynaganda kondensat suyuqlik bilan bir xil tarkibga ega bo'ladi, *ya'ni qaynash jarayonida azeotrop aralashma tarkibi o'zgarmaydi.*

Demak, eritmaning bug‘ bosimi o‘zgarmaydi, shunga ko‘ra qaynash turg‘un haroratda boradi. Shuning uchun azeotrop aralashmalar turg‘un haroratda qaynaydigan suyuqliklar *(aralashmalar)* deb ham ataladi.



6.10-rasm. **Azeotrop aralashma hosil qiladigan sistemalarni bosqichli haydash**

Azeotrop aralashma hosil qiluvchi sistemalarni haydash usuli bilan toza komponentlarga ajratib bo‘lmaydi. Masalan: *vino spirtining suvdagi eritmasini haydash natijasida 4,43 % suv va 96,57 % spirtdan iborat azeotrop aralashma hosil bo‘ladi.*

Azeotrop aralashmalarni ularning tarkibiy qismiga, asosan kimyoviy usul bilan yoki kimyoviy haydash usulini birgalikda qo‘llab ajratish mumkin. Shu usul bilan suv-spirt azeotrop aralashmasidan toza *(absolyut)* spirtni ajratib olinadi.

Amalda bir-birida erimaydigan suyuqliklar aralashmalarining bug‘ bosimi va ularni haydash

Bu xil aralashmalarda ayrim komponentlarning eritmadagi parsial bug‘ bosimi aralashma tarkibiga bog‘liq bo‘lmasdan, toza komponentlarning bug‘ bosimiga teng bo‘ladi, shunga ko‘ra eritmaning umumiy bosimi P.

$$P = P_A^0 + P_B^0 \qquad \text{(VI.21)}$$

bunda: P_A^0, P_B^0 toza A va B komponentlarning bug‘ bosimi. Demak, eritmaning umumiy bug‘ bosimi har qaysi komponentning bug‘ bo-

simidan katta bo'ladi: $P_A<P>P_B$. Shunga ko'ra eritma komponentlarga nisbatan pastroq haroratda qaynaydi. *Masalan*, suv bilan benzol aralashmasi 335*K* (62 °*C* da) qaynaydi, suv 373,2*K* (100 °*C*)da, benzol 355*K* (82 °*C*)da qaynaydi. Ba'zi organik birikmalar beqaror bo'lib, qaynash haroratiga yaqinlashganda ajralib ketadi. Shunday moddalarni *ajratmasdan haydash uchun* ular suv bug'i bilan birgalikda haydaladi. Suv bug'i bu moddalar bilan ikki qavatli sistema hosil qiladi va natijada yuqorida bayon etilgan sabablarga ko'ra aralashma pastroq haroratda qaynaydi. Haydalgan kondensat tarkibini hisoblab topish mumkin. ***Dalton qonuniga*** muvofiq:

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{n_A}{n_B};\ n_A = \frac{g_A}{M_A};\ n_B = \frac{g_B}{M_B} \qquad \text{(VI.22)}$$

n_A, n_B – *A*, *B* moddalarning bug'dagi mollar soni;

M_A, M_B – ularning molekulyar massasi;

g_A, g_B – ularning og'irlik miqdori. *(VI.22)* tenglamadan, agar *B* suv bo'lsa,

$$\frac{g_{B_2O}}{g_A} = \frac{18 \cdot P_{H_2O}^0}{P_A} \qquad \text{(VI.23)}$$

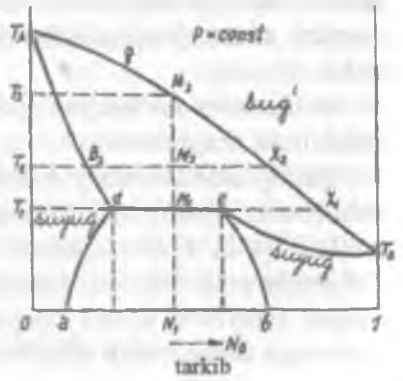
kelib chiqadi.

Bu tenglamaning chap tomoni bir og'irlik qism moddani haydash uchun zarur bo'lgan suv miqdorini ko'rsatadi va ***bug'ning sarflanish koeffitsiyenti***, deyiladi.

Hozirgi vaqtda moddalarni haydash past haroratda vakuum ostida olib boriladi.

Bir-birida chegarali aralashuvchi uchuvchan suyuqliklar sistemalarining holati «harorat – tarkib» ***(T–N)*** diagrammasi ko'rinishi 6.11-rasmda tasvirlangan (*P*=const).

a nuqta *B* moddaning *A* da, *b* nuqta *A* ning *B* da eruvchanligini ko'rsatadi.



6.11-rasm. **Bir-birida chekli aralashuvchi uchuvchan suyuqliklarning holat diagrammasi**

a, d, e, b sohasida ikki qatlam – *A+B* qatlami mavjud va *a, d, e, b* – chizig'i *qavatlanish egrisi*. T_A T_B – harorat toza *A*, *B* – moddalarning qaynash harorati, T_A*da-ba – suyuqlik egrisi*. T_A T_B*eba d – geterogen soha* bo'lib, suyuqlik va bug' fazalari mavjud.

N_1 tarkibli suyuqlik *(ikki qatlamdan iborat)* N_1M_3 chizig'i bo'yicha isitilsin. Aralashma T_1 haroratda qaynay boshlaydi *(M_1 nuqtada). b* nuqta suyuqlik, X_1 nuqta bug' fazaning tarkibini tasvirlaydi. M_2 nuqta *(T_2 haroratda)* sistema geterogen sohada bo'lib, suyuqlik va bug' fazadan iborat, B_2 suyuqlik, X_2 bug' tarkibini ko'rsatadi. M_3 da (T_3 da) suyuqlikning hammasi bug'ga aylanadi.

Qattiq va suyuq fazalar muvozanati

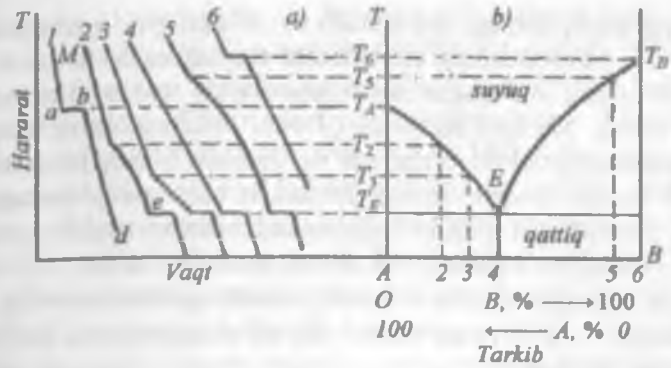
Eritmadagi komponentlarni o'zaro eruvchanligiga qarab, suyuq holda bir-birida eriydigan, qattiq holatda esa o'zaro erimaydigan sistemalar hosil qiladi va ularda bir nechta fazalar vujudga keladi. Sistema tarkibini (yoki boshqa parametrlarini – *harorat, bosim)* uning fizik xossalariga *(zichlik, yopishqoqlik, elektr o'tkazuvchanlik* va h.k.) bog'liqligi fizik-kimyoviy tahlil usuli bilan aniqlanadi. Olingan natijalar «***tarkib-xossalar***» diagrammasi ko'rinishida tasvirlanadi. Odatda, ordinata o'qiga sistema xossasini qiymatlari, abssissa o'qiga esa sistema tarkibi qo'yiladi.

Qattiq holatda eritma hosil qilmaydigan, suyuq holatda bir-birida aralashib, eritma ko'rinishiga o'tuvchi ikki komponentli sistemalar – izomorf bo'lmagan va izomorf bo'lgan «qattiq-suyuq» fazalarni vujudga keltiruvchi turlarga bo'linadi. Quyida biz mana shunday sistemalarning holat diagrammalarining tuzilishi bilan tanishib chiqamiz.

A. ***Izomorf bo'lmagan qattiq moddalar aralashmasi.*** Suyuqlanish holat diagrammasi.

Qattiq moddalarning suyuqlanishi yoki suyuqliklarning muzlashi (*kristallanishi*) natijasida qattiq va suyuq fazalar hosil bo'ladi.

Ikki qattiq *A*, *B* – moddalardan iborat sistemani *P*=const da qizdirilganda yoki ularning suyuq qotishmasi sovitilganda sodir bo'ladigan jarayonni ko'rib chiqaylik. Bu jarayonni tasvirlagan diagrammaga ***suyuqlanish diagrammasi***, deyiladi.



6.12-rasm. **Ikki komponentli sistemalarning suyuqlanish holat diagrammasi *(termik tahlil)***

A va *B* moddalardan iborat ikki komponentli sistemalar **izomorf** *(bir shaklli)* bo'lmasin, demak, ular qattiq eritma hosil qilmaydi. Lekin suyuq holda cheksiz aralashib, kimyoviy birikma hosil qilishi yoki qilmasligi mumkin. Bunday sistemalarning holat diagrammasiga – *oddiy diagramma* deyiladi.

Kimyoviy birikma hosil qilmaydigan sistemani kuzatamiz va suyuqlanish diagrammasining olinishini ko'rib chiqamiz. *6.12- a rasmda* toza *A* va *B* ning va ularning turli nisbatda olingan suyuq qotishmalarining sovishi tasvirlangan. 1–6-egri chiziqlar toza *A* va *B* moddalarga mansub, qolganlari turli nisbatda olingan suyuq qotishmalarga mansub. 1-chiziq *A* moddaning suyuqlanmasini sovish jarayonini tasvirlagan. *M* nuqtada suyuqlanma T_1 dan T_A gacha sovitilgan; *a* nuqtada qotish *(kristallanish)* boshlanadi va bu jarayon izotermik bo'lganligidan hamma suyuqlanma qotgunicha harorat o'zgarmaydi.

Qotish vaqtida kristallanish issiqligi chiqishi sababli harorat o'zgarmay qoladi *(bu diagrammada gorizontal chiziqqa to'g'ri keladi)*. Fazalar qoidasi nuqtayi nazaridan qaraganda ham toza metall kristallanayotganda harorat o'zgarmay qolishi kerak, chunki bu vaqtda shu nuqtada bir komponent va ikki faza bo'lganida sistemaning erkinlik darajasi *(bosim o'zgarmas bo'lganligi uchun)* nolga teng:

$$\Phi=2 \text{ va } f=1-2+1=0.$$

So'ng qattiq holdagi *A* (kristall) va *bd* chizig'i *d* gacha soviydi Demak, $T_A - A$ moddaning kristallanish (suyuqlanish) harorati *A* va *B* moddalarning aralashgan suyuqlanmalarida qotish biroz murakkabroq boradi. Ma'lum haroratda (*A* yoki *B*) kristallanish natijasida suyuqlanmaning tarkibi o'zgaradi va natijada qotish harorati ham o'zgarib boradi (3-egri chiziq). *M* dan *a* nuqtagacha suyuqlanma soviydi, *a* nuqtada *A* ning kristalli suyuqlanmadan ajralib, kristallga tushadi va jarayon *B* nuqtagacha davom etadi va hokazo.

Mana shunday tajriba o'tkazib, ***sovish egrilari asosida*** holat diagrammasi *6.12- b rasm* olinadi. Bu xil diagrammaga ham oddiy diagramma deyiladi.

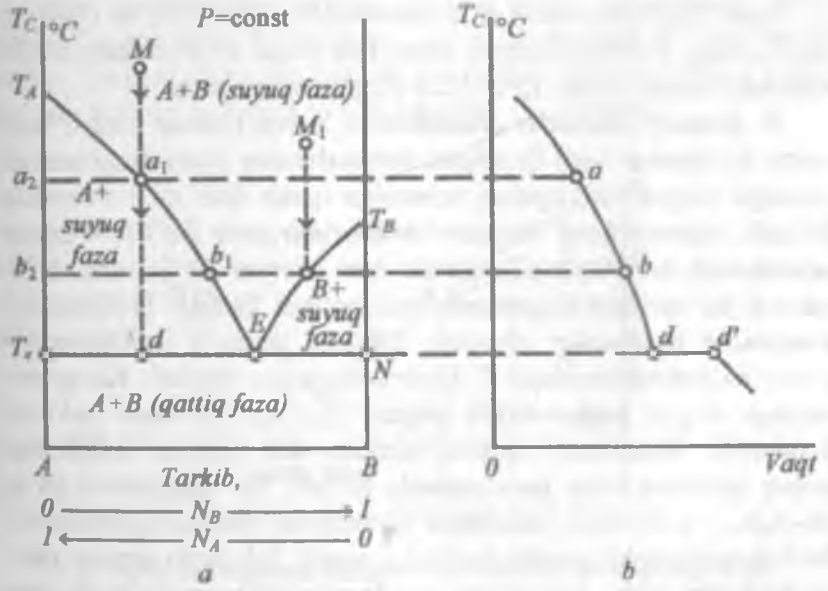
T_A, T_B – nuqtalar *A* va *B* ni kristallanish (*suyuqlanish*) harorati T_AE – egri chiziq tarkib o'zgarishi bilan suyuq aralashmadan *A* moddaning kristallga tushish harorati o'zgarishini ko'rsatadi, bu chiziq bo'ylab suyuq qotishma *A* kristallari bilan muvozanatda turadi, ya'ni ma'lum haroratda *A* ning qotishmadagi eruvchanligini ko'rsatadi. T_BE chizig'i ana shu holni *B* moddaga nisbatan ko'rsatadi. $T_A E\ T_B$ – suyuqlik chizig'i yoki ***likvidus chizig'i,*** deyiladi (likvidus – suyuqlik demakdir). Likvidus chizig'idan yuqorida bitta faza – *suyuq qotishma mavjud. E* nuqta ***evtektik nuqta*** deyiladi. Tarkib o'qiga to'g'ri kelgan tarkib, ya'ni *C* – nuqta evtektik tarkib, ordinata o'qida evtektikaga to'g'ri kelgan harorat T_E *evtektik harorat* deyiladi.

Qotishmaning harorati pasaytirilganda qotish *(kristallanish)* jarayonini kuzataylik *(6.13-rasm).*

Diagrammada sistemaning harorat va tarkibini ko'rsatgan *M* nuqta ***figurativ nuqta*** deyiladi. Sistemaning *M* figurativ nuqtasida turgan bo'lsin. *M* nuqtada birgina suyuq faza mavjud. $F+\Phi=K+2$; $F+\Phi=3$; $\Phi=1$, $F=2$ tenglamaga muvofiq erkinlik darajalari soni $F=2$. Demak, bu sohada ma'lum chegarada mustaqil ravishda ikki parametr o'zgartirilganda fazalar soni o'zgarmay qoladi. Harorat *a* gacha pasaytirilganda *A* moddaning kristallari tushadi, ya'ni yangi bitta faza hosil bo'ladi. Natijada suyuq qotishmada *A* ning miqdori kamayib, *B* ning nisbiy miqdori ortadi.

Shunga ko'ra, *A* ning yangi ulushlari pastroq haroratda kristallga tushadi *A* ning kristallanishi ***a, b, E*** chizig'i bo'yicha boradi; harorat pasaytirilganda, tarkib bu o'zgarishga monand ravishda boradi.

Bu jarayon E nuqtagacha *(T_e haroratgacha)* davom etadi. Agar figurativ nuqta E_C dan o'ng tomonda bo'lsa *(M_1 nuqta)*, bunda suyuq faza sovutilgan sari B kristallga tushadi. E nuqtada uch faza ***suyuqlik, A kristallari; B kristallari*** muvozanatda turadi. Shunday qilib, bu nuqtada erkinlik darajalar soni F=0 bo'ladi. Agar bu nuqtada biror parametr o'zgartirilsa, fazalar soni ham o'zgaradi. Agar harorat T_e *dan biroz pastga tushirilsa*, qolgan hamma suyuqlik, ya'ni A va B kristallga tushadi. Shunga ko'ra T_eEN chizig'i ***solidus*** *(qattiqlik)* chizig'i deyiladi. T_e dan yuqorida tushgan A va B kristallarga **izomorf**, T_e dan pastga tushgan kristallarga evtektik aralashma *(kristallar)* deyiladi. *Izomorf kristallar yirik, evtektik kristallar esa juda mayda bo'ladi. Shunday qilib, evtektik nuqta sistemaning eng pastki kristallanish (qotish) haroratidir.*



6.13-rasm. **Izomorf bo'lmagan sistemalarning holat diagrammasi**

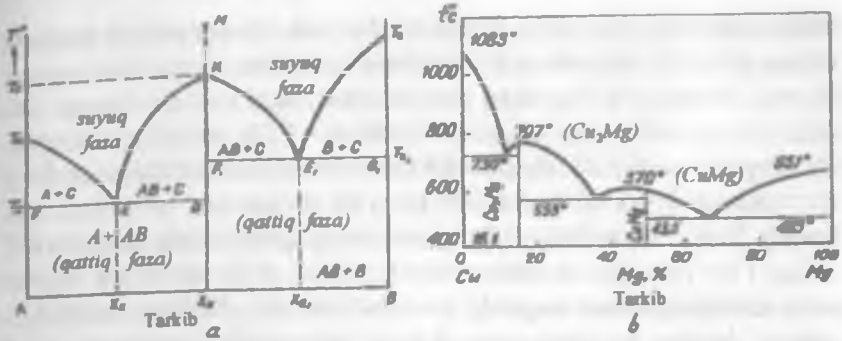
Yuqorida bayon etilganlarga muvofiq T_AET_B chizig'idan yuqorida faqat suyuq qotishmalar, T_eEN chizig'idan pastda faqat kristallar mavjud: T_AET_E sohasida A kristali bilan suyuq qotishma, T_BEN sohasida B kristalli bilan suyuq qotishma mavjud. T_AET_e va

shuningdek, T_BEN_1 sohalarning turli joylarida *(figurativ nuqtada)* suyuqlik miqdorining qattiq moddalar miqdoriga nisbati va suyuq qotishmalar tarkibi turlicha bo'ladi. *Masalan, d* va *a* chizig'iga joylashgan figurativ nuqtalar bo'ylab yuqoriga o'tilgan sari *(harorat ko'tarilganda)* suyuq faza ko'payib, *A* kristallari kamaya boradi. Ikki fazali (geterogen) bu sohalarda suyuq va qattiq fazalarning massasi orasidagi nisbat va suyuq qotishma tarkibi richag qoidasi asosida topiladi.

Sistemani tashkil qilgan fazalarning tarkibini ko'rsatgan figurativ nuqtalarga ***yondosh nuqtalar deyiladi*** *(b_1* va *b_2 nuqtalar)*, qator yondosh nuqtalarni birlashtirgan chiziqqa *(T_AE* va *T_AT_2) yondosh chiziqlar deyiladi. Yondosh nuqtalarni birlashtirgan chiziqqa (b_1, b_0, b_2) **noda yoki konnoda chiziqlari*** deyiladi.

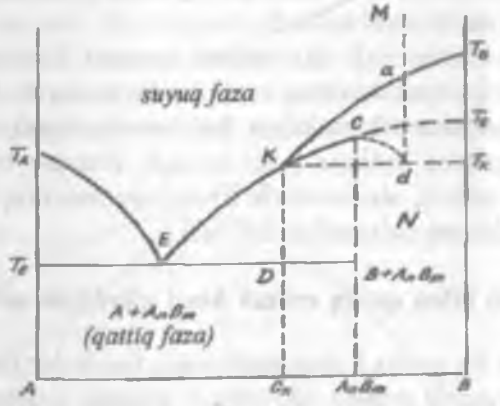
Agar H_2O (suv, muz) *KCl* sistemasida T_E=262,3*K* va C_E=19,8 % *KCl* teng. Evtetika nuqtada uchta faza (muz, *KCl* kristalli, *KCl* – eritmasi) mavjud ekan. T_e=263,2*K* o'zgarmasdan turadi.

B. ***Izomorf moddalar aralashmasi.*** Suyuq holatda o'zaro kimyoviy birikmalar hosil qiladigan sistemalarning holat diagrammasi vujudga kelgan birikmaning xossasiga qarab ikki xil ko'rinishda bo'ladi. *Agarda hosil bo'lgan birikma barqaror bo'lib, o'zining suyuqlanish haroratidan yuqorida ham mavjud bo'la olsa, 6.14-rasmda* ko'rsatilgan diagramma hosil bo'ladi. Bunday birikmalarga ***kongruent birikmalar*** *deyiladi. Likvidus chizig'i maksimumdan o'tadi va maksimum nuqta K kongruent nuqta, deyiladi.* Kongruent nuqtaga to'g'ri kelgan tarkib nuqtasi *(X_k) A_nB_m birikma* tarkibini belgilaydi. Kongruent nuqtada birikma shu birikma tarkibidagi suyuq qotishma bilan muvozanatda bo'ladi. Bu diagramma go'yo *($A–A_nB_m$)* va *($B–A_nB_m$)* moddalar sistemasini oddiy diagrammasini bir-biriga jipslashtirgandek bo'lib ko'rinadi. Sohalarda qanday fazalar bo'lishini oddiy diagramma asosida aniqlash mumkin bo'lib, ular rasmda ko'rsatilgan. *Agar komponentlar bir necha tarkibli birikma hosil qilsa, kongruent nuqtalar soni birikmalar soniga teng bo'ladi. 6.14- b rasmda Cu–Mg* sistemasining holat diagrammasi keltirilgan. 1070 *K* (797 °*C*)da birinchi 843 *K* (570 °*C*)da birinchi maksimum *(Cu–Mg)* maksimum *(Cu_2–Mg)*lar hosil bo'ladi.



6.14-rasm. **Kongruent birikma hosil qiluvchi sistema diagrammasi:** a – A–B sistema, b – mis-magniy sistemasi

Agar hosil bo'lgan birikma beqaror bo'lib, suyuqlanish haroratiga T_c yetmasdan ajralib ketsa, ya'ni inkongruent birikma hosil bo'lsa, likvidus chizig'ida burilish yuz beradi. Burilish nuqta K hosil bo'lgan birikma tarkibiga to'g'ri kelmaydi *(6.15-rasm)*.



6.15-rasm. **Inkongruent birikma hosil qiluvchi sistemaning holat diagrammasi**

Birikma suyuqlanish harorati T_s ga bormasdan T_q – nuqtada ajralib ketadi. Agar harorat T_q dan ozgina ko'tarilsa, birikma B va suyuqlanmaga ajraladi (2-faza hosil bo'ladi) K nuqta suyuqlanmaning tarkibini ko'rsatadi. Agar figurativ nuqta (M)dagi suyuq qotishma sovitila boshlansa, a nuqtada B ning kristallari ajralib chiqa

boshlaydi va bu jarayon T_1K chizig'i bo'ylab davom etib, K nuqtada to'xtaydi va bu nuqtada A_nB_m birikma kristallari ajralib, bu jarayon A yoki B tamom bo'lguncha davom etadi. Ana shu K nuqtada uch faza suyuq aralashma, B ning kristallari, A_nB_m kristallari mavjud. *Bu nuqtada uch faza mavjudligidan erkinlik darajalari soni* $F=0$ dir; shunga ko'ra K nuqtadagi jarayon o'zgarmas temperaturada boradi. Yanada sovitilsa, A_nB_m birikmaning qattiq holda ajralishi KE chizig'i bo'ylab davom etib, evtektik nuqta - E *da* to'xtaydi. T_q *haroratda* ***inkongruent nuqtada*** *(pastda bitta faza birikma)* kristallga tushadi, boshqa bir qattiq faza B kristallari eriydi. *Evtektik nuqta* E da bir vaqtda ikki qattiq faza A va A_nB_m cho'kmaga tushadi, d nuqtada hamma B modda erib bo'ladi. Shunday qilib, D va N sohalar qattiq moddalardan iborat. *Inkongruent nuqtada* birikma boshqa tarkibli suyuq qotishma bilan muvozanatda turadi. *Masalan*, oltin va surmadan iborat $(Au+Sb)$ sistemalar ana shunday diagramma hosil qiladi. bu sistemada hosil bo'ladigan birikma $AuSb_2$ –733K (460 °C)da qayta parchalanadi. $ZnCl_2+H_2O$ sistemasida bir necha qarorsiz birikmalar hosil bo'ladi.

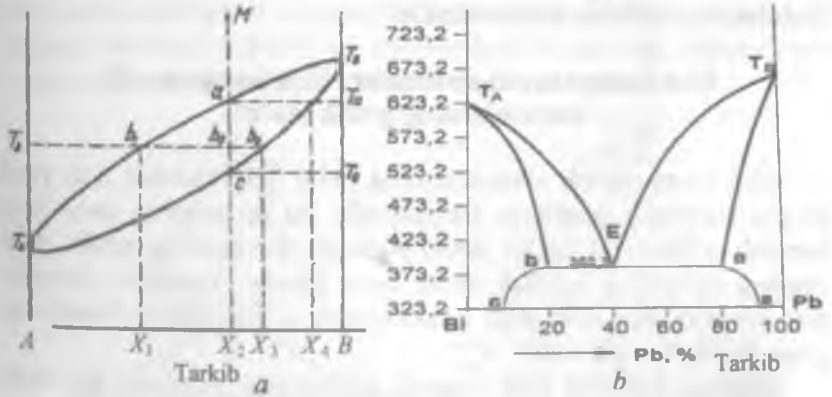
Likvidus chizig'idagi maksimum nuqtada doimo stexiometrik tarkibga ega bo'lgan birikma hosil bo'lavermaydi. Ba'zan kichik chegarada stexiometrik tarkibga bo'ysunmaydigan, o'zgaruvchan tarkibli bir qancha birikma hosil bo'ladi. Bunday birikmalar ***bertollidlar*** deb ataladi, stexiometrik formulaga muvofiq keladigan tarkibli birikmalar esa daltonidlar deyiladi.

Bir-biri bilan qattiq eritma hosil qiladigan sistemalar

Ikki yoki bir necha komponentlardan iborat bir jinsli fazali qattiq sistemaga ***qattiq eritma***, deb ataladi. Bunday sistemalarda kristall panjara bir necha komponentlar zarrachalaridan *(molekula, atom, ionlardan)* tashkil topgan bo'ladi. Qattiq eritmalar ikki xil bo'lib, ularning biri singish jarayonini borishi bilan hosil bo'lsa, ikkinchisi almashinish jarayoni orqali paydo bo'ladi. Singish bilan hosil bo'lgan qattiq eritmalarda bir komponentning zarrachalari ikkinchi komponent kristall panjara bo'g'inlari orasiga kirishib *(singib)* ketadi. *Masalan*, bor, uglerod, vodorod, azot singari metallmaslar metallarda eriganda ana shu hodisa yuz beradi.

Almashinish bilan hosil bo'ladigan qattiq eritmalarda esa bir komponentning zarrachalari boshqa komponentning kristall panjarasi bo'g'inlaridagi zarrachalar o'rnini egallaydi. Bu hodisa *izomorf kristallarda* uchraydi. Qattiq eritmalar quyidagi kimyoviy birikmalardan, *masalan*, $K_2SO_4+Pb_2SO_4$, $KMnO_4+KClO_4$ lardan hamda oddiy moddalar *Cu+Au*, *Ag+Au*, *Ag+Pt* dan hosil bo'lishi mumkin. Qattiq eritmalarda ham xuddi suyuq eritmalardagi kabi *komponentlar bir-birida chekli va cheksiz erishi mumkin.*

Qattiq holda bir-birida cheksiz eriydigan komponentlardan tashkil topgan sistemalar holat diagrammasi *6.16- a rasmda* tasvirlangan. T_AT_B nuqtalar A va B moddalarning suyuqlanish *(qotish)* harorati, $T_AK_dT_B$ – ***likvidus***, T_EE_D – ***solidus*** chiziqlaridir. Likvidusdan yuqorida faqat suyuq faza, solidusdan pastda faqat qattiq faza va bularning orasida *geterogen sistema* – ikki faza suyuq eritma va qattiq eritma fazalari mavjud. Agar figurativ nuqta (M) dagi suyuq faza T_a dan biroz pastgacha sovitilib borilsa, ***a*** nuqtada qattiq eritma ajrala boshlaydi. Demak, ***a*** nuqtada suyuq va qattiq fazalar o'zaro muvozanatda bo'ladi. Bu nuqtada suyuq faza tarkibi X_2 va qattiq eritmaning tarkibi X_1 ga teng bo'ladi. T_A–T_S haroratlar chegarasida erkinlik darajalari soni 1 ga teng bo'lganligidan, bu chegaraning har qaysi haroratida ikkita faza o'zaro muvozanatda turadi.



6.16-rasm. **Qattiq eritma hosil qiluvchi sistemalarning holat diagrammasi**: *a* – bir-birida cheksiz eriydigan qattiq eritma hosil qiluvchi sistemalar; *b* – bir-birida chekli eruvchi qattiq eritma hosil qiluvchi sistemalar (*Bi–Pb* sistema).

X_2 tarkibli suyuq eritma T_3 haroratgacha qizdirilganda, *figurativ nuqta* b_0 da ikki faza – *suyuq* va *qattiq eritma* fazalari hosil bo'ladi. Bu fazalarning tarkibini aniqlash uchun b_0 nuqtadan *likvidus* va *solidus* chiziqlari kesishguncha, tarkib o'qiga parallel chiziq o'tkazish kerak. So'ng kesishgan nuqtalar b_1, b_2 lardan tarkib o'qiga tik chiziqlar tushirilsa, fazalar tarkibi aniqlanadi, X_4 suyuq va X_5 qattiq eritmaning tarkibini ifodalaydi. Fazalar miqdori va fazalar tarkibini esa *richag qoidasidan* foydalanib, aniqlash mumkin. *Ag+Au*, *Cu+Pb* sistemalar ana shunday holat diagrammalarni hosil qiladi.

Chekli eriydigan komponentlardan iborat qattiq eritmaning holat diagrammasi uchun *Bi+Pb* sistemani misol keltirish mumkin. *6.16- b rasmda cb* – qo'rg'oshinning vismutda eruvchanligi harorat o'zgarishi bilan qanday o'zgarishini, *aB* – vismutning qo'rg'oshinda eruvchanligi harorat bilan qanday o'zgarishini tasvirlaydi. cbT_A vismutning qattiq eritmalari sohasida, aBT_B qo'rg'oshinning qattiq eritmalari sohasini ko'rsatadi. *cbEba* va qattiq holatdagi *Bi+Pb* evtektik aralashma sohasi, T_AET_B ***likvidus chizig'i***, T_AE hamda T_BE – chiziqlarida suyuq eritma qattiq eritma bilan muvozanatda turadi va qattiq eritma kristallanishining tarkib bilan o'zgarishini ifodalaydi. T_AE_b, T_BE_B geterogen sohalar bo'lib, suyuq va qattiq eritmadan iborat. Harorat o'zgarishi bilan qotish jarayoni borishini yuqoridagi mulohaza asosida aniqlash mumkin.

Uch komponentli sistemalar. Uch komponentli sistemalarning grafik tasviri

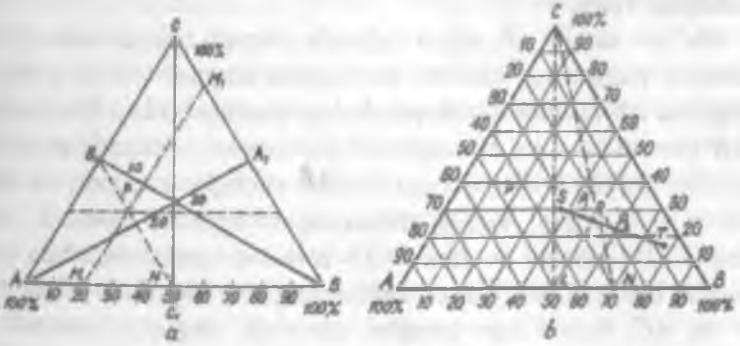
Uch komponentli sistemalarning holat diagrammasi uch yoqli to'g'ri burchakli prizmada tasvirlanadi. Bu prizmaning asosi teng tomonli uchburchak bo'lib, uning yuzasida sistemaning tarkibi, prizmaning balandligi bo'ylab uning biror xossasi, *masalan*, suyuqlanish harorati qo'yiladi *(ikki o'zgaruvchan T°, P lardan bittasi turg'un, deb qabul qilinadi)*.

Sistema tarkibini teng tomonli uchburchak yuzasida tasvirlash geometriyaning quyidagi qoidasiga asoslangan: «Teng tomonli uchburchakning istalgan nuqtasidan uch tomonga tushirilgan tik chiziqlar yig'indisi uchburchak balandligiga teng». Agar balandlik 100 %, deb qabul qilinsa, tik chiziqlarning yig'indisi ham 100 %ga teng

bo'ladi. Tarkibni tasvirlashda ikki xil usul ***(Gibbs va Rozebum usullari)*** qo'llaniladi. Lekin bu ikki usul bir xil natija beradi.

Uchburchak uchlarida komponent 100 % *(yoki mol jism qo'llanganda bir deb)* qabul qilinadi. *6.17- a rasmda* ko'rsatilgan *A* nuqtada *A* modda 100 %, *C* nuqtada *C* modda 100 %, *B* nuqtada *B* moddadan 100 % bordir. Uchburchak uchala tomonlariga qo'yilgan *figurativ nuqtalar* ikki komponentli sistema tarkibini ko'rsatadi. *Masalan*, *AC* chizig'iga joylashgan figurativ nuqtalar *A–C* komponentlardan iborat sistemaning tarkibini ko'rsatadi. Uchburchakning ichidagi nuqtalar esa uch komponentli sistema tarkibini ko'rsatadi. Demak, *A* nuqtada (*CB – chizig'ida)* *A* modda, B_1 nuqtada *B* modda, C_1 nuqtada *C* modda nolga teng. *A* moddaning miqdori uning qarshisidagi tomondan boshlab hisoblanadi. Xuddi shunday *B*, *C* moddalarning miqdori ham shu xilda o'zgaradi. *Masalan*, C_1B_1 chizig'ining hamma nuqtalarida *A* 50 %, MM_1 chizig'ida *B* ning miqdori 20 %ga teng va hokazo.

Uchburchakning biror uchidan uning qarshisiga tushirilgan chiziq bo'ylab joylashgan figurativ nuqtalarda ikki komponentning nisbiy miqdori bir xil, uchinchi komponentning nisbiy miqdori esa har xil bo'ladi. *Masalan*, *6.17- b rasmda* *CN* chizig'ida *C* nuqtada *C* ning miqdori 100% va *N* nuqtalarda nolga teng, *CN* va C_1 bo'ylab *A B* nisbati bir xil, *C* miqdori har xil bo'ladi. *Masalan*, rasmda *CN* chizig'i bo'ylab *A B*=3:7 va *CB* bo'ylab 1:1 ga teng, lekin *C* ning miqdori har xil va hokazo.



6.17-rasm. **Uch komponentli sistemalarning (a, b) holat diagrammasini tasvirlash**

Agar teng tomonli uchburchakning uchala balandligini 100 bo'lakka bo'lib, bu nuqtalardan uchburchak tomonlariga parallel chiziqlar o'tkazilsa, uchburchakning yuzasi o'lchov katakchalariga bo'linib qoladi. Bu qatorlar soni hisoblanib, tik chiziqlarning uzunligi topiladi.

Gibbs usuli. Faraz qilamiz, sistema tarkibida A – 50%, B – 20% va C– 30 % bo'lsin. Bu tarkibni ko'rsatuvchi figurativ nuqta quyidagicha topiladi. AA chizig'ida 50 % A ko'rsatgan nuqtadan CB chizig'iga parallel chiziq o'tkaziladi, bu chiziq bo'ylab A – 50 % bo'ladi. BB chizig'idan B – 20 %ni ko'rsatgan nuqtadan AC chizig'iga parallel chiziq o'tkazamiz, bu chiziq bo'ylab B – 20 % bo'ladi. CC chizig'ida C ko'rsatgan nuqtadan AB chizig'iga parallel chiziq o'tkazamiz, bu chiziq bo'ylab C – 30 % bo'ladi. Bu parallel chiziqlar bir nuqta P da uchrashadi. *Demak, P yuqoridagi tarkibni ko'rsatgan figurativ nuqtadir.* Agar P nuqta berilgan bo'lib, bu nuqta qanday tarkibni ko'rsatishini bilish kerak bo'lsa, yuqoridagi ishlarning aksi qilinadi. Bu nuqtadan uchburchak balandliklariga tik chiziq tushiriladi va bu tik chiziqlarning balandliklar bilan uchrashgan nuqtasi komponentlarning foizli miqdorini ko'rsatadi.

Rozebum usuli teng tomonli uchburchakning quyidagi xossasiga asoslangan: **teng tomonli uchburchak ichidagi har qanday nuqtadan uchburchak tomonlariga o'tkazilgan parallel chiziqlar uzunliklarining yig'indisi uchburchak biror tomonining uzunligiga teng.**

Ma'lum tarkibi aks etgan figurativ nuqtani topish kerak bo'lsin. *Masalan,* yuqoridagi tarkibni ko'rsatgan nuqtani topish uchun quyidagicha ish tutiladi: uchburchakning qanday bo'lsin bir tomonida – AB tomonida A va B miqdorini ko'rsatgan nuqtalaridan uchburchakning qolgan ikki tomoniga parallel chiziqlar tortiladi, *bu chiziqlarning uchrashgan nuqtasi izlanayotgan figurativ nuqtani beradi.* Masalan, P figurativ nuqtani (*6.18- a rasm*) qanday tarkibga to'g'ri kelishini bilish uchun yuqoridagi ishning aksi bajariladi. P nuqtadan CB va AC tomonlarga parallel ravishda chiziqlar tortiladi. AB tomonidan ko'rinib turibdiki, M nuqtada B – 20 %, C – nuqtada A – 50 %. Demak, C – 30 %dir.

Agar P (*6.18- b rasm*) figurativ nuqta bilan xarakterlangan sistema C va T tarkibli ikki fazada ajralsa, birlashtiruvchi to'g'ri chiziqlar qoidasiga muvofiq bu uchala fazaning figurativ nuqtalari bir to'g'ri chiziqda yotadi. Bu sistemalarga ham richag qoidasini qo'llash mumkin

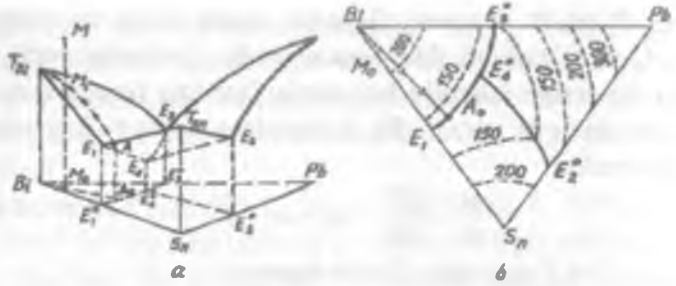
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\overline{RT}}{\overline{RS}}; \quad m_0 = m_1 + m_2 \qquad \text{(VI.24)}$$

t_1, t_2 – C va T nuqtadagi fazalar massasi.

C, T – nuqtalar fazalar konsentratsiyasini ko'rsatadi. RS, RT lar 1- va 2-fazalar yelkasi. M_0 – sistemaning dastlabki (R – nuqtadagi) massasi.

Hajmiy diagramma

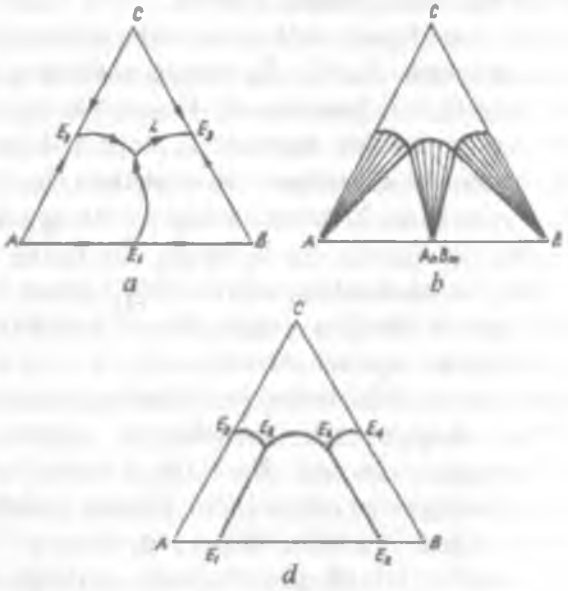
Tarkibning o'zgarishi bilan xossaning o'zgarishi prizmaning balandligi bo'ylab ko'rsatiladi. *Bir-biri bilan kimyoviy birikma hosil qilmaydigan*, masalan, ***Bi–Sn–Pb*** sistemasini ko'rib chiqaylik. Prizma yuzalarida ikki komponentli sistema, uning ichida uch komponentli sistema tasvirlanadi. *6.18- a rasmda* shu sistemaning oddiy diagrammasi keltirilgan. T_{Bi}–T_{Sn}–T_{Pb} komponentlarning suyuqlanish haroratlari E_1, E_2, E_3 ikki komponentli, E_4 – uch komponentli sistemalar uchun mansub *evtektik nuqtalar*. E_1 nuqta «***Bi–Sn***», E_2 nuqta «***Sn–Pb***», E_3 nuqta «***Bi–Pb***» sistemalar evtektikasi. E_1, E_2, E_3 evtektikalar prizma yuzalarida, E_4 prizma ichiga joylashgan. Prizma ichidagi T_{Bi}, E_3, E_4, E_1, T_{Pb}, E_2, E_4, E_3 va T_{Sn}, E_1, E_4, E_2 lar likvidus yuzalari bo'ylab, bu yuzalardan yuqorida bitta – *suyuq faza mavjud*. Bu yuzalardan pastda ikki faza – *suyuq faza va tegishli metallardan bittasining kristallari mavjud*. Masalan, T_{Bi}, E, E_4, E_1 yuzasida pastda – suyuq faza va *Bi* kristallari bor. Odatda, prizmaning bo'yini kesib, fazoviy diagrammalar proyeksiyasi prizma asosidagi uchburchak yuzasiga tushiriladi. Bu *6.18- a rasmda* punktir chiziqlar bilan ko'rsatilgan va proyeksiyasi olingan 8 nuqtalar tagiga «0» ishorasi qo'yilgan. Shu xilda olingan proyeksiya *6.18- b rasmda* ko'rsatilgan. Odatda, bu xil proyeksiyalar quyidagi ko'rinishda bo'ladi.



a *b*

6.18-rasm. **Bir-biri bilan kimyoviy birikma hosil qilmaydigan *Bi–Sn–Pb* sistemasining oddiy diagrammasi**
a – fazoviy diagramma; *b* – turli haroratda hosil bo'luvchi birikmalarning prizma proyeksiyasi

6.18- a rasmdagi E_1, E_2, E_3 nuqtalar – ikki komponentli sistemalar uchun va E_4 uch komponentli sistema uchun mansub evtektik nuqtalar. O'qlar bilan haroratning pasayishi ko'rsatilgan. Agar haroratlarning qiymati va sekin yoki keskin o'zgarishini ko'rsatish kerak bo'lsa, buni punktir chiziqlar bilan ko'rsatiladi *(6.18- b rasm).*



6.19-rasm. **Uch komponentli sistemalarning holat diagrammalari**

Proeksiyada komponentlar o'rtasida sodir bo'ladigan o'zgarishlarni ham tasvirlash mumkin. *Masalan, 6.19- b rasmda* oddiy diagramma *(komponentlar bir-biri bilan kimyoviy reaksiya hosil qilmagan holati)* tasvirlangan.

6.19- d rasmda A–B lar birikma hosil qilgandagi holat diagrammasining proyeksiyasi berilgan

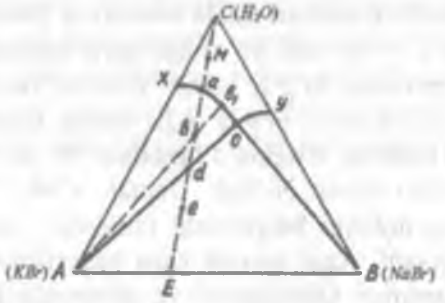
Uch komponentli sistema sovitilganda uning qotishini kuzatay lik (*6.19- a rasm)* Likvidus chizig'ining yuqorisida bir fazada suyuq qotishmalar bor. *M* figurativ nuqtadagi suyuqlik sovitib borilsa, M_1 nuqtada ***Bi*** kristallari tusha boshlaydi Sovitish yanada davom ettirilsa, qotish jarayoni M_1A yuza bo'ylab boradi, uning proyeksiyasi $M_0 A_0$ bo'ladi Demak, suyuq fazada ***Sn:Pb*** o'zgarmasdan qoladi, faqat ***Bi*** miqdori o'zgaradi (*kamayadi*) *A* nuqtada *Bi* bilan bir qatorda *Sn* kristallari ajrala boshlaydi Demak, fazalar soni 3 ga teng bo'lib C=1 bo'ladi, ya'ni har qaysi haroratga ma'lum tarkibdagi suyuq qotishma to'g'ri keladi Harorat yanada pasaytirilsa, jarayon «*a*»da AE_4 tomon, «*b*»da A_0E_4 tomon boradi. $E_4E°$ da *Pb* kristallari ajrala boshlab, sistema **4 fazadan:** *Bi, Sn, Pb* kristallari va *suyuq qotishmadan iborat bo'ladi* Demak, C=**0**; 4 faza mavjudligida sistemaning holatini belgilovchi faktorlar – harorat va tarkib o'zgarmasdan qoladi. Agar harorat yana pasaytirilsa, qolgan suyuq qotishmaning hammasi kristallanadi va sistemada 3 ta faza mavjud bo'ladi, demak, C=1. Shunga ko'ra, harorat yanada pasayadi, qolgan suyuqlanma MAE_4 ($M_0E_4^0$) yo'li bilan kristallanadi – E_4 E_4^0.

Tuzlarning eruvchanlik diagrammasi

Agar ikki tuzning (*NaCl* va *KBr*) suvdagi eritmasi berilgan bo'lsa, ular $NaCl + KBr \Leftrightarrow NaBr + KCl$ reaksiya tenglamasi bilan ifodalanadigan qaytar reaksiya turkumiga kiradi va K=4 ligicha qoladi. Agar tuzlar umumiy ionga ega bo'lsa, ***sistema uch komponentli*** (K=3) bo'ladi. *Masalan*, $KBr+NaBr+H_2O$ sistemasi uchun K=3 dir. Endi biz shunday tuzlar aralashmasining eruvchanligini qarab chiqamiz.

A, B, ya'ni berilgan tuzlarning suvda eruvchanligini ifodalovchi holat diagrammalari (T=const *sharoitda*) *6.20-rasmda* keltirilgan

Faraz qilaylik, tuzlar suv bilan gidratlar, qo'shaloq tuzlar, kompleks birikmalar va qattiq eritmalar hosil qilmasin. Uchburchakning uchlarida moddalar 100 % toza X nuqta A ning suvdagi to'yingan eritmasi konsentratsiyasini, bu nuqta esa B ning to'yingan eritmadagi konsentratsiyasini ko'rsatadi. XC – egri chiziq eritmadagi B tuzning miqdori o'zgarishi bilan A ning eruvchanligi o'zgarishini ko'rsatadi. Xuddi shunday yc egrisi B ga nisbatan bo'lib, C nuqtada (***evtonik***) eritma A va B ga nisbatan to'yingan bo'ladi. Demak, xcy – ***likvidus chizig'i*** bo'lib, uning ustida tuzlarning to'yinmagan eritmasi bor. Xcy – sohasi ikki fazali – ikki tuzning eritmasi va A kristallaridan iborat. ACB ham ikki tuz eritmasi va B kristalli bilan muvozanatda bo'ladi. ACB sohasida uch faza bor. Ikkala tuzning to'yingan eritmasi A va B tuzlar kristallari bilan muvozanatda turadi



6.20-rasm. **Bir xil ionli *(kation yoki anion)* ikki tuzning suvda eruvchanligi diagrammasi**

Endi *to'yinmagan eritma bug'latilganda sodir bo'ladigan o'zgarishlarni kuzatamiz.* M figurativ nuqtasidagi to'yinmagan eritma bug'latilganda, sistemada suvning miqdori kamayadi, lekin tuzlarning miqdori, demak, $A:B$ nisbat o'zgarmaydi. Shunga ko'ra, bug'lanish jarayoni H_2O E chizig'i bo'ylab boradi, a nuqtada A ning to'yingan eritmasi olinadi, suv yana biroz bug'latilsa, A tuzning kristallari tusha boshlaydi. Nuqtadagi eritma tarkibini aniqlash uchun A burchagidan b nuqta orqali CX chizig'i bilan kesishguncha to'g'ri chiziq tortamiz: b_1 nuqta eritma tarkibni ko'rsatadi. Bug'lanish yana davom ettirilganda d nuqtada A bilan bir qatorda B kristallari ham tusha boshlaydi, demak d nuqtada eritma ikki tuzga nisbatan to'yingan bo'ladi. Bu nuqtada eritmaning tarkibi C nuqtadagi tarkib

kabi bo'ladi. *E* nuqtada sistema *C* tarkibli to'yingan eritma va *A*, *B* kristallaridan iborat bo'ladi. Suv juda bug'latilganda *E* nuqtada hamma tuz kristallga tushadi, ya'ni sistema ikki tuz kristallaridan iborat bo'ladi va ularning miqdor nisbati *AE* va *BE* bo'laklarining nisbatiga teng bo'ladi.

Bayon etilgan jarayonni ikki o'qli koordinatada ham tasvirlash mumkin *(6.20-rasm)*. 6.19- va 6.20-rasmlardagi harflar va chiziqlar bir ma'noni anglatadi. *ME* bug'lanish egrisi.

Bug'lanish jarayonida sistema *a* nuqtaga kelganda, sistema *A* ga nisbatan to'yingan va *B* ga nisbatan to'yinmagan eritmadan iborat bo'ladi. Bu yeritmaning 100 grammiga 40 *g A* va 20 *g B* to'g'ri keladi. Yanada sovitilganda *A* kristallanadi, masalan, *b* nuqtada eritma *A* ga to'yingan eritma va *A* kristallaridan iborat. Bu sistemaning 100 *g* suviga 60 *g A* va 30 *g B* to'g'ri keladi. *A* kristallar b_1 tarkibdagi tuyingan eritma bilan muvozanatda turadi va bu to'yingan eritmada 30 *g A* va 30 *g B* bor. Demak, 60 *g A* dan 30 grammi eritma holida va 30 grammi kristall holida, *d* nuqtada eritma ikkala tuzga nisbatan to'yingan bo'ladi. Bu nuqtada 100 *g* suvda 80 *g A* va 40 *g B* bor. 80 *g A* dan 25 grammi eritmada va 55 grammi kristall holida, *B* ning hammasi – 40 grammi eritmada bo'ladi. Bundan keyingi sovitishlarda ikkala tuzning kristallari tusha boshlaydi va eritmaning tarkibi o'zgarmaydi. *E* nuqtada 100 *g* suvga 100 *g A* va 50 *g B* tuz to'g'ri keladi. Demak, eritmada 100 *g* suvda 25 *g A* va 40 *g B* tuz bor, 75 *g A* va 10 *g B* kristall holida bo'ladi.

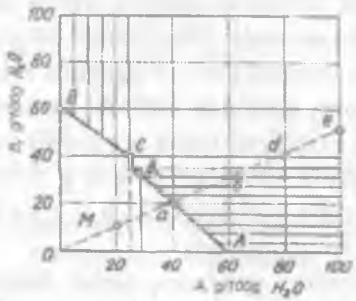
Agar tuzlar gidratlar, qo'shaloq tuzlar, kompleks birikmalar va qattiq eritma hosil qilsa, diagramma biroz murakkabroq ko'rinishda bo'ladi.

Ma'lum chegaragacha aralashadigan uch komponentli sistemalar

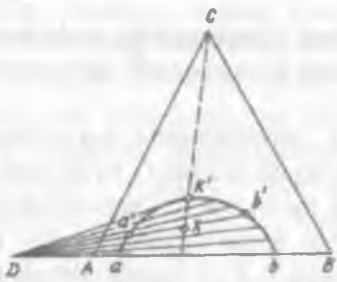
Sistema *A*, *B*, *C* moddalarning suyuqliklardan iborat bo'lsin (*6.21-rasm*). Faraz qilaylik *A* bilan *C* va *B* bilan *C* bir-birida cheksiz erisin. *A* bilan *B* esa bir-birida ma'lum miqdorda erisin. *A bilan B aralashtirilsa, ma'lum konsentratsiyada ikki qatlam hosil qiladi.* Agar ularga *C* qo'shilsa, u *A* va *B* qatlamlarida taqsimlanib, natijada *uch komponentli ikki yondosh qatlam hosil bo'ladi*. Unga *C* qo'-

shilishi natijasida A bilan B ning bir-birida eruvchanligi ortadi, ya'ni C komponent harorat kabi ta'sir etib, C miqdor ma'lum darajaga yetganda, A va B lar bir-birida cheksiz eriy boshlaydi. Bu hollarni xarakterlaydigan nuqta ***eruvchanlikning kritik nuqtasi***, deb ataladi.

A, b nuqtalari ma'lum T haroratlarida B ning A da va A ning B da eruvchanligi, a bilan b tashqarisida, gomogen sistema ichkarisida sistema ikki qatlamdan iborat, u geterogendir. A'_b, b'_b esa C ishtirokida B ning A da va A ning B da eruvchanligini ko'rsatadi, ya'ni sistema uch komponentli ikki qatlamdan iborat $Aa'k'bb$ **qatlamlanish egrisi bo'lib (*6.22-rasm*)**, uning tashqarisida sistema bir fazadan, ichkarisida ikki qatlamdan iborat, K' – *eruvchanlikning kritik harorati*, figurativ nuqta x da sistema ikki qatlamdan iborat va bu nuqtada fazalar tarkibi ***Tarasenkov*** qoidasidan foydalanib topiladi. Bu qoidaga muvofiq yondosh fazalar konsentratsiyalarini birlashtirgan chiziqlar – ***konnodlar*** bir nuqta (D) da uchrashadi. D nuqtadan binoda *(qatlam)* egrisiga urinma o'tkazilsa, K' – kritik nuqta olinadi.

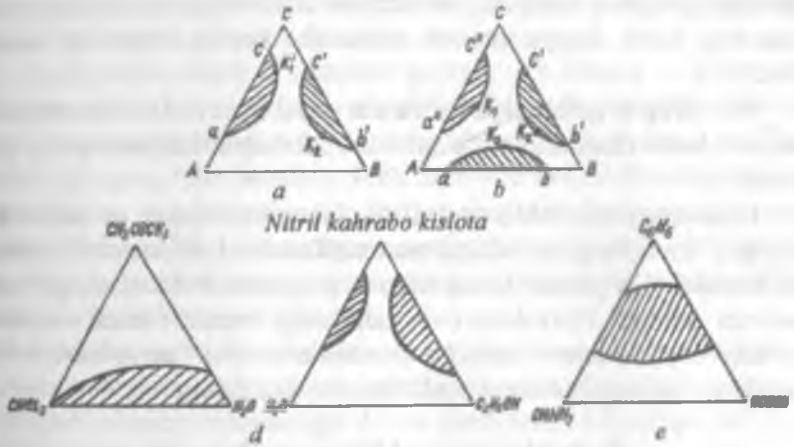


6.21-rasm. **Uch komponentli sistemalarning eruvchanligini ikki o'qli koordinatda tasvirlash**



6.22-rasm. **Uch komponentli suyuq sistemaning holat diagrammasi**

Agar biror yondosh fazalarning masalan, a', b' ning tarkibi ma'lum bo'lsa, bu ikki nuqtadan tushgan chiziqni AC tomonga ular kesishguncha davom ettirib D nuqtani olish mumkin So'ng bu nuqtadan istalgan konnoda chizig'ini kesishguncha davom ettirib, *yondosh fazalar tarkibini aniqlash mumkin* Ba'zan uch komponentli suyuq sistemalarda ikki va uch juft komponentlar ma'lum chegaragacha bir-birida eriydi *6.23- a rasmda A* va *B* komponentlar bir-birida cheksiz, *ACB* va *CB* lar *bir-birida chekli eriydi*. *AC* larning bir-birida eruvchanligi *B* modda qo'shganda ortadi *CB* larning eruvchanligi esa *A* moddani qo'shish bilan oshadi. *6.23- b, e* rasmda uch juft komponentlardan ikkitasi bir-birida ma'lum chegaragacha erib, uchinchi komponent qo'shilganda, ularning bir-birida eruvchanligi ortadigan sistemaga misollar keltirilgan



6.23-rasm. **Bir-birida chekli eruvchi uch komponentli sistemalarning holat diagrammasi**

Fizik-kimyoviy tahlil usuli

Ikki va ko'p komponentli sistemalarda sodir bo'ladigan o'zgarishlar, ya'ni fazalar o'zgarishi, komponentlarning o'zaro ta'sirlanishi natijasida turli birikmalar hosil bo'lishi singari hodisalarni o'rganishda, birikma va fazalarning tarkibini aniqlashda fizik-kimyoviy tahlil usullaridan foydalaniladi *Bu usullar akademik N.S. Kur-*

nakov va uning shogirdlari tomonidan ishlab chiqilgan. Fizik-kimyoviy tahlil usulida sistemaning tarkibi o'zgarishi bilan uning biror xossasi – suyuqlanish *(qotish)* harorati, zichligi, elektr o'tkazuvchanligi, optik xossalari va hokazolari o'zgarishi kuzatilib, «**xossa–tarkib**» bo'yicha holat diagrammasi chiziladi. Holat diagrammasida hosil qilingan tasvir asosida yuqorida bayon etilgan masala yechiladi.

Fizik-kimyoviy tahlil, asosan, ikki prinsipga, ya'ni *uzluksizlik va muvofiqlik prinsiplariga asoslanadi.* **Uzluksizlik prinsipiga muvofiq.** sistema holatini belgilovchi parametrlar – harorat, bosim, konsentratsiyalar uzluksiz o'zgarishi bilan fazalar soni (*F*) yoki fazalar xarakteri o'zgarguncha sistema xossasi ham uzluksiz ravishda o'zgaradi. Fazalar soni o'zgarsa, yangi faza hosil bo'lsa yoki mavjud faza yo'qolsa, kimyoviy birikmalar hosil bo'lsa va hokazo. Sistemaning holat diagrammasida xossaning keskin o'zgarishi kuzatiladi.

Muvofiqlik prinsipiga ko'ra har qaysi faza va fazalar muvozanatga – holat diagrammasida ma'lum geometrik ko'rinishga to'g'ri keladi.

Fizik-kimyoviy tahlil usuli ilmiy laboratoriyalarda va sanoatda, ayniqsa, metallurgiya, silikat materiallarini olish sanoatida keng qo'llaniladi. Ko'pincha xossa sifatida suyuqlanish harorati, qaynash harorati olinadi. Fizik-kimyoviy tahlilning termik usulini «**xossa–tarkib**» *diagrammasi metallar qotishmalarini o'rganishda (tahlil qilish) va tekshirishda ayniqsa katta ahamiyatga ega.*

Fizik-kimyoviy tahlilning optik usuli

Bu usullar moddalarning *optik xossalaridan foydalanishga asoslangan va* keyingi vaqtlarda, ayniqsa, nisbatan past haroratda boradigan jarayonlarda keng qo'llanilmoqda. Fizik-kimyoviy analizning optik usullarining bir qancha turi ma'lum:

a) *spektrofotometrik usul* – tekshirilayotgan moddalar aralashmasi tomonidan yutilgan nurning intensivligi o'zgarishiga asoslangan;

b) *refraksion usul* – nurning tekshirilayotgan sistemada sinish koeffitsiyentini o'zgarishiga asoslangan;

d) *polyarometrik usul* – qutblangan nurning qutblanish tekisligini o'zgarishiga asoslangan;

e) *spektral usul* – tekshirilayotgan moddalar aralashmasining yutilish spektrini o'zgarishiga asoslangan;

f) *lyuminessent usul* – moddaga tushirilgan nur ta'sirida nur chiqaruvchi modda tarqatayotgan nurning intensivligini o'zgarishiga asoslangan.

Bular orasida eng ko'p qo'llaniladigan spektrofotometrik usuldir. *Spektrofotometrik usulda* CF-4, CF-4A, CF-16, CF-26M, CF-40 kabi optik asboblardan foydalaniladi. Bu usulda tarqalayotgan, yutilayotgan, cheklanayotgan *(qaytgan)* va yoyilayotgan nur *(modda tomonidan berilgan yoki unga berilgan nurning)* intensivligining to'lqin uzunligi bilan o'zgarishi tekshiriladi va nurning qaysi to'lqin uzunligida eng ko'p *(maksimal)* yutilishi aniqlanadi. So'ng tajribalar shu to'lqin uzunligida olib boriladi.

Spektrofotometrik o'lchashlar asosan, uch sohada – *spektrning ultrabinafsha, ko'rinadigan va infraqizil sohalarida olib boriladi.* To'lqin uzunligi birligi sifatida, odatda, nanometr **1** ***nm*** **–** 10^{-10} ***m*** qabul qilingan. Ultrabinafsha soha 200–420 *nm*, ko'rinadigan soha 400–600 *nm* va infraqizil soha 760 *nm* yuqorida joylashgan bo'ladi. Odatda infraqizil sohada to'lqin uzunligi mikron (1 *mk* – 10^{-7} *m*) bilan ifodalanadi. Ba'zan to'lqin uzunligi o'rniga *to'lqin soni* qo'llaniladi va **9** sm^{-1} bilan ifodalanadi.

Nurning yutilish xarakteri va miqdori *moddaning tabiatiga* hamda uning eritmadagi konsentratsiyasiga bog'liq. Agar eritmaga berilgan nurning intensivligi I_0 va moddadan o'tgandan so'ng I bo'lsa, **Lambert** va **Ber** qonuniga muvofiq:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon l c} \qquad \text{(VI.25)}$$

bo'ladi. Bunda: c – eritmaning molyar konsentratsiyasi; l – suyuqlikning qalinligi (*sm*); ε – nur yutilishining molyar koeffitsiyenti *(modda tabiatiga, haroratga, ishlatilgan nurning to'lqin uzunligiga bog'liq)*. Agar

$$T = \frac{I_0}{I} \qquad \text{(VI.26)}$$

ishoralansa, T – nurning yutilishini xarakterlaydi va u **0–1** gacha o'zgarishi mumkin, agar l=1 *sm* bo'lsa, T – ***nurning o'tkazish koeffitsiyenti*** deyiladi va u holda:

$$D = +\lg T = \lg \frac{I_0}{I} \qquad \text{(VI.27)}$$

D – eritmaning optik zichligi deyiladi. D ning qiymati $0 \rightarrow \infty$ gacha o'zgarishi mumkin. Yuqoridagi tenglamalardan

$$T = 10^{\varepsilon lc};\ D = \varepsilon lc \qquad \text{(VI.28)}$$

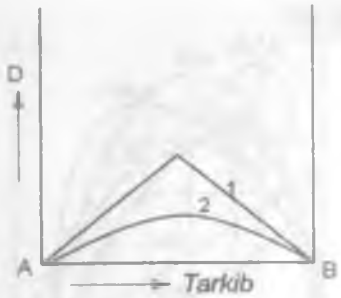
Demak, nur yutilishi *Lambert* va *Ber* qonuniga bo'ysunsa, optik zichlik konsentratsiyaga proporsional bo'ladi va *to'g'ri chiziq qonuni bilan o'zgaradi*.

Spektrofotometrik analiz quyidagi bir necha usullar bilan bajariladi.

A. Izomolyar seriallar usuli.

Komponentlar turli nisbatlarda aralashtiriladi. Lekin bunda komponentlarning umumiy konsentratsiyasi o'zgarmasligi kerak. Shunga ko'ra, A va B moddalar aralashmasi tekshirilayotgan bo'lsa, A va B ning bir xil konsentratsiyali eritmalari turli nisbatda aralashtiriladi. *Bunda umumiy hajm o'zgarmasligi kerak.* Demak, A moddaning *mol* qismi N_A va B moddaning *mol* qismi N_b bo'lsa, N_A=0–1 va N_B=0–1, chegarasida, eritmaning optik zichligi o'lchanadi. So'ng ***D–N*** koordinatlarda holat diagrammasi tuziladi. Agar komponentlar eritmada o'zgarmasa, *bir-biri bilan kimyoviy ta'sirlashmasa*, (VI.28) tenglamaga muvofiq to'g'ri chiziq olinadi. Agar ular kimyoviy ta'sirlashsa «***D–N***» egri chizig'idan ekstremal (*maksimum yoki minimum*) kuzatiladi (*6.24-rasm*). Demak, optik zichlik egri chiziqning ekstremal nuqtadan o'tishi *konsentratsiya*, pH *erituvchi mavjudligi singari sharoitda* komponentlarning kimyoviy ta'sirlanishini ko'rsatadi. Agar A va B larda hosil bo'lgan birikma **barqaror** bo'lsa, yaqqol maksimum (1-chiziq) olinadi. Agar birikma **beqaror** bo'lsa *(masalan, qisman dissotsialansa), siyqa maksimum* hosil bo'ladi (2-egri chiziq). Maksimum nuqtaga to'g'ri kelgan nuqta *birikmaning tarkibini ko'rsatadi.*

Bu usulda faqat stexiometrik koeffitsiyentlar orasidagi nisbat olinadi, ularning absolyut qiymati, ya'ni $(A_nB_m)_x$ birikmada ***n, m*** ma'lum bo'lib, x noma'lum bo'ladi. Shunday qilib, bu usul fizik-kimyoviy analiz oldiga qo'yilgan vazifaga to'la javob bermaydi. *Agar sistemada gidroliz, polimerlanish singari jarayonlar borsa, analiz qilishda mazkur bu izomolyar seriyallar usulini qo'llab bo'lmaydi.*



6.24-rasm. **Optik «zichlik–tarkib» holat diagrammasi**

B **Nisbiy chiqim usuli.**

Nisbiy chiqim usuli yordamida stexiometrik koeffitsiyentlarning absolyut qiymatini aniqlash mumkin. Faraz qilaylik, *A* va *B* moddalar aralashmasi tekshirilayotgan bo'lsin. *Bunda ikki seriya eritma tayyorlanadi;* bir seriyada *A* moddaning konsentratsiyasi turg'un bo'lib, *B* moddaning konsentratsiyasi turlicha bo'ladi. Ikkinchi seriya eritmalarda, aksincha *B* moddaning konsentratsiyasi o'zgarmaydi, *A* moddaning konsentratsiyasi turlicha bo'ladi. Bu yeritmalarning nur zichligi o'lchanadi. Har qaysi seriyada bir moddaning konsentratsiyasi ortishi bilan nur zichligi osha boradi va ma'lum konsentratsiyadan so'ng o'zgarmasdan qoladi. Bu zichlik – ***cheksiz zichlik*** D_r deyiladi. So'ngra topilgan zichlikning additiv zichlikdan farqi hisoblaniladi:

$$\Delta D_A = D_r - D_c;\ \Delta D_A = D_r \cdot D_B (C_B = \text{const},\ C_A \neq \text{const})$$

$$\Delta D_B = D_r - D_B (C_A = \text{const},\ C_B \neq \text{const})$$

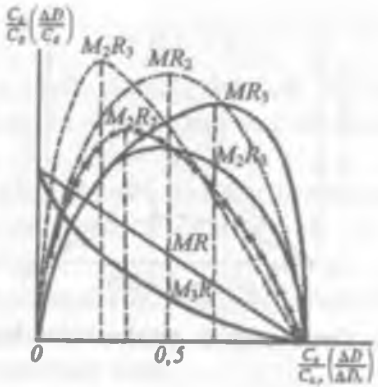
D_A, D_B – toza *A* yoki *B* modda eritmalarining turli konsentratsiyadagi nur zichligi; D_r – ikki modda aralashmasida *A (yoki B moddaning)* konsentratsiyasi o'zgarganda bevosita tajribada topilgan nur zichligi ΔD_r hosil bo'lgan birikma konsentratsiyasiga C_k proporsionaldir. Birikma konsentratsiyasi esa

$$C_k = \frac{C_A}{n};\quad C_k = \frac{C_B}{m}$$

ga teng bo'ladi.

n, m – *A* va *B* moddalarning stexiometrik koeffitsiyentlari.

Olingan natijalardan nisbiy chiziq egrisi tuziladi, ya'ni olingan natijalar quyidagi koordinatalarga qo'yiladi (*6.25-rasm*).



6.25-pasm. **Nisbiy chiqim usuli**

$C_k / C_a - C_k / C_{ka}$ yoki $\Delta D / C_A - \Delta D / \Delta D_r$, $A = \text{const}$

bo'lganda va

$C_k / C_B - C_k / C_{ka}$ yoki $\Delta D / C_B - \Delta D / \Delta D_r$, $B = \text{const}$

bo'lganda, bu egri chiziq maksimumdan o'tadi. n, m – stexiometrik koeffitsiyentlar quyidagi tenglamadan topiladi:

$$n = \frac{1}{1 - \left(\frac{\Delta D}{\Delta Dr}\right)_{max}}; \quad \frac{\Delta D}{C_A}$$

maksimum bo'lganda:

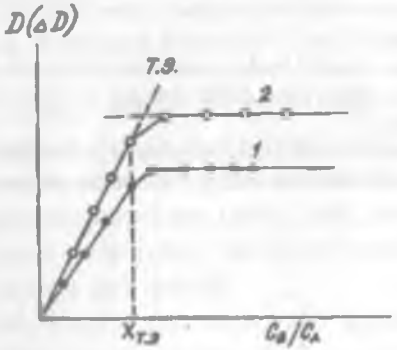
$$m = \frac{1}{1 - \left(\frac{\Delta D}{\Delta Dr}\right)_{max}}; \quad \frac{\Delta D}{C_B}$$

maksimum bo'lganda.

D. **Molyar nisbatlar usuli *(to'yintirish usuli)***

Sistemada barqaror birikma hosil bo'lganda molyar nisbatlar usuli keng qo'llaniladi. Odatda, izomolyar yoki boshqa usullar bilan barqaror birikma hosil bo'lishi ko'rsatilganda, buni uzil-kesil tasdiqlash uchun bunday usul qo'llaniladi.

Ikki xil seriya eritma tayyorlanadi: bunday eritmalarda bir moddaning konsentratsiyasi o'zgarmasdan qoladi, ikkinchi moddaning konsentratsiyasi har xil bo'ladi. So'ngra bunday eritmalarning nur zichligi o'lchanadi. Olingan natijani diagrammaga qo'yib *(C_b – o'zgaruvchan, C_A – turg'un), 6.26-rasmda* ko'rsatilganidek egri chiziqlar hosil qilinadi.



6.26-rasm. **To'yinish egri chizig'i**

Egri chiziqning singan qismiga to'g'ri kelgan nuqta hosil bo'lgan birikmaning stexiometrik koeffitsiyentlari orasidagi nisbatni ko'rsatadi.

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Fazalararo yoki geterogen muvozanat tushunchasi.
2. Erkinlik darajalari soni nimani bildiradi?
3. Komponentlar soni nimani ifodalaydi?
4. Geterogen sistemalarda muvozanatning umumiy shartini ifodalang.
5. Gibbsning fazalar qoidasi.
6. Klauzius–Klayperon tenglamasidan foydalanib, qanday termodinamik ko'rsatgichlarni aniqlash mumkin?
7. Suvning holat diagrammasi misolida fazalar qoidasini tatbiqini tushuntiring.
8. Binar sistemalarning holat diagrammalari.
9. Oddiy diagramma (*suyuqlanish diagramma*)ni izohlang.
10. Fizik-kimyoviy tahlil usullari haqida nimalarni bilasiz?
11. Termik tahlil usuli nimaga asoslangan? Uning mohiyati.
12. Evtektika deb nimaga aytiladi?
13. Evtetikali sistema holat diagrammasini izohlang. Evtetika nuqtasiga mos keladigan aralashma qanday xususiyatlarga ega.
14. Kongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini keltiring va izohlang.
15. Inkongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini izohlang.
16. Ikki komponentli suvuq sistemalar. D.F. Konavalov qonunlari.
17. Komponentlarning molyar bug'lanish issiqliklari va bug' fazasining tarkibi orasidagi bog'liqlik haqida Vreyvskiy qonuni.

18. Yondosh fazalar tarkibini aniqlash uchun ishlatish mumkin bo'lgan R_1-chag qoidasini izohlang.

19. Azeotrop aralashmalar boshqa aralashmalardan nimalari bilan farq qiladi?

20. Azeotrop aralashma hosil qilish mumkin bo'lgan aralashmalarni haydash haqida nimalarni bilasiz.

21. Izomorf sistemalar deb qanday sistemalarga aytiladi?

22. Uch komponentli sistemalarni grafik usulida qanday tasvirlash mumkin?

VII bob. NOELEKTROLIT ERITMALAR

Biror modda ichida boshqa bir moddaning ma'lum darajada maydalangan zarrachalar holida taqsimlanishi natijasida hosil bo'lgan sistema **dispers sistema** deyiladi. Bunda maydalangan holda taqsimlangan modda **dispers faza** (yoki faza), deb bu moddaning taqsimlanishini ta'minlovchi (uni o'rab olgan) modda (joy) esa **dispers muhit** (yoki muhit), deb ataladi.

Eritmalarni ham dispers sistemalar, deb qarash mumkin. Agar dispers faza zarrachalarining o'lchami 10^{-6} ***nm*** va 10^{-9} ***nm*** (ya'ni 1 nanometr bilan 100 nanometr orasida) bo'lsa, *kolloid eritma* deyiladi. Agar u 10^{-6} ***nm*** dan kichik bo'lsa, *chin eritma* bo'ladi.

Barcha eritmalar o'zidan elektr tokini o'tkazish qobiliyatiga ko'ra ikki sinfga bo'linadi:

- elektrolit va
- noelektrolitlar.

Elektrolit eritmalar o'zidan elektr oqimini yaxshi o'tkazadi. Bu xil eritmalarga *kislota, asos va tuzlarning* suyuq eritmalari kiradi. *Noelektrolit eritmalarga* ko'proq organik moddalar eritmasi kiradi.

Bu bobda faqat **noelektrolit bo'lgan (chin) eritmalar to'g'risida** so'z yuritiladi. **Chin eritma ikki *(yoki bir qancha)* moddaning bir jinsli aralashmasidir**. Masalan,

$NaCl + H_2O \rightarrow$ chin eritma hosil bo'ladi.

$NaCl + C_6H_6 \rightarrow$ kolloid eritma hosil bo'ladi.

Erituvchi molekulalari bilan erigan modda molekulalari orasida doimiy fizik-kimyoviy o'zgarishlar bo'lib turadigan gomogen sistema **eritma deyiladi**.

Eritmani tashkil etuvchi moddalar – komponentlar deyiladi. Har qanday eritma erituvchi va erigan moddadan tashkil topadi. Bunda erigan modda erituvchi ichida mayda zarrachalar, molekulalar va ionlar holida tarqalgan bo'ladi. Molekula *(ion)* ko'zga yoki mikroskopda ko'rinadigan chegara sirtiga ega bo'lmaganligidan, eritmaning xossalari hamma joyda bir xil bo'ladi.

1 ***Erituvchi*** (m_1) – eritma tayyorlanganda o'z agregat holatini saqlab qolgan komponent; agar aralashayotgan moddalarning agre-

gat holatlari bir xil bo'lsa, massa yoki hajm jihatdan ko'proq olingan modda

2. ***Erigan modda*** (m_2) – eritma tayyorlanganda o'z agregat holatini saqlamagan komponent, agar aralashayotgan moddalarning agregat holatlari bir xil bo'lsa, massa yoki hajm jihatdan kamroq olingan modda

Lekin bu tushuncha qandaydir miqdorda *shartlidir*, aslida termodinamik jihatdan eritmaning barcha komponentlari teng bo'ladi. Suv va spirtning miqdoriy nisbatiga qarab spirt ham, suv ham erituvchi bo'lishi mumkin. Agar eritmada suyuq yoki qattiq modda bo'lsa, odatda, suyuq komponent erituvchi hisoblanadi.

Elektrolit eritmasida esa, komponentlarning miqdoriy nisbatidan qat'iy nazar, elektrolit erigan modda hisoblanadi. *Masalan, 96 % sulfat kislotasining suvdagi eritmasida suv (4 %) erituvchi,* H_2SO_4 *– erigan modda hisoblanadi*

Suv–erituvchi. Buni alohida ajratib aytilishiga sabab biz yashab turgan sayyoramizdagi eng ko'p tarqalgan erituvchi suvdir. Suv o'zining tuzilishi, eritish qobiliyati, ko'pgina xossalari bo'yicha nihoyatda noyob, ko'pincha g'ayri tabiiy xossalarni namoyon qiladi. U ionli va qutblangan birikmalarni eritadi. Chunki uning dielektrik doimiyligi yuqori (D=78,5).

Demak, ko'proq suvdan eritmalar tayyorlashda foydalaniladi. Bunda moddalarning suv bilan aralashmalari nazarda tutilsa, xato bo'ladi. Suvda eriydigan moddalar «**erish**» hodisasi sababli erib, eritmalar hosil qiladi.

Erish jarayoni. Erish jarayonining tabiati murakkabdir. Erishning muhim omili erigan modda va erituvchining ***diffuziyasidir.*** Diffuziya tufayli molekulalar, ionlar kabi zarrachalar eriydigan modda sathidan chiqadi va erituvchi hajmida bir tekis tarqaladi. Shu sababli, agar bunday sistema aralashtirilmasa, erish tezligi diffuziya tezligiga bog'liq bo'ladi. Biroq erish jarayoni bir modda molekula va ionlarni boshqa modda molekula va ionlari bilan oddiygina aralashuvi bo'lmay, balki unda o'zaro turli xil kimyoviy va fizik xarakterdagi ta'sirlanishlar ro'y beradi. Erish jarayoni, eritma xossasi, komponentlarning ta'sir kuchi, hatto zarrachalarning shakli va o'lchamiga ham bog'liq.

Masalan: shakar suvga solinganda shakar moddasi suv ta'sirida molekulalarga ajralib, suv bilan aralashib ketadi *(diffuziya sodir bo'ladi)*, bu shakarning suvda erishi deyiladi. Hamma vaqt erish bilan birga kristallanish ham sodir bo'ladi. Erish bilan kristallanish bir-biriga teskari jarayonlar bo'lib, bir-birisiz mavjud emas.

Eritmalarning xossalarini tushuntirishda ikkita nazariyadan, **fizik va kimyoviy nazariyalardan** foydalaniladi. Fizik nazariyaga ko'ra erigan moddaga inert erituvchida tarqalgan gaz, deb qaraladi ***(Vant-Goff, Arrenius*** nazariyalari bo'yicha). Kimyoviy nazariyaga muvofiq, eruvchi erituvchi bilan turli kimyoviy birikmalar hosil qiladi ***(D.I. Mendeleyev*** va boshqa nazariyalar bo'yicha).

Eritmalarda bo'ladigan *erish, diffuziya va kristallanish* jarayonlari fizikaviy hodisalar bo'lib, erigan modda molekulalarining *gidratlanishi, gidroliz va neytrallanish* jarayonlari kimyoviy hodisalar hisoblanadi. Bunday hollarda eritma eruvchi modda va erituvchi molekulalarining vodorod bog'lari yoki elektrostatik tortishish kuchlari ta'sirida beqaror kimyoviy birikmalar hosil qilishi natijasida hosil bo'ladi.

Bunda erituvchi va eruvchi modda molekulalari orasida:

1. Ion–dipol ta'sirlashish (*NaCl* kabilarning erishi).

2. Dipol–dipol ta'sirlashish (molekulyar strukturaga ega bo'lgan organik moddalarni erishi).

3. Donor–akseptor ta'sirlashish (akvakomplekslar hosil bo'lishi) ro'y berishi mumkin.

Erigan moddaning erituvchi bilan kimyoviy ta'sirlashishi tufayli eritish jarayoni issiqlik effekti va rang o'zgarishi bilan kechadi. Shunday qilib, fizikaviy jarayonlar, ya'ni erigan moddaning kristall panjarasi buzilishi (Q_1) bilan diffuziyalanishi (Q_2) uchun energiya sarflanadi. Erigan modda molekulalari suv molekulalari bilan gidratlar (Q_3) hosil qilganda energiya ajraladi, ya'ni erish jarayoni ***ekzotermik*** va ***endotermik*** bo'lishi mumkin.

$Q_1 + Q_2 = Q_3$ – eritmaning harorati o'zgarmaydi;

$Q_1 + Q_2 > Q_3$ – eritma soviydi;

$Q_1 + Q_2 < Q_3$ – eritma qiziydi.

Masalan, kaliy gidroksidi suvda eriganda issiqlik chiqadi:

$$KOH + xH_2O = KOH\,(H_2O)_X; \quad \Delta H^0_{erish} = -55\,kJ/mol.$$

Natriy xlorid eriganda esa, issiqlik yutiladi

$$NaCl + xH_2O = NaCl(H_2O)_x; \quad \Delta H^\circ_{erish} = +3,8\,kJ/mol.$$

Rang o'zgarishiga misol qilib, oq rangli suvsiz mis sulfatni suvda erishi natijasida yorqin ko'k rangni hosil bo'lishini ko'rsatish mumkin.

Hozirgi zamon nazariyasi bu ikkala qarashlarni birlashtiradi. Erish jarayoni har xil qutblangan molekulalarning bir-biri bilan ta'sirlashishi, deb tushuntiriladi.

Demak, erish jarayonida solvatlar hosil bo'lishi, rangning o'zgarishi va boshqalar eritma komponentlari orasida kimyoviy o'zgarishlar sodir bo'lishini ko'rsatadi. Shunday qilib, zamonaviy tushuncha bo'yicha erish – ***fizik-kimyoviy jarayondir.***

Eritma hosil bo'lishining termodinamik va molekulyar-kinetik shartlari

Termodinamikaning II qonuniga binoan P=const, T=const bo'lganda modda biror-bir erituvchida o'z-o'zidan eriydi. Bu jarayon **Gibbs** (ΔG) energiyasi kamayishi bilan boradi:

$$\Delta G=(\Delta H-T\Delta S)<0$$

bu yerda: ΔH – erishning entalpiya omili;

$T\Delta S$ – esa, entropiya omilidir.

Suyuq va qattiq moddalar eriganda, odatda, sistemaning entropiyasi ortadi ($\Delta S>0$). Chunki eriydigan moddalar tartibli holatdan, tartibsizroq holatga o'tadilar.

Buni ushbu jadvaldan ko'rish mumkin:

7.1-jadval

Suvda moddalar erishining standart termodinamik xarakteristikasi (T=298 K, p=101,3 kPa)

Eriydigan moddalar	ΔH°_{298}, kJ/mol	ΔS°_{298}, kJ/mol	ΔG°_{298}, kJ/mol
1 NH_4NO_3	+27,1	+110,2	–6,3
2 $NaCl$	+3,77	+43,5	–9,2
3 KCl	+17,2	+74,9	–5,0
4 KNO_3	+34,9	+115,2	+0,5
5 KOH	–55,6	+31,5	–65,0
6 CO_2	–19,4	–98,2	+8,4
7 $CO(NH_2)_2$	+15,1	+71,1	–5,9
8 CH_3COOH	–1,3	+20,1	–7,1

Ideal eritma hosil bo'lishida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi formula bilan hisoblanadi (*ifodalanadi*):

$$\Delta G = nRT\ (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

N_A, N_B – erituvchi va erigan modda molyar hissalari;

$N_A, N_B < 1$ bo'lgani uchun

$$\ln N_A,\ \ln N_B < 0,$$

ya'ni, manfiy qiymatga ega va

$$\Delta G < 0$$

bo'ladi.

Entropiya o'zgarishi esa

$$\Delta S = -nR(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

bo'yicha hisoblanadi.

$N_A, N_B < 1$ bo'lgani uchun

$$\Delta S > 0$$

bo'ladi.

Shunday qilib, eritmalar hosil bo'lishi o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, bunda sistemaning Gibbs energiyasi kamayadi va entropiyasi ortadi.

Eritmalar hosil bo'lishining **molekulyar-kinetik sharti** ***diffuziya*** bilan belgilanadi. Eritmada erigan modda molekulalarining bir tekisda tarqalishiga diffuziya deyiladi. Diffuziya erigan modda eritmaning hamma qismlarida bir tekisda tarqalguncha davom etadi.

Erish vaqtida erigan modda zarrachalarining (*molekula, ion*) bir qismi eritmaga o'tsa, bir qismi qaytatdan eriyotgan moddaga o'tadi. Konsentratsiya ortishi bilan keyingi jarayon kuchayadi. Natijada ayni haroratda erigan modda konsentratsiyasi doimiy bo'lib qoladi, ya'ni eritmaga o'tayotgan va eritmadan vaqt birligida qayta kristallanayotgan zarrachalar soni tenglashadi. To'yingan eritma hosil bo'ladi va dinamik muvozanat yuzaga keladi – $\Delta G = 0$ bo'ladi. Bunda entalpiya va entropiya omillari tenglashadi:

$$\Delta H = T\Delta S$$

bunda erishilgan to'yingan konsentratsiya – ushbu moddaning eruvchanligidir.

Agar eritma konsentratsiyasi to'yingan eritma konsentratsiyasidan yuqori bo'lsa, hosil bo'lgan eritma o'ta to'yingan eritma bo'ladi. Bunday eritma beqaror muvozanatda bo'ladi va o'z-o'zidan yoki ozgina tashqi ta'sir (*silkitish, kristallar tashlash* va b.) nati-

jasida to'yingan eritmaga xos chin muvozanat holatiga o'tadi $\Delta G=0$. Shuni ta'kidlash lozimki, harorat ortsa, entropiya omilining hissasi ortib, erish yaxshilanadi

Gazlar suyuqliklarda eriganda sistemaning entropiyasi pasayadi **$\Delta S<0$.** Chunki eriydigan modda tartibsiz holatdan (*hajm katta*) tartibli holatga o'tadi. Buni yuqoridagi 7.1-jadvaldagi CO_2 ning ΔS° misolida ko'rish mumkin. Shu sababli haroratning pasayishi gazlarning erishini yaxshilaydi.

Shunday qilib, *termodinamik ma'lumotlar erish o'z-o'zidan sodir bo'ladimi yoki yo'qligini oldindan aytish imkonini beradi.*

Eritmalar bobida asosan, ikki masala o'rganiladi

• erituvchanlik, ma'lum sharoitda hamda ma'lum erituvchida qancha moddaning erishi va eritmaning xossalari,

• va bu xossalarining eritmani tashkil qilgan moddalar xossasiga hamda miqdoriga bog'liqligi

Bu masalalarning ikkalasi ham amaliy ahamiyatga ega. Birinchi masala to'g'risida ko'p tajriba ma'lumotlariga egamiz, ammo ular umumlashtirilmagan

Eritmaning tarkibi uning ***konsentratsiyasi*** bilan xarakterlanadi *Eritma yoki erituvchining ma'lum massa qismida yoki hajmida erigan modda miqdoriga* ***konsentratsiya*** *deyiladi.* Konsentratsiya *(consentration)* – lotin tilidan olingan bo'lib, *miqdor ma'nosini beradi* Eritmalar tayyorlashda turli xil konsentratsiyalardan foydalaniladi Har qanday usul o'z joyida ahamiyatga ega

1. Erigan moddaning massa ulushi (ω) yoki foiz ($C_{\%}$) konsentratsiya.
2. Molyar (C_m – *mol/l*) konsentratsiya.
3. Normal yoki ekvivalent (C_n – *ekv/l*) konsentratsiya.
4. Titr (T yoki C_t – *g/ml*) konsentratsiya.
5. Molyal (C_m – *mol*/1000 *g*) konsentratsiya.
6. Molyar ulush yoki molyar hissa (N yoki C_N, %).
7. Hajmiy hissa (φ %).

Konsentratsiyani bir necha usulda ifodalash mumkin: **hajm va og'irlik o'lchamlarida** *(birligida);*

– **hajm birligida** ifodalangan konsentratsiyaga – *normal* (C_n – *ekv/l*), *molyar* (N yoki C_N, %);

– **og'irlik o'lchamida** ifodalangan konsentratsiyaga – *foiz* ($C_{\%}$), *mol, mol nisbati (yoki mol foizi)* kiradi. Bir sistemadan ikkinchisiga o'tish uchun eritmaning zichligi $\rho = \frac{m}{V}$ ma'lum bo'lishi kerak.

Fizikaviy kimyoda ko'pincha *mol nisbati* (mol foizi) ifodasidan foydalaniladi. Eritma bir qancha komponentlardan (*tarkibiy qismlardan*) tashkil topgan, deb *erituvchi-eruvchi tushunchasi qo'llanilmaydi*. Agar n_1, n_2, ... n_i lar 1, 2, 3 ...*i* moddalarning eritmadagi mol sonlari bo'lsa *i* komponentning mol nisbati

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

bunda, n_i – mollar soni. Demak, $\sum N_i = 1$ bo'ladi. Agar $N_i' = 100 \cdot N_i$ bo'lsa, mol foiz bo'ladi. Bundan,

$$\sum N_i' = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100, \quad \text{yoki} \quad \sum N_i = 100$$

teng bo'ladi.

Eritma xossalarini parsial molyar kattaliklar orqali aniqlash

Eritmalarning xossalari ularning tarkibiy qismlari tabiatiga va miqdoriga bog'liq va shu sababli *eritmaning* mana shunday xossasini o'rganishda termodinamika usulidan foydalaniladi. Bunda *parsial molyar qiymat miqdorlari qo'llaniladi. Eritmaning xossasi, uning tarkibiy qismlarini eritmadagi xossalarini ifoda qiladigan **parsial molyar kattaliklari yig'indisiga** teng*, deb qabul qilinadi.

Eritmaning biror ekstensiv, ya'ni eritma miqdoriga bog'liq bo'lgan umumiy xossasini ko'rib o'tamiz. Bularga *V*, *Cp*, ΔH, ΔG, μ va shu kabi termodinamik xossalar kiradi. Agar sistema ikki komponentli *(ya'ni erituvchida bitta modda erigan) bo'lsa*, *X* – xossa erituvchi va eruvchilarning mol soni n_1, n_2, .. ga, harorat va bosimga bog'liq bo'ladi:

$$X = \varphi(T, P, n_1, n_2).$$

Ekstensiv xossa holat funksiyasi, ya'ni *to'liq funksiya bo'lgani uchun* hamma parametrlar bo'yicha *T*, *P*=const da to'la differensiallana oladi, ya'ni bunda *P*, *T*=const bo'lgani uchun faqat n_1 va n_2 dan hosila olinadi: n_1 – modda bo'yicha olingan xususiy hosila (δ_x bilan belgilanadi), to'liq hosila – *d* to'liq bilan belgilanadi.

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial x}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \cdot dn_2$$

va

$$\left(\frac{\partial x}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2,\ldots n_{i-1}} = \bar{x}_i \qquad \text{(VII.1)}$$

ishoralasak,

$$dx = \bar{x}_1 dn_1 + \bar{x}_2 dn_2 \qquad \text{(VII.2)}$$

ga teng bo'ladi.

$\bar{x}_i$ – ishora i moddaning parsial molyar kattaligi, ya'ni i – komponentning eritmadagi *(sof holdagi emas)* xossasi. (VII.1) tenglamaga muvofiq ***moddaning parsial molyar kattaligi*** – turg'un harorat (T=const) va bosim (P=const)da eritmaga i – komponentdan cheksiz kichik miqdorda qo'shilgandagi eritma xossasining cheksiz kichik o'zgarishiga teng yoki ***parsial molyar kattalik*** – *turg'un harorat va bosimda juda katta hajmdagi eritmaga i – komponentdan 1 mol qo'shilgandagi eritma xossasining o'zgarishiga teng.* Bu holda, eritmaning tarkibi amalda o'zgarmaydi. Toza modda uchun parsial molyar kattalik shu toza moddaning xossasiga (x_i^0) teng:

$$\bar{x}_i = x_i^0 \qquad \text{(VII.3)}$$

Parsial molyar kattalikning ahamiyati shundaki, eritmaning xossalarini bu kattaliklar bilan, *masalan, Gibbsning* molyar parsial energiyasi $\Delta\bar{G}$, parsial molyar entropiya $\Delta\bar{S}$, parsial-molyar entalpiya $\Delta\bar{H}$ va hokazolar orqali ifodalashda termodinamik tenglamalar o'z ko'rinishini saqlab qoladi.

Demak, *eritmaning xossasini aniqlashda termodinamikaning hamma tenglamalari xulosalarini to'la qo'llash mumkin.* Chunonchi (II.73) tenglamaga muvofiq i – komponentning kimyoviy potensiali:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2,\ldots n_{i-1},n_{i+1},\ldots n} \qquad \text{(VII.4)}$$

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

bunda: $\bar{G}_i$ i – moddaning ***parsial Gibbs potensiali.*** (II.51) tenglamaga ko'ra $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Agar bu tenglama n_i bo'yicha differensiallansa:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2,\ldots n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2,\ldots n_{i-1}} - T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2,\ldots n_{i-1}}$$

yoki

$$\Delta \bar{G}_i = \partial \bar{H}_i - T\Delta \bar{S}_i \qquad \text{(VII.5)}$$

bunda: $\bar{H}$, $\bar{S}$, $\bar{G}$ *parsial molyar entalpiya, molyar entropiya va molyar Gibbs potensialidir.*

Agar eritmaga ikkala komponentdan oz-ozdan, ya'ni eritmaning tarkibi sezilarli darajada o'zgarmaydigan qilib qo'shilsa, parsial molyar kattalik o'zgarmaydi.

(VII.2) tenglama integrallansa:

$$X = (\bar{X}_1 n_1 + A) + (\bar{X}_2 n_2 + B) \qquad \text{(VII.6)}$$

A, B – integrallash doimiylari, lekin n_1=0 *bo'lganda,* A=0 va n_2=0 bo'lganda B=0 bo'ladi, ya'ni eritmaning X xossasi ham nolga teng bo'ladi. Shunga ko'ra:

$$X = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 \qquad \text{(VII.7)}$$

Agar $\bar{X}_1, \bar{X}_2, n_1, n_2$ lar o'zgaruvchi miqdor, deb (VII.7) tenglama differensiallansa:

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + (n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2) \qquad \text{(VII.8)}$$

ga teng bo'ladi.

(VII.2) va (VII.8) tenglamalar o'zaro taqqoslansa

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \qquad \text{(VII.9)}$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaning ikkala tomoni (n_1+n_2)*ga bo'linsa va* $N_1 = n_1/n_1+n_2$ bilan $N_2 = n_2/n_1+n_2$ tengligi e'tiborga olinsa:

$$N_1 d\bar{X}_1 + N_2 d\bar{X}_2 = 0. \qquad \text{(VII.10)}$$

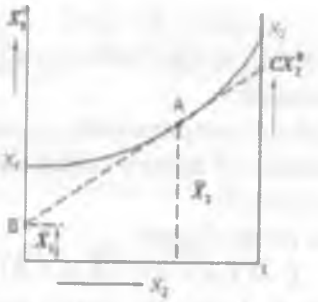
Bu tenglama ***Gibbs-Dyugem tenglamasi*** deyiladi va uning yordamida birinchi komponentning parsial molyar kattaligi ma'lum bo'lganida, ikkinchi moddaning parsial molyar kattaligini hisoblash mumkin.

$$d\bar{X}_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\bar{X}_1; \quad d\bar{X}_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\bar{X}_2 \qquad \text{(VII.11)}$$

Masalan, agar X=μ kimyoviy potensial bo'lsa, (VII.10) tenglamaga muvofiq:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0; \; d\mu_1 = \frac{N_2}{N_1} d\mu; \; d\mu_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\mu... \qquad \text{(VII.12)}$$

Parsial molyar kattaliklar odatda grafik usulda aniqlanadi (7.1-rasm) va bunda ordinata o'qiga X, abssissa o'qiga N_2 qiymati qo'yiladi. So'ng berilgan ma'lum konsentratsiyada, *masalan, A* nuqtada X–N_2 *egrisiga nisbatan urinma o'tkazilib, ordinata o'qini parsial molyar o'qi bilan kesishguncha davom ettiriladi.*



7.1-rasm. **Parsial molyar kattaliklarni aniqlash**

Ushbu urinma chizig'ini ordinata o'qlari bilan kesishgan nuqtalari (B va C)da N_2=0 va N_2=1 bo'lgandagi parsial molyar kattaliklar qiymatlari – $\bar{X}_1$ va $\bar{X}_2$ ni belgilaydi. Parsial mol kattaliklarning son qiymatini bilgandan so'ng, eritmaning turli xossalarini hisoblab topish mumkin, bunda X_1, X_2 *lar toza* 1, 2 *moddalarning xossasi.*

Eritmalarning sinflanishi

Eritmalar termodinamik nuqtayi nazardan uch turga bo'linadi

- ideal eritmalar,
- cheksiz suyultirilgan eritmalar,
- real eritmalar.

Ideal eritmalar, deb komponentlari aralashtirilganda alohida tortishish kuchi bo'lmagan, hosil bo'lishi kimyoviy ta'sirlanishsiz, ΔV=const va ΔH=const o'zgarishsiz sodir bo'ladigan eritmalarga aytiladi, ya'ni

$$F_{A\text{-}A} = F_{A\text{-}B} = F_{B\text{-}B} \quad \Delta V = 0, \ \Delta H = 0 \qquad \text{(VII.13)}$$

Demak, ideal eritmalar hosil bo'lishida doimiy ravishda ΔH=0, ΔV=0, ΔS=ΔS_{id} ga tenf bo'ladi

Ularga *o'ta suyultirilgan eritmalar* kiradi

Ideal eritmalarning *termodinamik xossalari parsial molyar kattaliklar yordamida ifodalanadi.* Masalan, 1 *mol* eritma uchun

$$\Delta V = N_1\Delta\bar{V}_1 + N_2\Delta\bar{V}_2 \qquad \Delta\bar{V} - \textit{parsial molyar hajm}$$
$$\Delta H = N_1\Delta\bar{H}_1 + N_2\Delta\bar{H}_2 \qquad \Delta\bar{H} - \textit{parsial molyar entalpiya} \qquad \text{(VII.14)}$$
$$\Delta S_{id} = N_1\Delta\bar{S}_{1\,id} + N_2\Delta\bar{S}_{2\,id} \qquad \Delta\bar{S} - \textit{parsial molyar entropiya}$$

va hokazo.

(II.37) tenglamaga muvofiq ideal gazlar aralashganda entropiyaning o'zgarishi

$$\Delta S_{id} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$$

ga teng va (VII.13) (VII.14) tenglamalardan:

$$\left.\begin{aligned} \Delta H_1 = 0;\ \Delta V_1 = 0;\ \Delta S_{1,id} = -R \ln N_1 \\ \Delta H_2 = 0;\ \Delta V_2 = 0;\ \Delta S_{2,id} = -R \ln N_2 \end{aligned}\right| \qquad \text{(VII.15)}$$

Ideal eritmalarning ideal gazlardan farqi shundaki, ideal gazlarda zarrachalar orasida o'zaro ta'sir (*tortishuv*) yo'q, lekin ideal eritmalarning zarrachalari orasida o'zaro ta'sir bor.

O'xshash xossali moddalardan tashkil topgan eritmalar ideal eritmalarga mos keladi. *Masalan*, izotoplar aralashmasi, izomerlar aralashmasi, bir gomologik qatordagi moddalar aralashmasi va hokazo.

Eritma hosil bo'lganda komponentlar kimyoviy potensialining o'zgarishi:

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \qquad \text{(VII.16)}$$

Shunga ko'ra ideal eritmalar uchun:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i;\quad d\mu_i = RTd \ln N_i = RT\frac{dN_i}{N_i} \qquad \text{(VII.17)}$$

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{TP} = \frac{RT}{N_i} \qquad \text{(VII.18)}$$

bu yerda: μ_1^0 va μ_2^0 toza erituvchi va eruvchining kimyoviy potensiali bo'lsa, u holda

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1;\quad d\mu_1 = RTd \ln N_1 = RT\frac{dN_1}{N_1}$$

va undan

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right) = \frac{RT}{N_1}$$

kelib chiqadi. Shunga ko'ra

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2;\quad d\mu_2 = RTd \ln N_2 = RT\frac{dN_2}{N_2}$$

bo'ladi va undan:

$$\left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial N_2}\right) = \frac{RT}{N_2}$$

kelib chiqadi.

Aralashayotgan moddalar *suyuq holda bo'lsa*, ideal eritmada

differensial issiqlik effekti nolga teng bo'ladi. Agar erituvchi qattiq holda bo'lsa, *Gess* qonuniga muvofiq uning erish issiqligi effekti suyuqlanish issiqlik effektiga teng bo'ladi

$$Q = Q_1 + Q_2$$

bunda, Q – erish issiqligi effekti; Q_1 – kristall panjarani buzishga sarf bo'lgan energiya (*suyuqlanish*) issiqligi, Q_2 – eruvchi va erituvchining ta'sirlanishi natijasida ajralgan issiqlik. Ideal eritmalarda Q_2=0 bo'lganligidan Q=Q_1 bo'ladi. *Ya'ni erish issiqligi eruvchining yashirin suyuqlanish issiqligiga tengdir.*

Cheksiz suyultirilgan eritma – bu xil eritmalarda erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kichik bo'ladi. Ideal bo'lmagan har qanday cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi (n_1) ideal eritmalar qonuniga bo'ysunadi. Erigan modda (n_2) esa, bo'ysunmaydi. Demak, cheksiz suyultirilgan eritmalarda erituvchiga nisbatan ideal eritmalarning hamma tenglamalarini qo'llash mumkin.

Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalar termodinamikasiga bo'ysunmaydigan eritmalar – ***real eritmalar*** jumlasiga kiradi.

Real eritmalar. Termodinamik aktivlik

Real eritmalar ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalar qonuniga bo'ysunmaydi. *Real eritmalarning xossalari eritma konsentratsiyasidan tashqari eritmaning komponentlari orasidagi o'zaro ta'sirga ham bog'liq.* Shunga ko'ra eritmaning xossalari bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni o'rganishda bu ta'sirni ham e'tiborga olish kerak. ***Lyuisning*** real eritmalar nazariyasida shu holat e'tiborga olingan. Real gazlar uchun bosim P o'rniga uchuvchanlik f ifodasining qo'llanilishini ko'rgan edik. Xuddi shunga o'xshash, real eritmada konsentratsiya (C yoki N) o'rniga termodinamik aktivlik a qo'llaniladi. Lyuis ta'rifiga ko'ra:

$$a = \gamma C$$

bunda: a – termodinamik aktivlik;

γ – termodinamik aktivlik koeffitsiyenti (yoki *aktivlik koeffitsiyenti);*

C – konsentratsiya *(turli ifodalarda molyar, mol/l, mol nisbati va hokazo).*

Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarda $\gamma=1$ va $a=C$ ga teng bo'lib, γ – zarrachalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini aks ettiadi Termodinamik aktivlik koeffitsiyenti ma'lum real eritma xossalarini qabul qilingan standart holatdan *(ideal gaz, ideal eritma va hokazo holatlardan)* chetlanishini xarakterlaydi.

Termodinamik tenglamalar real eritmalarga to'g'ri kelsin uchun ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarga mansub termodinamik tenglamalardagi konsentratsiya ifodasi o'rniga termodinamik aktivik ifodasini qo'llash kerak. *Masalan,* komponentlarning kimyoviy potensiali quyidagicha:

Ideal eritma	*Real eritma*	
$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$;	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$;	(VII.19)
$d\mu_i = RTd \ln N_i$	$d\mu_i = RTd \ln a_i$	

ya'ni

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = RTd \ln a_1$$
$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2; \quad d\mu_2 = RTd \ln a_2 \qquad \text{(VII.20)}$$

bu yerdagi 1, 2 sonlar – erituvchi va eruvchiga mansub belgilar; μ^0 – standart holatdagi *kimyoviy potensial* deyiladi. Bir birida cheksiz nisbatda aralashadigan komponentlarning eritmalari uchun

$$\gamma = 1, a = 1 \text{ va } \mu_1 = \mu_1^0, \quad \mu_2 = \mu_2^0.$$

Masalan, $C_6H_6 + C_6H_{12}$; $C_6H_{12} + CCl_4$; $C_6H_6 + CCl_4$ – kabi qutblanmagan, assotsiyalanmagan moddalar eritmasida ularni bir xil agregat holatda aralashtirilganda $\Delta V = 0$; $\Delta H = 0$ ga teng bo'ladi. Lekin entropiyaning o'zgarishi ideal gazdagidek bo'lib, *bir xil va har xil molekulalarning tortishuvi deyarli teng*, ya'ni ideal eritmaga yaqinlashadi. Shunga ko'ra, $\gamma=1$, $a=c$ *deb qabul qilinsa, ko'p xato bo'lmaydi*

Kimyoviy potensialni hisoblashda eritmani tashkil qilgan moddalarning *(komponentlar)*ning xossasiga qarab ikki xil standart holat qabul qilinadi.

Birinchi standart holat – agar komponentlari bir-birida har xil nisbatda aralashsa, standart holat sifatida toza moddalar qabul qilinadi va aktivlik koeffitsiyenti birga teng bo'ladi, ya'ni $\gamma=1$ va $a_1=1$; $a_2=1$. Demak, bunday holatda (VII 19) tenglamaga muvofiq

$$\mu_1 = \mu_1^{0,1}; \quad \mu_2 = \mu_2^{0,2}$$

«1» raqami 1 standart holat boyicha hisoblanganini ko'rsatadi

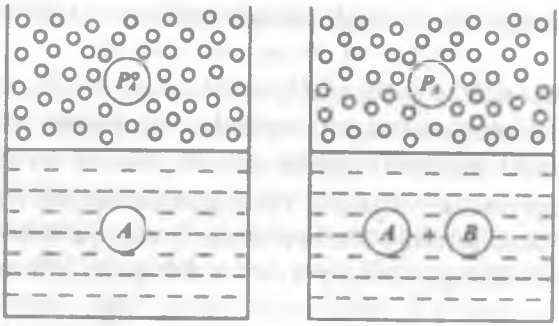
Ikkinchi standart holat – agar komponentlardan biri boshqasida chegarali nisbatda erisa *(masalan, qattiq modda va gazlarning suyuqlikda erishi)*, erituvchi uchun birinchi standart holat qabul qilinadi. Eruvchi modda uchun shu moddaning konsentratsiyasi birga teng bo'lgan eritma qabul qilinadi. Bu holatda aktivlik koeffitsiyenti birga teng (γ=1), *deb qabul qilinadi. Demak,* $a_2=c=1$ *va (VII.19) tenglamaga muvofiq.*

$$\mu_i = \mu_i^0$$

Eritmalarning muvozanati. Komponentlarning eritma ustidagi bug' bosimlari

Moddalarning bug' bosimi *fundamental xossalaridan* biri bo'lib, u bir qancha boshqa xossalarni belgilaydi. Bu yeritmalar uchun ham taalluqlidir.

Uchuvchan bo'lmagan birorta *B* component erishidan hosil bo'lgan eritma ustidagi bug' bosim (P_A) toza erituvchining to'yingan bug' bosimi (P_A^o) dan farq qiladi (7.2-rasm).

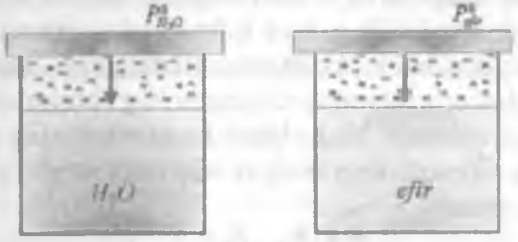


7.2-rasm. **Toza erituvchi ustidagi to'yingan bug' bosimi (P_i^o) va eritma ustidagi bug' bosimi (P_A)**

Eritmalarning bug' bosimi eritmaning ***tarkibi*** va uning ***komponentlarining xossasiga*** bog'liq. Ideal eritmalarning eng xarakterli xossasi eritma komponentlarining bug' bosimi va konsentratsiya o'rtasidagi bog'liqlikdir. Istagan komponent konsentratsiyasining o'zgarishi, bug'dagi ya'ni uning eritma ustidagi porsial bosimini o'zgarishiga olib keladi.

Raul qonuni (1830–1901) ***erigan moddaning erituvchining fizik xossalariga ta'siriga oid*** Bu qonun termodinamikkaning ikkinchi qonunidan kelib chiqadi. Ya'ni, (G=0) termodinamik muvozanatdagi fizikaviy jarayonlar uchun taa'luqlidir. Bunda molekulyar-kinetik mulohazalar ham muhim rol o'ynaydi.

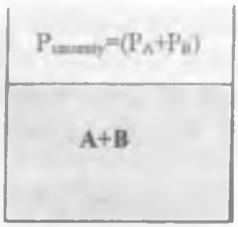
Misol: agar usti yopiq idishga ikki xil tabiatli toza erituvchi solinsa, bug'lanish va kondensatsiya sodir bo'ladi. Ma'lum vaqtdan so'ng sistemada dinamik muvozanat (G=0) hosil bo'ladi. Ya'ni suyuqlik sathidan bug'lanayotgan zarrachalar (*vaqt birligida*) gaz muhitidan suyuqlikka o'tayotgan zarrachalar soniga teng bo'ladi.



Suyuqlik bilan muvozanatda turgan bug' – *to'yingan bug' deyiladi. To'yingan bug' bosimi – suyuqlikning bug' holatga o'tishga intilishidir.* Bunday toza erituvchining bug' bosimi yoki to'yingan bug' bosimi P_0 bilan belgilanadi. Toza suyuqlikning to'yingan bug' bosimi faqat uning *tabiatiga bog'liq*. Suyuqlik molekulalari orasidagi *tortishish, ta'sirlashish* kuchlari qancha kuchli bo'lsa, uning ustidagi bug' bosimi shuncha past bo'ladi va aksincha, sust bo'lsa, uning to'yingan bug' bosimi shuncha yuqori bo'ladi. *Yuqoridagi rasmda **toza efirning** to'yingan bug' bosimi yuqoriligi ko'rinib turibdi.*

Bug' bosimining qiymati berilgan haroratda barometrlarda o'lchanadi. Berilgan haroratda toza erituvchining to'yingan bug' bosimi (P_0) doimiy qiymatga ega va erituvchining termodinamik xarakteristikasi hisoblanadi. Haroratning ortishi **Le-Shatele prinsipiga** muvofiq erituvchi ustidagi bug' bosimini oshiradi, chunki bug'lanish endotermik jarayon $\Delta H_{bug'l}>0$.

Bizga 2 ta suyuqlik aralashmasi berilgan bo'lsa, uni isitilsa, A va B moddalar bug'lanadi. To'yingan bug' bosimini hosil qilishda ikkala komponent qatnashadi.



Bunda aralashma ustidagi to'yingan bug' bosimi ikkala suyuqlikning parsial bug' bosimlari yig'indisidan iborat

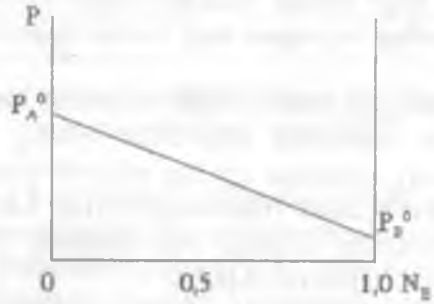
$$P_{umum}=P_A+P_B$$

P_A, P_B – A va B suyuqliklarning parsial bug' bosimlari (**parsial bug' bosimi** – *to'yingan bug' bosimining bitta suyuqlikka to'g'ri keladigan qismi*).

Bug' tarkibidagi A va B komponentlar miqdorlarining nisbati, suyuq aralashma tarkibidagi A va B lar miqdorlarining nisbati bilan bir xil bo'lmaydi. Chunki ikkala suyuqlikning bug' bosimlari har xil bo'ladi. Bunday eritmalarning to'yingan bug' bosimlarini o'rganib, **Raul** quyidagi xulosaga keldi: **biror komponentning parsial bug' bosimi uning suyuqlikdagi molyar hissasiga to'g'ri proporsional (Raulning I qonuni)**

$$P_A = K \cdot N_A \quad P_B = K \cdot N_B. \qquad \text{(VII 21)}$$

Agar uchuvchan erituvchiga uchmaydigan modda solinsa (*shakar, osh tuzi*) eritmada erituvchi konsentratsiyasi kamayadi. Gaz fazasiga o'tayotgan erituvchi zarrachalarining soni xam kamayadi. Erituvchining kimyoviy potensiallari kamayadi. Binobarin, uchuvchan bo'lmagan birorta B komponent erishidan hosil bo'lgan eritma ustidagi bug' bosim (P_B^0) toza erituvchining toyingan bug' bosimi (P_A^0)dan farq qiladi (*7.3-rasm*).



7.3-rasm. **Toza erituvchi ustidagi toyingan bug' bosimi (P_A^0) va eritma ustidagi bug' bosimi (P_B^0).**

Eritma qancha ***konsentrik bo'lsa***, eritma ustidagi erituvchi bug' bosimi shuncha past bo'ladi. Shu yerda **Raulning I** qonuni formulasiga murojaat qilamiz:

$$P_A = K \cdot N_A \quad P_B = K \cdot N_B.$$

K – proporsionallik koeffitsiyenti.

N_A=1 bo'lganda $K = P_A = P_A^0$ bo'ladi va har bir komponent uchun Raul qonuni formulalarini quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$\left.\begin{array}{l} P_A = P_A^0 \cdot N_A \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B \end{array}\right\} \; P = P_A + P_B = N_A P_A^0 + N_B P_B^0 \quad \text{(VII.22)}$$

Raulning I qonuni formulasini **noelektrolit qattiq moddalarning eritmalari** uchun keltirib chiqarish mumkin (*suvdagi eritmalari elektr tokini o'tkazmaydigan moddalar* ***noelektrolitlar deyiladi.*** *Qand, glitsirin, spirt, mochevina kabi moddalarning suvdagi past konsentratsiyali eritmalari Vant-Goff va Raul qonuniyatlariga bo'ysinadi).*

$$N_A + N_B = 1$$

ekanligidan

$$N_A = 1 - N_B$$

kelib chiqadi.

N_A – erituvchining molyar hissasi;

N_B – erigan moddaning molyar hissasi $P = P_2^0 + N_1(P_1^0 - P_2^0)$

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A = P_A^0 \cdot (1 - N_B)$$

$$P_A = P_A^0 - P_A^0 \cdot N_B \quad \text{undan} \quad P_A^0 \cdot N_B = P_A^0 - P_A$$

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B \quad \text{yoki} \quad \frac{P^0 - P}{P^0} = N_B. \qquad \text{(VII.22.a)}$$

Bu yerda: P^0 – toza erituvchi ustidagi to'yingan bug' bosimi, Pa;

P – eritma ustidagi erituvchining to'yingan bug' bosimi, Pa;

$P^0 - P = \Delta P$ – eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining absolyut *pasayishi (depressiya),*

$\frac{P^0 - P}{P^0}$ – eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy kamayishi.

Yuqoridagi (VII.22.a) tenglamadan Raulning I qonunining yana bir ta'rifi kelib chiqadi: **Uchuvchan bo'lmagan noelektrolit modda saqlagan eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar hissasiga teng.**

Eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi – ***haroratga, erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmay, faqat eritma konsentratsiyasiga bog'liq.***

Shuni ta'kidlash lozimki, Raul qonuni asosan *ideal eritmalarga*, qisman *suyultirilgan real eritmalarga* ham hosdir.

Bu qonun asosida eritma ustidagi bug' bosimini hisoblab topish mumkin, **masalan,** 18 *g* glukozaning 1000 *g* suvdagi eritmasi ustidagi bug' bosimi 100 °C da nechaga teng bo'ladi? Toza suvning shu haroratdagi bug' bosimi 101,325 kPa.

Yechish:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_B \quad \text{dan} \quad P = P^0 \cdot (1 - N_B).$$

Glukozaning eritmadagi molyar hissasi:

$$N_B = \frac{n_{glukoza}}{n_{suv} + n_{glukoza}} = \frac{\frac{18}{180}}{\frac{1000}{18} + \frac{18}{180}} = 0,015$$

$$P = P^0 \cdot (1 - N_B) = 101,325\ (1 - 0,015) = 99,78 \text{ kPa}.$$

Demak, eritma ustidagi bug' bosimi **99,78 kPa** ga teng

Raul qonuni ifodasini nazariy keltirib chiqaramiz:

Eritma o'z bug'i bilan muvozanatda bo'lganda har qaysi komponentning eritmadagi va bug'dagi kimyoviy potensiallari o'zaro teng bo'ladi, masalan, *i* – komponent uchun:

$$\mu_i = \mu_i'$$

μ_i, μ_i' – komponentning eritmadagi va bug' fazadagi kimyoviy potensiali. Agar *i* – komponentning bug'i ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilinsa, (II.79), (VII.17) va (VII.19) tenglamalarga muvofiq:

$$d\mu_i = d\mu_i' = RTd \ln P_i \qquad \text{(VII.23)}$$

bundan: $d \ln P_i = \frac{d\mu_i}{RT}$.

Demak, agar μ_1, μ_2 – erituvchi va eruvchining kimyoviy potensiallari, P_1, P_2 erituvchi va eruvchi moddalarning eritma ustidagi parsial bug' bosimlari bo'lsa:

$$d \ln P_1 = \frac{d\mu_1}{RT}; \quad d \ln P_2 = \frac{d\mu_2}{RT}.$$

Muvozanat holatda esa, $\mu_i = \mu_i'$; $d\mu_i = d\mu_i'$ bo'ladi. (II.79) tenglamada T=const bo'lganda: $dF = -PdV = \frac{RT}{V} dV = RTd \ln P$ va bundan $d\mu = RTd \ln N$

$$\mu_i = \mu_0 + RTP_i;\quad d\mu_i = RTd\ln N_i$$
(VII.23) tenglamadan
$$\mu_i = \mu_0 + RT\ln P_i;\quad d\mu_i = RTd\ln N_i \qquad \text{(VII.24)}$$

Demak, $d\ln P_i = d\ln N_i$. Darhaqiqat, (VII 17) va (VII 21) tenglamalardan

$$d\ln P_i = d\ln N_i.$$

Bu tenglamaning chap tomonini P_i^0 dan P_i gacha va o'ng tomonini $N_i = 1$ dan N_i gacha integrallansa:

$$\ln\frac{P_i}{P_i^0} = \ln N_i \quad \text{yoki} \quad \frac{P_i}{P_i^0} = N_i \qquad \text{(VII.25)}$$

bo'ladi. Bu yerda: P_i^0 va P_i – *toza i – komponentning va shu komponentning eritmadagi konsentratsiyasi* N_i *bo'lganda, eritma ustidagi bug' bosimi.* (VII 25) tenglamadan bir-birida cheksiz nisbatda eriydigan (aralashmaga) 1- va 2-suyuqliklar uchun

$$P_1 = N_1 \cdot P_1^0;\ P_2 = N_2 \cdot P_2^0.$$

Eritmaning umumiy bug' bosimi P komponentlarning eritmadagi bug' bosimlarining yig'indisiga teng:

$$P = P_1 + P_2 = N_1P_1^0 + N_2P_2^0,$$

agar $N_2 = 1 - N_1$ ekanligi e'tiborga olinsa:

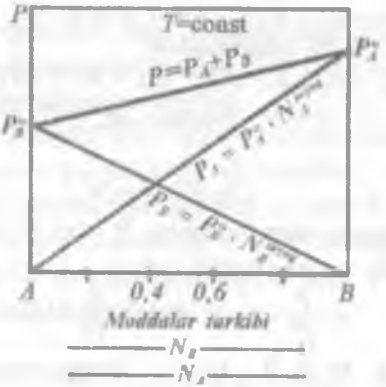
$$P = P_2^0 + N_1(P_1^0 - P_2^0) \qquad \text{(VII.26)}$$

kelib chiqadi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun Raul qonuni ***faqat erituvchiga nisbatan to'g'ri keladi,*** erigan modda uchun esa qo'llanilmaydi.

Ideal eritmalarda bir komponentning bug'lanishiga ikkinchi komponent xalal bermaydi Shuning uchun ularda istalgan komponentning parsial bug' bosimi va eritma ustidagi umumiy *bug' bosimi* Raul qonuniga binoan *tarkibga* bog'liq ravishda to'g'ri chiziq bo'yicha o'zgaradi *(7.4-rasm)* hamda tajribada topilgan parsial va umumiy bug' bosimlari nazariy yo'l bilan hisoblab chiqarilgan natijalarga mos tushadi.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, komponentlar bug' bosimi chizig'i koordinatlar boshidan boshlanib, p_A^* va p_B^* nuqtalarda tugaydi, bu nuqtalar (p_A^* va p_B^*) A va B komponentlarning toza *(individual)* holdagi bug' bosimiga to'g'ri keladi. Chunki Raul qonuni bo'yicha $P_A = P_A^* \cdot N_A$ edi, $N_A = 1$ bo'lsa, $P_A = P_A^*$ holatga to'g'ri keladi



7.4-rasm **Ideal eritmalar uchun bug'ning parsial va umumiy bosimini tarkibga bog'liqligi**

N_A=0 bo'lsa, P_A=0 (toza *B* komponentga) holatga to'g'ri keladi (ya'ni *A* suyuqlikka *B* suyuqlikdan qo'shib borgan sari *A* suyuqlik molekulalari miqdori kamayib boradi. Shu bilan birgalikda aralashma ustidagi *A* suyuqlikning parsial bosimi ham *kamayib* boradi. *B* komponentning molyar hissasi esa ortib boradi va uning P_A^* – parsial bosimini ortishiga olib keladi).

Ideal eritma ustidagi umumiy bug' bosimi komponentlar parsial bug' bosimi yig'indisiga teng

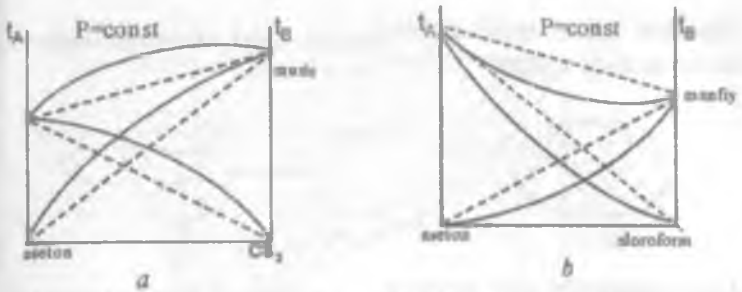
$$P_{umum} = P_A + P_B = P_A^* N_A + P_B^* N_B.$$

Lekin ***real eritmalar*** bu qonundan mustasnodir. Real eritmalar uchun Raul qonuni

$$P_1 = P_1^0 a_1; \quad P_2 = P_2^0 a_2 \qquad \text{(VII.27)}$$

Ularga *spirt-suv; spirt-efir; atseton-xloroform; aseton-uglerod sulfid* (CH_3COCH_3–CS_2) kabi sistemalar kiradi.

Agar bir suyuqlik molekulalari orasidagi ta'sir har xil molekulalar orasidagi ta'sir kuchidan farq qilsa, suyuqliklar aralashmasi hosil bo'lish jarayoni issiqlik ajralib chiqish yoki yutilish bilan boradi, hajm o'zgaradi ($\Delta H \neq 0$; $\Delta V \neq 0$). Bunday sistemalarda aralashma tarkibi bilan bug' bosimi o'rtasidagi to'g'ri chiziqli bog'lanishda *chetlanish* kuzatiladi. Ideal suyuq aralashmalardagi to'g'ri chiziqlar **qavariq** *(musbat chetlanishda)* chiziq va **botiq** *(manfiy chetlanishda)* chiziq bilan almashinadi *(7.5-rasm, a* va *b).*



a *b*

7.5-rasm. Bug' bosimi ta i tarkib diagrammasi:
a – Raul qonunidan musbat chetlanish, b – Raul qonunidan manfiy chetlanish.

Manfiy chetlanishda komponent larining egrilari ideal eritmalarning bo'ladi. Manfiy chetlanish har xil m kuchi bir xil molekulalar orasidagi ganda kuzatiladi:

$$F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}.$$

Bunday suyuqliklar aralashganda ***issiqlik ajralib chiqadi,*** sistema hajr komponentlarning bug'lanish issiqlig nish issiqligiga qaraganda kop, to'y malarnikidan kam bo'ladi.

Shunday qilib, real eritmalarda i molekulalar orasida ta'sirlashuv borli

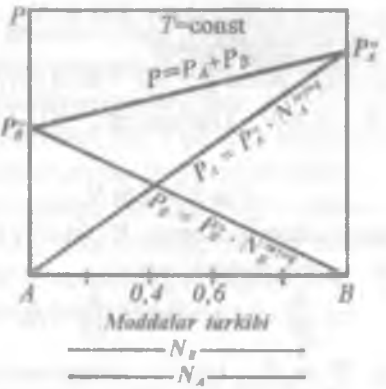
$$A+B=AB$$

hosil bo'lganini *(ya'ni zarrachalar y* di), *AB* ning suyuqlikdan bug'a o'tis bo'lishini ko'rsatadi. Demak *komp manfiy chetlanish yuz beradi.*

Musbat chetlanishda kompone bosimlari egrisi ideal eritma to'g'ri Musbat chetlanish $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$ kita toza individual komponent mo kuchi har xil molekulalar (*A–B*) orasi liroq bo'lgan suyuq aralashmalarda *ning maydalanishi kuzatiladi)*

nentlar va aralashma bug' bosim- ing to'g'ri chiziqlaridan *pastda* l molekulalar orasidagi tortishish gi tortishish kuchidan katta bo'l- nda bir-biri bilan ta'sirlashadi va hajmi kamayadi. Bu yeritmalarda qligi toza suyuqliklarning bug'la- to'yingan bug' bosimi ideal erit- da issiqlik ajralib chiqishi *A* va *B* orligini, uning natijasida *=AB* ar yiriklashadi, *assotsiatsiyalana-* o'tishi *A* va *B* ga nisbatan qiyinroq *omponentlar birikma hosil qilsa,*

onentlar va aralashmaning bug' g'ri chizig'idan *yuqorida* o'tadi. - bo'lganda kuzatiladi, ya'ni ik- molekulalari orasidagi tortishish rasidagi tortishish kuchidan kuch- da kuzatiladi (*ya'ni zarrachalar-*



7.4-rasm. **Ideal eritmalar uchun bug'ning parsial va umumiy bosimini tarkibga bog'liqligi**

N_A=0 bo'lsa, P_A=0 (toza B komponentga) holatga to'g'ri keladi (ya'ni A suyuqlikka B suyuqlikdan qo'shib borgan sari A suyuqlik molekulalari miqdori kamayib boradi. Shu bilan birgalikda aralashma ustidagi A suyuqlikning parsial bosimi ham *kamayib* boradi. B komponentning molyar hissasi esa ortib boradi va uning P_A^* – parsial bosimini ortishiga olib keladi).

Ideal eritma ustidagi umumiy bug' bosimi komponentlar parsial bug' bosimi yig'indisiga teng

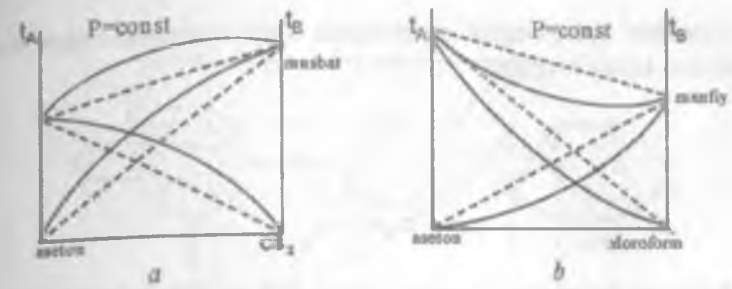
$$P_{umum} = P_A + P_B = P_A^* N_A + P_B^* N_B.$$

Lekin ***real eritmalar*** bu qonundan mustasnodir. Real eritmalar uchun Raul qonuni

$$P_1 = P_1^0 a_1; \quad P_2 = P_2^0 a_2 \qquad \text{(VII.27)}$$

Ularga *spirt-suv; spirt-efir; atseton-xloroform; aseton-uglerod sulfid* (CH_3COCH_3–CS_2) kabi sistemalar kiradi.

Agar bir suyuqlik molekulalari orasidagi ta'sir hai xil molekulalar orasidagi ta'sir kuchidan farq qilsa, suyuqliklar aralashmasi hosil bo'lish jarayoni issiqlik ajralib chiqish yoki yutilish bilan boradi, hajm o'zgaradi ($\Delta H \neq 0$; $\Delta V \neq 0$). Bunday sistemalarda aralashma tarkibi bilan bug' bosimi o'rtasidagi to'g'ri chiziqli bog'lanishda *chetlanish* kuzatiladi. Ideal suyuq aralashmalardagi to'g'ri chiziqlar **qavariq** *(musbat chetlanishda)* chiziq va **botiq** *(manfiy chetlanishda)* chiziq bilan almashinadi *(7.5-rasm, a* va *b)*.



a *b*

7.5-rasm. **Bug' bosimi tarkib diagrammasi:**
a – Raul qonunidan musbat chetlanish; b – Raul qonunidan manfiy chetlanish.

Manfiy chetlanishda komponentlar va aralashma bug' bosimlarining egrilari ideal eritmalarning to'g'ri chiziqlaridan *pastda bo'ladi* Manfiy chetlanish har xil molekulalar orasidagi tortishish kuchi bir xil molekulalar orasidagi tortishish kuchidan katta bo'lganda kuzatiladi:

$$F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}.$$

Bunday suyuqliklar aralashganda bir-biri bilan ta'sirlashadi va ***issiqlik ajralib chiqadi,*** sistema hajmi kamayadi Bu yeritmalarda komponentlarning bug'lanish issiqligi toza suyuqliklarning bug'lanish issiqligiga qaraganda ko'p, to'yingan bug' bosimi ideal eritmalarnikidan kam bo'ladi

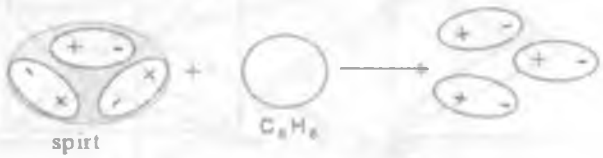
Shunday qilib, real eritmalarda issiqlik ajralib chiqishi *A* va *B* molekulalar orasida ta'sirlashuv borligini, uning natijasida:

$$A+B=AB$$

hosil bo'lganini *(ya'ni zarrachalar yiriklashadi, assotsiatsiyalanadi), AB* ning suyuqlikdan bug'ga o'tishi *A* va *B* ga nisbatan qiyinroq bo'lishini ko'rsatadi. Demak, *komponentlar birikma hosil qilsa, manfiy chetlanish yuz beradi.*

Musbat chetlanishda komponentlar va aralashmaning bug' bosimlari egrisi ideal eritma to'g'ri chizig'idan *yuqorida* o'tadi. Musbat chetlanish $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$ bo'lganda kuzatiladi, ya'ni ikkita toza individual komponent molekulalari orasidagi tortishish kuchi har xil molekulalar (*A–B*) orasidagi tortishish kuchidan kuchliroq bo'lgan suyuq aralashmalarda kuzatiladi (*ya'ni zarrachalarning maydalanishi kuzatiladi).*

Masalan. spirt-benzol sistemasida spirt a*ssotsiyalangan* molekulalardan tashkil topgan:



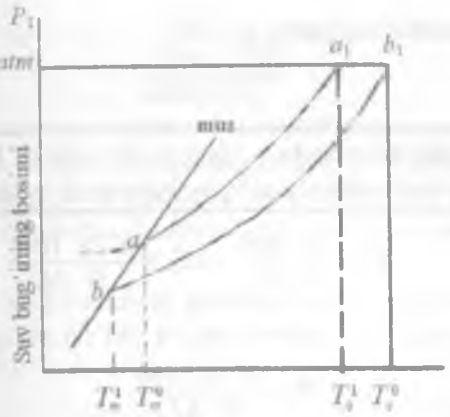
Assotsiyalangan spirt molekulalari benzol molekulalari ta`sirida *dissotsiatsiyalanadi*. Shu sababli bug' bosimi ortadi va diagrammada *qavariq* chiziq hosil bo'ladi

Musbat chetlanish bilan hosil bo'ladigan eritmalarda ***issiqlik yutiladi***, bu esa o'z navbatida, bug'lanishni osonlashtiradi Shu sababli sistema ustidagi bug' bosimi Raul qonuni bo'yicha hisoblangandan ko'p bo'ladi.

Eritmalarning muzlash va qaynash haroratlari

Faraz qilaylik, biror uchuvchan bo'lmagan (masalan, qattiq) modda biror suyuqlikda *(masalan, suvda)* erib, cheksiz suyultirilgan eritma hosil qilsin Bunda eritmaning bug' bosimi (P) erituvchining eritmadagi bug' bosimi P_1 ga teng bo'ladi va erituvchi uchun ***Raul qonunini*** qo'llash mumkin bo'ladi. *7.6-rasmda* sof erituvchi bug' bosimi P^0 ning va eritma *bug' bosimi P ning* harorat bilan o'zgarishi tasvirlangan. (II.98) tenglamada harorat o'zgarishi bilan bug' bosimining naqadar keskin o'zgarishi bir fazadan ikkinchi fazaga o'tish issiqlik *(yashirin issiqlik)* qiymatiga bog'liq ekanligi ko'rsatilgan edi. Muzlash *(yoki suyuqlanish)* issiqligi bug'lanish issiqligidan ancha katta bo'ladi Harorat o'zgarishi bilan qattiq moddaning bug' bosimi suyuq moddaning bug' bosimiga qaraganda keskin o'zgaradi. Shu sababli harorat o'zgarishi bilan qattiq moddaning bug' bosimi erituvchi va eritmaning bug' bosimlarini kesib o'tadi.

Suyuq va qattiq moddalarning kimyoviy potensiallari *(yoki bug' bosimlari)* bir-biriga tenglashganda muzlash *(yoki suyuqlanish)* ro'y beradi *(7.6-rasm)*. Demak, muzlash *(suyuqlanish)* haroratida suyuq va qattiq moddalarning bug' bosimlari bir-biriga tenglashadi, *a* nuqtada erituvchi *(suv)*ning bug' bosimi, *b* nuqtada eritmaning bug' bosimi muzning bug' bosimi bilan tenglashadi



7.6-rasm. **Eritma ustidagi erituvchi harorat bug' bosimi va eritmaning qaynash *(muzlash)* haroratining erigan modda konsentratsiyasiga bog'liqligi:** aa_1 – toza erituvchi; bb_1 – eritma.

a nuqtada suv va *b* nuqtada esa eritma muzlaydi. Suvning bug' bosimi T^0 haroratda, eritmaning bug' bosimi esa T^1 haroratda muzning bug' bosimiga tenglashadi. Demak, T^0 suvning va T^1 eritmaning muzlash haroratidir. Diagrammada ko'rsatilishicha, T^1 hamma vaqt T^0 dan past bo'ladi. Shunday qilib, *eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi.*

Eritma toza erituvchidan farqli o'laroq, to'laligicha bitta doimiy haroratda qotmaydi. Ma'lum bir haroratda *kristallar* paydo bo'lib, harorat pasayishi bilan kristallar soni ortadi va pirovardida butunlay qotadi. Suyultirilgan eritmalar toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi.

Lomonosov o'z davrida dengiz suvi 273 °K emas, balki pastroq haroratda muzlashini isbotlagan. Bu keyinchalik Raulning ikkinchi qonuniga asos bo'ldi.

Eritmalarning muzlash harorati T_m – muzlash haroratining pasayish qiymati bilan xarakterlanadi, ya'ni

$\Delta T_m = T_{erituvchi} - T_{eritma}$ – eritma muzlash haroratining pasayishi deyiladi.

$$\Delta T_m = K \cdot C_m \qquad \text{(VII.28)}$$

Eritma muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyalligiga to'g'ri proporsional.

K – krioskopik konstanta bo'lib,

$$K = \frac{RT_0^2}{\rho \cdot 1000}$$

Krioskopik konstanta – 1000 *g* erituvchida 1 *mol* modda eriganda, uning muzlash harorati qanchaga pasayishini bildiradi

$$C_m = \frac{g \cdot 1000}{G \cdot M}; \quad \Delta T_m = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot M}$$

bundan

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_m} \qquad \text{(VII.29)}$$

Suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda ***suyuqlik qaynay boshlaydi.*** Eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi $T_1 \geq T^0$; $\Delta T = T_1 - T^0$; ΔT – *eritma qaynash haroratining ko'tarilishi*, deb ataladi. *Eritma muzlash haroratidining pasayishi va qaynash haroratining ko'tarilishi eritmaning* ***konsentratsiyasiga*** *proporsionaldir.* Eritmaning konsentratsiyasi ortgan sari erituvchi bilan eritmaning bug' bosimlari orasidagi tafovut kattalashadi, ΔT ham ortadi, ya'ni

$$\Delta T_q = E \cdot C_m \qquad \text{(VII.30)}$$

bunda, C_m – molyal konsentratsiya;

E – faqat erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lgan, mutanosiblik kattaligi.

Ebulioskopik konstanta – 1000 *g* erituvchida 1 *mol* modda eriganda, eritmaning qaynash harorati qanchaga ortishini ko'rsatadi.

$$\frac{RT^2}{1000 \cdot \lambda} = E \quad \textbf{\textit{ebulioskopik konstanta.}}$$

Agar C=1 bo'lsa, $\Delta T_q = E$ bo'ladi

$$C_m = \frac{g \cdot 1000}{G \cdot M}$$

bunda: M – *erigan moddaning molekulyar massasi*. C ning bu qiymatini (VII.30) tenglamaga qo'yilib, M hisoblash mumkin:

$$\Delta T_q = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot M}$$

bundan

$$M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_q} \qquad \text{(VII.31)}$$

bu yerda g, G – eruvchi va erituvchining massasi

Shunday qilib, erigan moddaning molekulyar massasini eritma muzlash haroratining pasayishidan *(krioskopik usul)* yoki qaynash haroratining ko'tarilishidan *(ebulioskopik usul)* foydalanib, aniqlash mumkin

Ebulioskopik va krioskopik konstantalarning qiymati erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lib, erigan modda tabiatiga va miqdoriga bog'liq emas.

7.2-jadval

Ayrim erituvchilarning ebulioskopik va krioskopik konstantalari

Erituvchi modda	*K, grad/mol*	*E, grad/mol*	*Erituvchi modda*	*K, grad/mol*	*E, grad/mol*
Sirka kislota	3,90	2,93	Etanol	-	1,23
Benzol	5,12	2,64	Naftalin	6,8	5,65
Kamfora	40,0	-	Suv	1,86	0,514

Turli eruvchilarning qanday bo'lmasin biror erituvchidagi bir molyar eritmasida erigan moddalarning molekulalar soni bir xil bo'ladi. Demak, Raul qonuniga muvofiq bug' bosimining pasayishi ham bir xil bo'ladi.

Bu natijalarni parsial *molyar kattaliklar qoidasidan foydalanib ham olish mumkin.*

Muzlash haroratida eritmadagi erituvchi qattiq holdagi eruvchi bilan muvozanatda bo'ladi. Erituvchining eritmadagi kimyoviy potensiali μ_1 – muzlash haroratiga va eritmaning tarkibiga, qattiq holatdagi erituvchining kimyoviy potensiali μ_1^0 esa muzlash haroratiga bog'liq. Suyuq va qattiq fazalar muvozanatda bo'lganda

$$\mu_1(N_1 T) = \mu_1^0(T) \qquad \text{(VII.32)}$$

T – *muzlash harorati.*

Bu ifoda to'la differensiallansa

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,P} dN_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{N_1,P} dT = \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T}\right)_P dT \ldots \qquad \text{(VII.33)}$$

va (II.61) ga o'xshash

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right) = -\bar{S}_1; \quad \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T}\right) = -S_1^0 \qquad \text{(VII 34)}$$

bunda: $\bar{S}_1$ – erituvchining (ma'lum konsentratsiyada) eritmadagi parsial mol entropiyasi;

$\bar{S}_0$ – bir mol toza erituvchining entropiyasi

Bu ifodalar (VII.32) ga qo'yilsa:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,P} dN_1 = \Delta \bar{S}_1 dT \ldots \qquad \text{(VII 35)}$$

Bu tenglamada $\Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - \bar{S}_1^0$ eritma hosil bo'lish jarayonidagi erituvchining parsial molyar entropiyasining o'zgarishi. Tenglama (II.30) ga o'xshash:

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_1}{T} \qquad \text{(VII.36)}$$

T – muzlash harorati.

$\Delta \bar{H}_1$ – qattiq holdagi erituvchidan eritma hosil bo'lganda erituvchining porsial molyar entalpiyasining o'zgarishi yoki muzlash haroratida qattiq erituvchining shu berilgan tarkibdagi eritmada differensial erish issiqligi;

$\Delta \bar{H}_1$ – erituvchining molyar suyuqlanish issiqligi

Demak, (VII 34), (VII.35) tenglamadan:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_1}\right) = \frac{T}{\Delta H_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,P} \qquad \text{(VII.37)}$$

Bu tenglamada $\left(\frac{\partial T}{\partial N_1}\right) > 0$. Demak, N_1 kamayishi, ya'ni N_2 *(eruvchi)* ortishi bilan eritmaning *muzlash harorati* pasayib boradi

Agar (VII 37) tenglamaga $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N_1}\right)$ qiymati (VII.18) dan olib qo'yilsa:

$$dT = \frac{RT^2}{H_1} d \ln N_1 \qquad \text{(VII.37.a)}$$

bo'ladi va bu tenglamani T (*eruvchining muzlash harorati*)dan T_1 (*eritmaning muzlash harorati*)gacha va konsentratsiya N=1 dan N_1 gacha integrallansa

$$\Delta T = \frac{T\,T_1}{H_1} \ln N_1 \qquad \text{(VII.38)}$$

kelib chiqadi.

Suyultirilgan eritmalar uchun taxminan $T = T_1$ ga teng deb qabul qilish mumkin. $\ln N_1$ ni qatorlarga ajratilganda:

$$-\ln N_1 = -\ln(1 - N_2) = N_2 \qquad \text{(VII.38.a)}$$

va eritma kuchli suyultirilganda eritmadagi eruvchini mollar sonini erituvchining mollar soniga teng, deb qabul qilish mumkin:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + \frac{1000}{M}} = \frac{n_2 \cdot M}{1000} \qquad \text{(VII.38.b)}$$

M – erituvchining molekulyar massasi, n_2 – 1000 erituvchidagi eruvchining mollar soni, ya'ni eritmaning molyal konsentratsiyasi (C) dir. Demak, (VII.38) tenglamadan:

$$\Delta T = \frac{T\,T_1}{H_1} \ln N_1 = \frac{RT^2}{H_1} \cdot \frac{n_2 \cdot M}{1000} = \frac{RT}{H} C \qquad \text{(VII.39)}$$

H – yashirin suyuqlanish issiqligi.

Agar C bo'lsa:

$$\frac{RT^2}{H_1} = K$$

bo'ladi va

$$\Delta T_m = K \cdot C \qquad \text{(VII.40)}$$

ga tengdir.

K – krioskopik konstanta deyiladi.

Eritmaning ***qaynash jarayoni uchun*** ham xuddi shu usulda tenglama keltirib chiqarish mumkin $E = \frac{RT^2}{H_1}$, H – yashirin bug'lanish issiqligi va T – erituvchining qaynash harorati.

E – ebulioskopik konstantasini suv uchun hisoblab chiqaraylik: 1 g suv 100 °C da bug'ga aylanganda 539 *kkal* issiqlik yutiladi, demak, suvning ebulioskopik konstantasi

$$E = \frac{RT^2}{1000 \cdot H} = \frac{1{,}987 \cdot 372^2}{1000 \cdot 539} = 0{,}516 \qquad \text{(VII.40.a)}$$

ga teng bo'ladi.

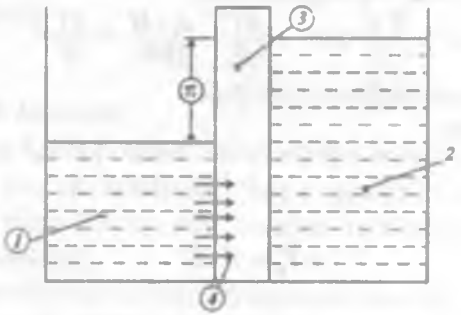
Osmotik bosim

Erituvchini o'tkazadigan, ammo erigan moddani o'tkazmaydigan parda *yarim o'tkazgich parda*, deyiladi. Agar idishni yarim o'tkazgich membrana bilan ikki bo'limga bo'lsak – birinchisiga eritma, ikkinchisiga toza erituvchi quysak, erituvchi eritma tomonga o'ta

boshlaydi. Erituvchining yarim o'tkazgich membrana orqali past konsentratsiyali eritma tomonga bir yoqlama diffuziyasi – ***osmos deyiladi.***

h balandlikda o'tish tezliklari tenglashadi, muvozanat qaror topadi. Shu muvozanat holatiga to'g'ri kelgan gidrostatik bosim – ***osmotik bosim*** deyiladi. *Boshqacha aytganda, erituvchining eritmaga o'tkazmasdan erituvchi bilan eritma orasidagi muvozanatni saqlash uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan bosim* π – ***osmotik bosim,*** *deyiladi.*

Osmos hodisasining sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



1 – erituvchi (yoki past konsentratsiyali eritma), 2 – eritma (yuqori konsentratsiyali eritma), 3 – yarim o'tkazgich to'siq (membrana), 4 – erituvchi oqimi (potok).

Osmotik bosim membrananing va eritmada erigan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmay, eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq, hatto undan katta bo'lishi mumkin.

Muvozanatda toza erituvchining kimyoviy potensiali μ_1^0 bilan uning eritmadagi kimyoviy potensiali μ_1 o'zaro teng bo'ladi. Eritmadagi kimyoviy potensial osmotik bosim π *ga va eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq. Muvozanat qaror topganda:*

$$\mu_1(N_1\pi) = \mu_1^0 \qquad \text{(VII.41)}$$

Bu ifodani T=const da differensiallasak va $d\mu_1^0 = 0$ ekanligini e'tiborga olsak:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right) dN_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \pi}\right) d\pi = 0 \qquad \text{(VII.42)}$$

kelib chiqadi.

Bu tenglama (III.61) tenglamaga o'xshaydi. Binobarin:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu}\right)_N = \bar{V}_1 \qquad \text{(VII.43)}$$

$\bar{V}_1$ – erituvchining eritmadagi parsial mol hajmi. (VII.42) va (VII.43) tenglamalarga ko'ra

$$\frac{d\pi}{dN_1} = -\frac{1}{V_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,\pi} \qquad \text{(VII.44)}$$

Bu tenglama osmotik bosimni eritmaning konsentratsiyasiga va erituvchining kimyoviy potensialiga *(erituvchining xossasiga)* bog'lanishini ifodalaydi.

Agar eritma cheksiz suyultirilgan bo'lsa, erituvchining parsial mol hajmi $\bar{V}_1$, toza erituvchining molyar hajmi $\bar{V}_1^0$ ga teng, deb faraz qilish mumkin. u holda

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln N_1; \quad d\mu_1 = RTd \ln N_1$$

bo'ladi.

Bu holat e'tiborga olinsa, (VII.44) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\frac{\partial \pi}{d \ln N_1} = -\frac{RT}{V_1^0} \qquad \text{(VII.45)}$$

Bu tenglamani 0 dan π gacha va N_1 dan 1 gacha integrallansa:

$$\pi = -\frac{2,3RT}{V_1^0} \lg N_1 \qquad \text{(VII.46)}$$

$\lg N_1$ qatorlarga ajratilsa, $\lg N_1 = -\lg(1 - N_2) = N_2$

$$\pi = \frac{N_2}{V_1^0} RT$$

va $\frac{N_2}{V_1^0} = C$, ya'ni eritmaning konsentratsiyasi *mol/l* bo'lganda.

$$\pi = CRT \qquad \text{(VII.47)}$$

bo'ladi.

Bu ***Vant-Goffning osmotik bosim qonuni tenglamasidir***. 1886-yilda ***Vant-Goff*** tajriba natijasida eritmalarning fizikaviy nazariyasini yaratdi va osmotik bosimni *konsentratsiya* hamda *haroratga* bog'liqlik qonuniyatlarini topdi. Ushbu tenglamada R ning son qiymati universal gaz doimiysining qiymatiga teng. Bu qonun ***ideal eritmalargagina*** mosdir.

De friz: bir xil haroratda turli moddalarning bir xil molyar konsentratsiyali eritmalari *izotonik bo'ladi*, ya'ni osmotik bosimlari

teng bo'ladi, degan fikrni aytgan. Bunday eritmalar – *izotonik eritmalar*, deyiladi.

Real eritmalar uchun:

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

bu tenglamani N_1 – boyicha differensiallab, (VII.44) tenglamaga qo'yilsa:

$$\frac{d\pi}{dN_1} = -\frac{RT}{V_0}\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1}\right) \qquad \text{(VII.48)}$$

Mazkur tenglamada V_0 – erituvchining parsial molyar hajmi. real eritmalarda osmotik bosimning eritma konsentratsiyasiga qarab o'zgarishini ifoda qiladi. Bu tenglamani integrallash uchun eritma a_1 ning va erituvchi parsial molyar hajmining eritma tarkibiga qarab o'zgarishi ma'lum bo'lishi kerak. Osmotik bosim eritmada *erigan moddaning miqdoriga bog'liq* ravishda o'zgaradi. Uning tabiatiga bog'liq emas.

Noma'lum modda eritmasining osmotik bosimini o'lchash orqali ham uning molyar massasini aniqlash mumkin.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V};\ \pi = \frac{mRT}{M \cdot V};\ M = \frac{mRT}{\pi \cdot V}$$

Elektrolitlar eritmasi ***Raul*** va ***Vant-Goff*** qonunlariga bo'ysunmaydi. *Vant-Goff* tajriba natijalariga asoslangan holda «elektrolitlar eritmasida molekulaning dissotsiatsiyalanishi hisobiga erigan modda zarrachalari soni ko'p bo'ladi», – degan xulosaga keldi. Shu sababli, elektrolit eritmalarida noelektrolit eritmalariga nisbatan *qaynash harorati va osmotik bosimining ortishi hamda erituvchining to'yingan bug' bosimi va muzlash haroratlarining pasayishi* xuddi shu konsentratsiyali noelektrolitlarnikiga nisbatan **yuqori** bo'lishi kuzatiladi. Bu o'zgarishlar **moddaning dissotsiatsiyalanish darajasiga bog'liq.**

Shu chetlanishlarni hisobga olgan holda *Vant-Goff* elektrolit eritmalari uchun *Raul* qonuniga tuzatish, ya'ni ***izotonik koeffitsiyent*** – i ni kiritdi.

Izotonik koeffitsiyent quyidagicha topiladi.

$$i = p^{taj}/p^{nazar} = \Delta T_q^{taj}/\Delta T_q^{nazar} = \Delta T_m^{taj}/\Delta T_m^{nazar}.$$

Izotonik koeffitsiyent elektrolit eritmalari uchun xar doim 1 dan katta bo'lib, suyultirish bilan ortib boradi.

Dissotsiatsiya darajasi va izotonik koeffitsiyent orasidagi bog'liqlikni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$i = 1 - \alpha + n\alpha$$

bundan

$i = 1 + \alpha(n - 1)$ – bu formula orqali tajribada izotonik koeffitsiyent miqdorini aniqlab, *kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiyalanish darajasini hisoblab topish mumkin:*

$$i - 1 = \alpha(n - 1) \text{ yoki } \alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

i – izotonik koeffitsiyent;

n – bitta molekula dissotsiatsiyalangandagi ionlar soni;

α – dissotsiatsiyalanish darajasi.

Noelektrolit eritmalarida i=1, α=0. Elektrolit eritmalari uchun esa izotonik koeffitsiyentni hisobga olish kerak, ularda i>1, α>0.

U holda erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash formulasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$M = \frac{i \cdot K \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T_{\kappa} \cdot m_0}; \quad M = \frac{i \cdot E \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T_{q} \cdot m_0}$$

Termodinamik aktivlikni o'lchash

Ko'pincha *termodinamik aktivlik koeffitsiyenti* o'lchangandan so'ng $a = \gamma \cdot C$ tenglamasidan ma'lum konsentratsiyadagi eritma uchun «*a*» topiladi. Aktivlik koeffitsiyenti *(aktivlik)* bir necha xil usullar bilan o'lchanadi. Asosan, eritmaning turli xossalari, ya'ni *bug' bosimi, muzlash va qaynash haroratlari* va hokazolarni o'lchash asos qilib olinadi

1. *Agar erigan modda* ***uchuvchan suyuqlik bo'lsa, aktivlikni bug' bosimi orqali hisoblash mumkin.*** (VII.27) tenglamadan:

$$a_2 = \frac{P_2}{P_2^0} \qquad \text{(VII.49)}$$

P_2^0, P_2 – eruvchi moddaning toza holatdagi va o'sha moddaning eritmadagi bug' bosimi.

Bu usulda standart holat sifatida toza modda qabul qilinadi, ya'ni uni γ=1 ga teng, deb qabul qilinadi.

Agar erigan modda ***qattiq holatda bo'lsa*** birinchi standart holatdan foydalanib bo'lmaydi, bunda ikkinchi standart holatdan,

ya'ni cheksiz suyultirilgan eritma xossasidan foydalanish kerak bo'ladi:

$$\frac{P_1}{N_2} = \frac{k_2 a_2}{N_2}; \quad \frac{P_2}{N_2} = k_2 \gamma_2 = y \qquad \text{(VII.50)}$$

Agar $N_2 \to 0$ (*ya'ni eritma cheksiz suyultirilgan*) bo'lsa

$$\left(\frac{P_2}{N_2}\right)_{N_2 \to 0} = (k_2 \gamma_2)_{N_2 \to 0} = k_2 = y_0 \qquad \text{(VII.51)}$$

(VII.50) va (VII.51) tenglamalardan quyidagini hosil qilamiz

$$\gamma_2 = \frac{y}{k_2}; \quad a_2 = \gamma_2 N_2 \qquad \text{(VII.52)}$$

γ_1 – grafik usul bilan P_2/N_2 koordinata o'qlarini $N_2 \to 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmadagi **erituvchining aktivligini** o'lchashda standart holat sifatida toza suyuqlik olinsa, $\gamma_1=0$ bo'ladi, **erigan moddaning aktivligini** o'lchashda, cheksiz suyultirilgan eritma standart holat sifatida qabul qilinsa, $\gamma_2=0$ bo'ladi

Agar erigan modda suyuqlik bo'lib, erituvchi bilan cheksiz miqdorda aralashsa, uning aktivligini ikkala standart holatda aniqlash mumkin; bu usullardan topilgan a_1, a_1' qiymatlari har xil bo'ladi

$$\frac{a_1'}{a_2'} = \frac{k_2}{P_2^0} \qquad \text{(VII.53)}$$

P_1^0 – toza suyuq modda ustidagi bug' bosimi; k_2 – ***Genri*** doimiyligi.

2. Erituvchining eritmadagi bug' bosimini o'lchash bilan **eruvchining termodinamik aktivligini** yoki aktivlik koeffitsiyentini ***Gibbs–Dyugem tenglamasi*** yordamida aniqlash mumkin. (VII.11) tenglamaga ko'ra:

$$d \ln a_2 = \frac{N_1}{N_2} d \ln a_1 \qquad \text{(VII.54)}$$

$$d \ln \gamma_2 = \frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1 \qquad \text{(VII.55)}$$

bunda: a_1 – erituvchi va a_2 – eruvchi moddaga mansub. Agar bu tenglamalar integrallansa:

$$\lg a_2 = \lg a_2' + \int_{a_1'}^{a_1} \frac{N_1}{N_2} (-\lg a_1) \qquad \text{(VII.56)}$$

$$\lg \gamma_2 = \lg \gamma_2' + \int_{\gamma_1'}^{\gamma_1} \frac{N_1}{N_2} (-\lg \gamma_1) \qquad \text{(VII.57)}$$

bu yerda a_1, a_2 – *erituvchi va eruvchining N_1 konsentratsiyadagi termodinamik aktivligi yoki aktivlik koeffitsiyenti.* Integralni yechish uchun $a'_1, a'_2 ... a$ (va $\gamma'_1, \gamma'_2 ... \gamma$) ma'lum bo'lishi kerak. Turli konsentratsiyada erituvchining *a* qiymatini erituvchining eritma ustidagi bug' bosimini o'lchash orqali (VII 21) tenlama yordamida aniqlab, integrali grafik usul bilan yoziladi.

Yuqorida aytilganlar ideal eritmalar uchun $\gamma = 1$ ga teng va real eritmalar, shu jumladan, suyultirilgan eritmalar uchun $\gamma \leq 1$ bo'ladi. Agar eritma *Raul qonunidan* musbat chetlansa – $\gamma \geq 1$ va manfiy chetlansa – $\gamma \leq 1$ bo'ladi.

Eruvchanlik. Gazlarning suyuqliklarda erishi

Erish jarayoniga tashqi sharoit ta'siri. Eritma hosil bo'lganda muvozanat vujudga keladi **($\Delta G=0$).** Binobarin, erishga harorat va bosim ta'siri o'rganilganda **Le-Shatele** prinsipidan foydalanish mumkin. *Masalan*, suyuqliklarda gazlarni erishiga *harorat va bosimni* ta'sirini ko'rsak **(Genri, Dalton va Sechenov** qonunlari), gazlarni suyuqlikda erishi qariyib har doim ***issiqlik chiqishi*** bilan sodir bo'ladi (entalpiya $\Delta H_{er} < 0$). Shuning uchun, *Le-Shatele* prinsipiga muvofiq harorat ortsa, gazlarning erishi *yomonlashadi*, sovitilsa, yaxshi eriydi *Masalan*, qaynatib, CO_2 ni suvdan chiqarish mumkin. Ayrim hollarda gazlarni erishi issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi. Nodir gazlarning ayrim organik erituvchilarda erishi issiqlik yutilishi bilan boradi. Bunda haroratning ortishi **eruvchanlikni oshiradi.**

7.3-jadval

Ayrim gazlarning turli haroratda suvda erishi

Harorat, K	Gazlarning eruvchanligi (1 m^3 suvda / 1 m^3 gaz)				
	N_2	O_2	H_2	CO_2	H_2S
273	0,0239	0,0489	0,0215	1,710	4,67
293	0,0164	0,0310	0,0182	0,878	2,58
313	0,0118	0,0230	0,0164	0,530	1,66

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, harorat ortishi bilan gazlarning erishi yomonlashadi. Gaz suyuqlikda cheksiz erimaydi, ma'lum konsentratsiyada muvozanat hosil bo'ladi. Gaz fazasi bilan eritma muvozanatda bo'lganda erigan gaz miqdori *(eruvchanligi)* haroratga va gazning parsial bosimiga bog'liq. Gazlarning eruvchanligiga bosimning ta'siri ***Genri qonuniga*** bo'ysunadi.

$$P_1 = kN_1 \text{ yoki } P_2 = kN_2, \quad P_1 = ka_2 \qquad \text{(VII.58)}$$

P – gazning parsial bosimi.

Genri konstantasi (k) gaz va erituvchi tabiatiga, haroratga bog'liq.

Genri qonuni suyultirilgan eritmalarda, past bosimda va gaz bilan erituvchi reaksiyaga kirishmaydigan sharoitda qo'llaniladi.

Masalan, NH_3 va CO_2 suv bilan reaksiyaga kirishadi; HCl suvda dissotsiatsiyaga uchraydi. Bu ularning eruvchanligini keskin oshiradi. Yuqori bosimda gazning eruvchanligi maksimumga yetishi mumkin.

Agar N eruvchanlik bo'lsa, $N = \frac{P_2}{k}$ bo'ladi. Demak, *eruvchanlik gazning parsial bosimiga proporsional* $\frac{1}{k} = k_{er}$ va haroratga bog'liq bo'lib, ***eruvchanlik koeffitsiyenti*** deyiladi. Amalda eruvchanlikni mol nisbati (N) bilan emas, balki hajm birligida ifodalash qabul qilingan, ya'ni

$$V_T = k_{er} P_2 \qquad \text{(VII.59)}$$

V_T – *T haroratdagi gaz hajmi.*

Agar gazning hajmi T_0=273,16K bilan o'lchansa,

$$V_0 = k_{yut} P_2 \qquad \text{(VII.60)}$$

k_{yut} – *gazning yutilish koeffitsiyenti, deyiladi, ya'ni* $k_{yutilish}$ gazning parsial bosimi birga teng bo'lganda, 273,16 °K da erituvchining hajm birligida erigan gazning hajmi. k_{er} va k_{yut} bog'lanishi

$$\frac{k_{er}}{k_{yut}} = \frac{V_T}{V_0}.$$

Agar gaz ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilinsa, ***Gey-Lyussak*** qonuniga binoan,

$$\frac{V_T}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

va

$$\frac{k_e}{k_{suv}} = \frac{T}{T_0} = \frac{T}{237,16} \qquad \text{(VII.61)}$$

Gazlar eriganda *issiqlik ajraladi*. Shunga ko'ra *Le-Shatele prinsipiga* muvofiq, harorat oshishi bilan eruvchanlik kamayadi $\left(\frac{\partial N}{\partial T} \le 0\right)$. Bu bog'lanish quyidagicha ifodalanadi: $\left(\frac{\partial \ln N}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$.

ΔH – gazning differensial (*parsial*) erish issiqligi. Agar bu tenglama T_2–T_1 chegarasida integrallansa:

$$\ln N = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \qquad \text{(VII.62)}$$

Agar ΔH haroratga bog'liq bo'lmasa, ya'ni *turg'un son*, deb faraz qilinsa:

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 \cdot T_2} \qquad \text{(VII.63)}$$

kelib chiqadi. N_1, N_2 lar T_1 va T_2 – haroratdagi eruvchanlik.

Qattiq moddalarning suyuqlikdagi eritmalari (*eruvchanligi*) toyingan eritma konsentratsiyasi bilan o'lchanadi. Qattiq moddalar eruvchanligining harorat bilan o'zgarishini ***Shreder tenglamasi*** ifodalaydi:

$$\frac{d \ln N}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(VII.64)}$$

N – toyingan eritma konsentratsiyasi,

ΔH – yashirin suyuqlanish (*erish*) issiqligi. Qattiq moddalar eriganda issiqlik yutilganda (ΔH) va *Le-Shatele* prinsipiga binoan:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right) > 0.$$

Harorat ortishi eruvchanlikni oshiradi. Tenglama integrallansa, ΔH harorat bilan o'zgarmaydi:

$$\ln N = C - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{(VII.65)}$$

C – integrallash doimiyligi. Bu tenglama to'g'ri chiziq tenglamasidir. Demak, tharorat o'zgarishi bilan eruvchanlik to'g'ri chiziq tenglamasiga muvofiq o'zgaradi. Agar koordinatalarning ordinata o'qiga $\ln N$ va abssissa o'qiga $\frac{1}{T}$ qo'yilsa, to'g'ri chiziq olinadi. Bu chiziqda $\left(\ln N - \frac{1}{T}\right)$, deb faraz qilinsa:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta H}{R}$$

ga teng va

$$\Delta H = R \operatorname{tg}\alpha$$

bo'ladi va shunday qilib, erigan moddaning yashirin suyuqlanish issiqligini hisoblab topish mumkin.

Agar (VII.64) tenglama T_1 dan T_2 gacha integrallansa

$$\ln\frac{N_2}{N_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \qquad \text{(VII 66)}$$

bunda: N_1 va N_2 lar $T_1 - T_2$ dagi eruvchanlik

Agar eritma *real eritma* bo'lsa *Shreder* tenglamasida N ning o'rniga «a» qoyib integrallash kerak. Lekin bunda $a = \varphi(T)$ va $\Delta H = \varphi(T)$ bog'lanishni bilish talab qilinadi.

Genri qonuni *Dalton* qonunining xususiy ko'rinishidir. Agarda eruvchanlik bitta gaz ustida emas, ***gazlar aralashmasi*** ustida ketsa, har bir gazning eruvchanligi Dalton qonuni bo'yicha ketadi.

Doimiy haroratda gazlar aralashmasining har bir komponentining eruvchanligi suyuqlik ustidagi komponent parsial bosimiga to'g'ri proporsional bo'lib, aralashmaning umumiy bosimiga va boshqa komponentlar alohidaligiga bog'liq emas.

I.M. Sechenov (1829–1905) gazlarning eruvchanligini elektrolitlar ishtirokida o'rgandi va quyidagi qonuniyatni aniqladi:

- elektrolitlar ishtirokida gazlarning suyuqlikdagi eruvchanligi kamayadi;
- gazlarning tuzlanishi sodir bo'ladi;
- elektrolitlar ishtirokida gazlarning erishini pasayishi, ionlarning erituvchi tomonidan solvatatsiyalanishiga *(gidratatsiyalanishiga)* bog'liq.

Genri, Dalton va Sechenov qonunlari kimyoda, tibbiyotda katta ahamiyatga ega. G'ovvoslarning Keson kasalligi 40 *m* chuqurlikda (dengiz sathidan) bosim 4 marta ortib, 400 kPa ga yetishi sababli kelib chiqadi. Binobarin, gazning eruvchanligi (qon plazmasida) Genri qonuni bo'yicha 4 marta yuqori. G'ovvos suvdan chiqsa, o'pkadagi bosim keskin pasayib, gazning eruvchanligi yomonlashadi. Qondan gaz pufak tarzida chiqadi va mayda tomirlarga tiqilib, to'qimalarga kislorod yetishmasligiga olib keladi, bu esa, o'z navbatida, o'limga ham olib kelishi mumkin. Bunday hol uchuvchilarda

skafandrlardagi germetizatsiya buzilsa ham sodir bo'ladi. Sechenov qonuni bo'yicha nafaqat elektrolitlar, balki oqsillar, lipidlar va boshqa moddalar ham qonda bo'lsa, O_2 erishiga ta'sir qiladi.

Suyuqliklarning suyuqliklarda erishi

Ikkita suyuqlik bir-birida aralashtirilsa, uchta hol ro'y beradi:

1. Cheksiz aralashadigan *(cheksiz erish)* – suv-atseton, suv-etil spirt
2. Qisman aralashadigan *(chegarali erish)* – suv-fenol, suv-anilin suv-efir.
3. Butkul *bir-birida erimaslik* – suv-simob, suv-benzol, suv-xloroform, suv-yog', va hokazo.

Ma'lum tarkibgacha va ma'lum haroratgacha bir jinsli aralashma hosil qiladigan, boshqa tarkibda geterogen holatga o'tadigan suyuqliklar aralashmasi ***chekli aralashadigan suyuqliklar*** deyiladi. Bu turdagi aralashmalarni bir-birida erish xarakteriga qarab 4 ga bo'lish mumkin:

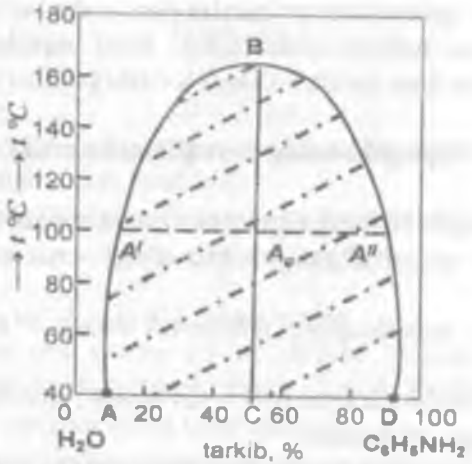
1. Yuqori kritik erish haroratili.
2. Pastki kritik erish haroratili
3. Yuqori va pastki kritik erish haroratili.
4. Kritik erish haroratisiz.

Bu suyuqlik sistemalari P=const da **tarkib–harorat** diagrammasi yordamida o'rganiladi. *Bu diagrammalar asosida ikki qavatga ajralib qolmaydigan suyuq moddalarning tarkibini aniqlash mumkin.*

Bu hodisa shartli bo'lib, tashqi sharoit o'zgarishi bilan o'zgarishi mumkin.

1. **Yuqori kritik erish haroratili** *(fenol-suv, anilin-suv).*

Misol uchun, **suv va anilindan** iborat sistemani olaylik. Agar suvga anilin qo'shilsa, ikki qatlam – suv va anilin qatlami hosil bo'ladi. Lekin suv qatlamida biroz anilin (20 °C da 3,1 %) va anilin qatlamida biroz suv (20 °C da 5 %) erigan bo'ladi. Harorat ortganda ular bir-birida ko'proq eriy boshlaydi. Bu 7.7-rasmda ko'rsatilgan ***AA'B*** anilin suvda va ***DA"B*** suvning anilindagi eruvchanligini haroratga qarab o'zgarishini ko'rsatadi.



7.7-rasm. **Suv va anilinning turli nisbatda o'zaro erishi**

AA'BA"D chizig'i ichkarisidagi (shtrixlangan) soha ikki qatlamdan, tashqarisidagi sohalar esa bitta qatlamdan iborat. Shunga ko'ra *AA'BA"D* chizig'i *qavatlanish egrisi* deyiladi. *B* nuqtadan yuqorida (169 °C dan yuqorida) komponentlar bir-birida *cheksiz eriydi*. Bu harorat *eruvchanlikning yuqori kritik harorati* deyiladi. Unga to'g'ri keladigan tarkib – *umumiy tarkib*. *B* nuqtadan yuqorida sistema – ***gomogen.***

7.4-jadval

Yuqori kritik erish harorati → $C_6H_5NH_2+H_2O$

T, °C	100 g anilindagi suv	100 g suvdagi anilin
20	5,0	3,3
40	6,0	3,8
60	7,8	4,8
80	8,6	5,7
100	11,0	7,2
120	14,9	9,1
140	20,3	14,3
160	28,3	24,9
169	51,4	48,6

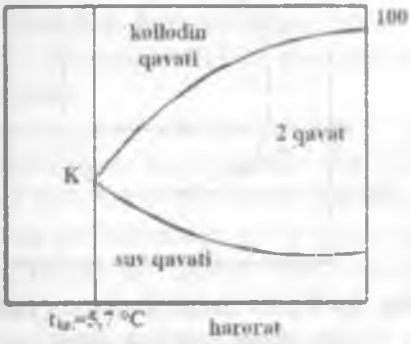
Haroratning ma'lum qiymatidagi bu ikki xil eritma *(masalan, A' va A" eritmalar)* **yondosh eritmalar** deyiladi. Bir-biri bilan

yondosh muvozanat *(masalan, A'-A")* holatlarni birlashtirgan chiziqlarni (CA_0B chizig'i) bog'lovchi to'g'ri chiziqlar yoki ***konnodalar*** deb ataladi. Yondosh sistemalarni muvozanatlarning o'rtacha konsentratsiyasi CA_0B harorat bilan to'g'ri chiziq qonuni boyicha o'zgaradi va bu chiziqning qavatlanish egri chizig'i bilan uchrashgan nuqtasi (*B*) *eruvchanlikning kritik haroratini* tashkil etadi ***(Alekseyev qoidasi).***

2. **Pastki kritik erish haroratili.**

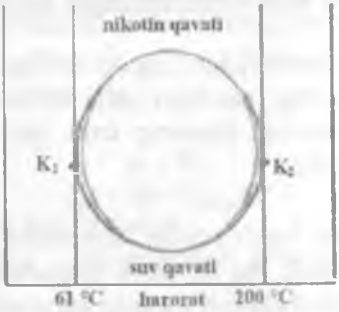
Ba'zi suyuqliklarda aksincha, past haroratlarda cheksiz eruvchanlik ro'y beradi, yuqoriroq haroratda suyuqliklar ikki qavatga ajraladi. Ularda eruvchanlikning *pastki kritik harorati* mavjud.

Masalan: *kollodin-suv*



3. **Pastki va yuqori kritik erish haroratili** *(nikotin-suv, suv-izoamil spirt).*

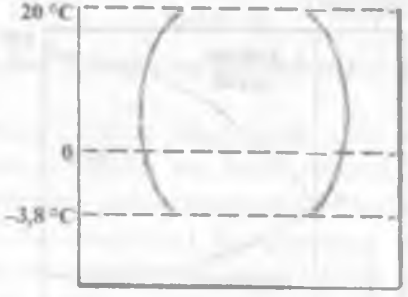
Ba'zi suyuqliklar ham yuqori, ham pastki kritik erish haroratlariga ega bo'ladilar.



Suyuqliklarning kritik erish haroratidan foydalanib, ularni analiz qilish mumkin. O'zaro chekli aralashadigan suyuqliklarni ba'zi bir moddalar qo'shib aralashtirish mumkin. *Masalan*, suv-fenol sistemasiga $NaCl$ qo'shsak, u ikkala suyuqlikda erib, ularni aralashtiradi.

Suv-benzol sistemasiga CH_3COOH qo'shilsa, ular aralashadi. Bunday sistemalar ***gomogenlovchi komponentli sistemalar*** deyiladi.

4. **Kritik erish haroratisiz.** *Efir-suv* sistemasi $-3,8\ ^\circ C$ dan pastda muzlab, 1 % suvning efirdagi eritmasi vujudga keladi. $20\ ^\circ C$ dan yuqorida efir uchib ketadi va efirning suvdagi 2 %li eritmasi qoladi. T_{kr} erish nuqtalarini olib bo'lmaydi.



Suyuqliklarning bir-birida erish jarayoni juda murakkab, bu hodisani to'la o'z ichiga olgan yagona nazariya yaratilgan emas. Lekin tajribadan olingan natijalarga ko'ra o'xshash moddalar bir-birida yaxshi eriydi. *Masalan*, uglevodorodlar, spirtlar bir-birida, qutblangan moddalar esa qutblangan moddalarda yaxshi eriydi.

Bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklar

Suv-benzol, suv-simob. Ular 2 qavat hosil qiladi.

Ular bir-birining bug'lanishiga xalal bermaydi. Shuning uchun bug'ning umumiy bosimi ularning toza holdagi bug' bosimlari yig'indisiga teng bo'ladi:

$$P_{umumiy} = P_A^0 + P_B^0.$$

Suyuqlik ustidagi bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda qaynaydi. Demak, bu suyuqlik aralashmasi alohida olingan suyuqliklar qaynash haroratidan pastroq haroratda qaynaydi.

Masalan: *benzol-suv* aralashmasida:

$$t_{H_2O} = 100\ ^\circ C\ t_{C_6H_6} = 80\ ^\circ C$$

bo'lsa, aralashma 69 °C da qaynaydi.

Bu hodisadan qaynash haroratida parchalanadigan moddalarni ajratishda foydalaniladi. Buning uchun aralashmaga suv bug'i yuboriladi. Suv bug'i kerakli moddani bug' holida o'zi bilan birga olib ketadi. Sovutgichdan o'tgach maxsus idishga yig'iladi.

Ikki suyuqlik qavatida uchinchi moddaning taqsimlanishi. Ekstraksiya

Taqsimlanish qonuni.

Agar bir-biri bilan o'zaro aralashmaydigan suyuqliklar sistemasiga ularning ikkalasida ham eriydigan uchinchi bir komponent qo'shilsa, uchinchi komponent ikkita suyuqlikda ma'lum bir nisbatda erib, taqsimlanadi.

Masalan: suv-xloroform solingan idishga yod solinsa, u suv va xloroform qatlamlarida erib taqsimlanadi. Yod xloroformda yaxshiroq erigani uchun xloroform qatlamida yodning miqdori ko'proq bo'ladi. Yod qancha qo'shilishidan qat'iy nazar uning xloroform va suv qatlamlaridagi nisbati bir xilda bo'ladi. Muvozanatda bu uchinchi moddaning kimyoviy potensiali ikkala qavatda bir xil bo'ladi $\mu_1 = \mu_2$. Kimyoviy potensiallar ifodasiga ko'ra

$$\mu_{0,1} + RT \ln a_1 = \mu_{0,2} + RT \ln a_2 \qquad \text{(VII.67)}$$

bunda: a_1, a_2 – uchinchi moddaning birinchi va ikkinchi qatlamdagi termodinamik aktivligi,

$\mu_{0,1}, \mu_{0,2}$ – birinchi va ikkinchi qavatdagi uchinchi moddaning standart kimyoviy potensiali. (VII.67) tenglamadan

$$\ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{1}{RT}(\mu_{0,1} - \mu_{0,2}) = \ln K \qquad \text{(VII.68)}$$

yoki

$$K = \frac{a_2}{a_1} \qquad \text{(VII.69)}$$

K – *taqsimlanish koeffitsiyenti.*

(VII.69) tenglama – ***taqsimlanish qonunining*** umumiy ifodasidir.

Taqsimlanish qonuni uch komponentli sistemaning muvozanat holatini ifodalaydi (VII.69)ga muvofiq, ma'lum haroratda K=const Taqsimlanish koeffitsiyentining qiymati – *haroratga va muvozanatda ishtirok etayotgan moddalarning tabiatiga bog'liq bo'lib, taqsimlanayotgan komponentning konsentratsiyasiga bog'liq emas.*

Shunday qilib, muvozanatda uchinchi moddaning ikkala qatlamdagi aktivliklari orasidagi nisbat o'zgarmas haroratda o'zgarmas kattalikdir.

Amaliy maqsadlar uchun *suyultirilgan eritmalarda aktivlik o'rniga konsentratsiyani qo'llash mumkin.*

$$K' = \frac{C_2}{C_1} \qquad \text{(VII.70)}$$

bu quyidagicha ta'riflanadi

«Bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklar sistemasida taqsimlangan modda konsentratsiyalarining nisbati ayni haroratda o'zgarmas son bo'lib, muvozanatda ishtirok etayotgan moddalarning ***absolyut va nisbiy miqdoriga*** bog'liq emas».

K, K' – bir-biri bilan quyidagicha bog'langan bo'ladi

$$K = \frac{a_2}{a_1} = \frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_2} = K' \frac{\gamma_2}{\gamma_1}.$$

Kuchli suyultirilgan sistemalarda $K=K'$. (VII.69), (VII.70) tenglama – ***Nernstning*** *taqsimlanish qonuni nomi bilan yuritiladi.*

Agar erigan *(uchinchi)* modda erituvchilardan birida *dissotsialansa* yoki *assotsialansa*, buni e'tiborga olish kerak bo'ladi va taqsimlanish qonuni quyidagicha ifodalanadi:

$$K'' = K_D K' = \frac{C_2}{C_1}. \qquad \text{(VII.71)}$$

(VII.71) tenglama ***Shilovning*** *taqsimlanish qonunidir.* n – dissotsialanish va assotsialanish natijasida zarrachalar sonining o'zgarishi. Agar $AB \rightarrow A+B$ jarayoni borayotgan bo'lsa n=2; agarda $2AB \rightarrow (AB)_2$ jarayoni borayotgan bo'lsa, $n = \frac{1}{2}$ teng bo'ladi

Bunda a_1, a_2 – ma'lum bo'lsa va (VII.69) tenglamadan foydalanilganda dissotsialanish va assotsialanishlarni hisobga olmasa ham bo'ladi, chunki termodinamik aktivlik ifodasida bu jarayonlar hisobga olingan bo'ladi Taqsimlanish qonuni yordamida ham termodinamik aktivlikni hisoblash mumkin.

Ekstraksiya. Ekstraksiya jarayoni moddaning bir-biri bilan amalda aralashmaydigan erituvchilar o'rtasida taqsimlanishiga asoslangan. Moddalarni eritmadan yoki qattiq moddalardan boshqa erituvchi ***(ekstragent)*** yordamida ajratib olishga **ekstraksiya** deyiladi.

Ekstragent:
– eritma erituvchisi bilan aralashib ketmasligi;
– erigan modda unda yaxshiroq erishi kerak.

Ekstraksiya sanoatda keng qo'llaniladi. *Masalan,* benzol *(ekstragent)* yordamida chigitdan yog' ajratib olinadi. Yoki o'simliklardan efir moylari, glikozidlar, alkaloidlar va boshqa fiziologik aktiv moddalar ekstraksiya qilib, ajratib olinadi. Ekstraksiya jarayoni *taqsimlanish qonuniga asoslangan* bo'lgani uchun ***K*** ning qiymati 1 *dan* qancha katta bo'lsa, modda shuncha ko'p ajratib olinadi.

Ekstraksiyani *bir marta,* ya'ni ekstragentni bir marta qo'shib olib borish mumkin va *bir necha bosqichda,* ya'ni, parsial ekstraksiya yo'li bilan olib boriladi. Bunda ekstragentni bir necha qismlarga bo'lib, ko'p marta ekstraksiya qilish mumkin. Ko'p marta ekstraksiya qilinsa, ajratish to'liqroq bo'ladi.

Ajratib olish darajasini aniqlash uchun tajribada olingan qiymat bilan nazariy hisoblangan qiymatni solishtirish mumkin. *Masalan:*

Erituvchining V_1 hajmida g_0 *gramm ekstraksiya qilinadigan modda* (erigan modda) bo'lsin. *Unga* V_2 hajm ekstragent qo'shib, ishlov berilganda birinchi erituvchida (*eritmada*) g_1 modda qolsin. Bunda ekstragentga (g_0-g_1) gramm modda o'tadi. Demak, birinchi erituvchida (*eritmada*) va ekstragentda moddalar konsentratsiyasi.

$$C_1 = \frac{g_1}{V_1};\quad C_2 = \frac{(g_0 - g_1)}{V_2} \qquad \text{(VII.72)}$$

bu qiymatlar (VII.70) tenglamaga qo'yilsa

$$K' = \frac{C_1}{C_2} = \frac{g_1 V_2}{V_1(g_0 - g_1)} \qquad \text{(VII.73)}$$

bundan.

$$K \cdot g_1 V_2 = g_0 V_1 - g_1 V_1;\quad K \cdot g_1 V_2 + g_1 V_1 = g_0 V_1;\quad g_1(K \cdot V_2 + V_1) = g_0 V_1$$

$$g_1 = g_1 \frac{KV_1}{KV + V_2} \quad \text{yoki} \quad g_1 = g_0 \frac{V_1}{K \cdot V_2 + V_1}. \qquad \text{(VII.74)}$$

Agar birinchi eritma yana shu miqdordagi V_1 – ekstragentning

yangi miqdori *(porsiyasi)* bilan ishlansa, birinchi erituvchida *ekstraksiya qilinmasdan qolgan modda* g_2 *bo'ladi:*

$$g_2 = g_1 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2 \qquad \text{(VII.75)}$$

agar bu jarayon n marta takrorlansa, ekstraksiya qilinmasdan qolgan modda miqdori

$$g_n = g_0 \cdot \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \text{ yoki } g_n = g_0 \left(\frac{V_1}{K \cdot V_{2/n} + V_1} \right)^n \qquad \text{(VII.76)}$$

bo'ladi. n marta ekstraksiya qilingandan so'ng qolgan modda miqdori g_n ga teng bo'lsa, ekstraksiya qilingan miqdori $g_e = g_0 - g_n$ bo'ladi:

$$g_e = g_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \right]. \qquad \text{(VII.77)}$$

Demak, bu jarayonlarda nV_2 *– ekstragent sarf bo'ladi.* Agar ekstragent bilan bir yo'la birdaniga bitta jarayon (*ya'ni* nV_2 *hajmdagi ekstragent bilan*) olib borilganda ekstraksiya qilinmasdan qolgan modda g_n bo'lsa, ekstraksiya qilingan miqdori $g'_e = g_0 - g'_n$ bo'ladi:

$$g'_e = g_0 - g'_n = g_0 \left[1 - \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right]. \qquad \text{(VII.78)}$$

(VII.77) va (VII.78) tenglamalardan ko'rinib turibdiki, $g_e \geq g'_e$ ekstragentning ma'lum miqdori bilan ekstraksiya ekstragentning kichik ulushlarida bir necha bor olib borilganda, shu umumiy sarflangan ekstragent miqdori bilan bir yo'la olib borilgandagiga nisbatan ko'proq modda ekstraksiya qilinadi.

Demak, kichik porsiyalar bilan qayta-qayta ekstraksiya qilingan taqdirda yaxshi natija chiqishi bilan birga, erituvchi ham kam sarf bo'ladi.

Lekin bo'lib-bo'lib, ekstraksiya qilish ko'p vaqt talab qilishi va ko'p energiya sarf bo'lishini ham hisobga olish kerak.

Sanoatda ekstraksiya ***qarshi oqim prinsipi*** bilan amalga oshiriladi. Ekstraksiya qilinayotgan suyuklik kolonnada pastdan yuqoriga berilsa, ekstragent yuqoridan pastga tomon yuboriladi. Hamma qavatlarda ekstraksiya qilinuvchi eritma va ekstragent o'rtasida muvozanat qaror topadi. Kolonnaning yuqori qismida toza ekstragent ekstraksiya qilinuvchi eritma bilan uchrashib, undan ekstrak-

siya qilinuvchi moddaning so'nggi miqdorlarini ajratib oladi. Kolonnaning pastki qismida ekstragent eritmaning yangi ulushi bilan uchrashadi va ekstragentda ekstraksiyalanayotgan modda miqdori ortadi.

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Eritma deb qanday sistemaga aytiladi?
2. Eritmalar hosil bo'lishi haqidagi fizik va kimyoviy nazariyalar haqida nimalar bilasiz?
3. Parsial mol kattaliklar nima va ularning ahamiyati qanday?
4. Raul qonunlari
5. To'yingan bug' bosimining pasayishi va eritma qaynash haroratining ortishi, eritma muzlash haroratining pasayishi orasida qanday bog'liqlik mavjud?
6. Krioskopik va ebulioskopik konstantalarning son qiymatlari nima bilan aniqlanadi?
7. Erituvchi va eritmalarning muzlash va qaynash haroratlari haqida nimalar bilasiz?
8. Eritma osmotik bosimining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi pasayishi bilan bog'liqliginmg matematik ifodasi qanday ifodalanadi?
9. Izotonik koeffitsiyent nima?
10. Bir xil molyal konsentratsiyali saxaroza va natriy xlorid eritmalarining muzlash haroratining pasayishi bir xil bo'ladimi? Javobingizni izohlang.
11. Erigan modda molekulyar massasini qanday usullarda aniqlash mumkin? Bunda Raul qonuni qanday qo'llaniladi?
12. Gazlarning suyuqlikda erishiga bosim qanday ta'sir etadi?
13. Harorat ortishi bilan gazlarni suyqlıklarda erishi kamayishini izohlang.
14. Taqsimlanish qonunining ahamiyatini tushuntiring
15. Nernst va Shilovning taqsimlanish qonuni
16. Ekstraksiya jarayoni nimadan iborat?
17. Suyuqliklarni suyuqliklarda erishi qanday parametrlarga bog'liq?
18. Qattiq moddalarni suyuqliklarda erishi nimalarga bog'liq?

VIII bob. ELEKTROLIT ERITMALAR. ELEKTROLITIK DISSOTSIALANISH

Texnologik jarayonlarda noelektrolit eritmalardan tashqari turli moddalarni suvda erishidan hosil bo'lgan elektrolit eritmalar ham uchrab turadi. Noelektrolit eritmalar faqat neytral molekulalardan iborat bo'lsa, elektrolitlarda elektrolitik dissotsialanish natijasida vujudga keluvchi zaryadlangan moddalar, ya'ni ionlar bilan birga neytral molekulalar ham mavjud bo'ladi. Natijada dissotsialanish jarayonining sodir bo'lishi sababli elektrolit eritmalarda zarrachalar sonining ko'payishi kuzatiladi. Shunga ko'ra bir xil konsentratsiyaga ega bo'lgan elektrolit eritmalarning tajribada topilgan osmotik bosimi (π), qaynash haroratini ortishi (ΔT_{qayn}) va muzlash haroratini pasayishi (ΔT_{muz}) qiymatlari, shuningdek, boshqa xossalari miqdori noelektrolit eritmanikiga qaraganda katta bo'ladi. Demak, noelektrolit eritmalar uchun tegishli Vant-Goff, Raul va boshqa qonunlarga elektrolit eritmalar bo'sunmaydi.

Noelektrolit eritmalar qonunlarining elektrolit eritmalarga to'g'ri kelishi uchun ularga tuzatish (поправочный) koeffitsiyenti – i kiritilgan. Bu qiymat *izotonik koeffitsiyent* deb ataladi va uning eritmadagi mavjud ion hamda molekulalarning soni yig'indisini (Σn) elektrolitda erigan molekulalar soni (n_{elek}) ga nisbati bilan aniqlanadi, ya'ni

$$i = \frac{\Sigma n}{n_{elek}} \qquad \text{(VIII.1)}$$

i – doimo (i>1) birdan katta qiymatga egadir. Demak, elektrolit eritmalarni Vant-Goff va boshqa qonunlarga bo'ysunishi uchun ularga tegishli tenglamalarni quyidagi ko'rinishda yozish belgilangan:

Noelektrolit eritmalar (nazariy)	Elektrolit eritmalar (tajribada)	
Osmotik bosim $(P_{osm})_{naz}=cRT$;	$(P_{osm})_i=(ic)RT$	(VIII.2)
Muzlash haroratining pasayishi $(\Delta T_t)_{naz}=KC$;	$(\Delta T_m)_i=ikC$	(VIII.3)

Qaynash haroratining ortishi

$$(\Delta T_q)_{noz}=EC \qquad (\Delta T_q)_{noz}=iEC \qquad \text{(VIII.4)}$$

Bug' bosimi

$$\frac{P^0-P}{P^0}=\frac{\Delta p}{P^0}=\frac{n_2}{n_1+n_2}; \qquad \frac{P^0-P}{P^0}=\frac{\Delta p}{P^0}=\frac{in_2}{n_1+n_2} \qquad \text{(VIII.5)}$$

Molekulyar massa

$$(M)_{noz}=\frac{E\cdot g\cdot 1000}{G\cdot \Delta T} \qquad (M)_m=\frac{iE\cdot g\cdot 1000}{G\cdot \Delta T} \qquad \text{(VIII.6)}$$

Bu tenglamalardan:

$$i=\left(\frac{\Delta P_i}{\Delta P_n}\right)_{noelektr}=\left(\frac{\Delta T_i}{\Delta T_n}\right)_m=\left(\frac{\Delta T_i}{\Delta T_n}\right)_q=\frac{\Delta P_i}{\Delta P_n} \qquad \text{(VIII.7)}$$

i, *n* – (tajribada) va nazariy (noelektrolit eritmalar tenglamalariga muvofiq) hisoblab topilgan kattaliklar qiymati.

Elektrolitlarning dissotsialanish qobiliyatini dissotsialanish darajasi (α) ifodalaydi:

$$\alpha=\frac{C}{C_0}=\frac{dissotsialangan\ molekulalar\ (mollar)\ soni}{molekulalarning\ dastlabki\ umumiy\ soni\ (mollar)} \qquad \text{(VIII.8)}$$

va ionlar konsentratsiyasi

$$C=C_0. \qquad \text{(VIII.9)}$$

ga teng bo'ladi.

α ning qiymatiga qarab hamma elektrolitlar ikki sinfga bo'linadi. **Kuchsiz elektrolitlar** α<1 bo'lib *(faqat cheksiz suyultirilganda* α=1), eritma suyultirilgan sari α oshadi. **Kuchli elektrolitlar** hamma konsentratsiyada to'la dissotsiyalangan, ya'ni doimo α=1 bo'ladi. Bu ikki sinf elektrolitlari xossalari bilan bir-biridan farq qiladi.

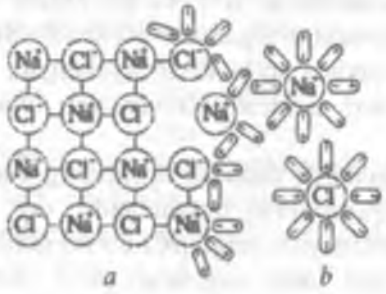
Elektrolit eritmalarda osmotik bosimning yuqori bo'lishi sababini faqat konsentratsiyaning ortishidandir, deb izohlash mumkin, chunki *C* – konsentratsiya o'rniga ***(iC)*** bo'lib qoldi. *i* – doimo birdan katta, *masalan*, ikki ionli moddalar (*KCl*, *NaCl*) uchun uning qiymati taxminan ikkiga, uch ionli moddalar ($CaCl_2$) uchun esa uchga yaqinligi aniqlangan.

Bu yeritmalarning ***Raul qonunidan chetlanishi*** ham eritma konsentratsiyasining ortishini ko'rsatadi. Eritma ustidagi bug' bosimining kamayishi, *Raul qonuni* asosida hisoblab chiqarilgan kamayishiga qaraganda ortiq bo'ladi. Erigan moddaning *Raul qonuni*

asosida tajribada topilgan molekulyar massasi o'zining haqiqiy qiymatidan kam bo'ladi

(VI.28) tenglamaga muvofiq topilgan molekulyar massaning haqiqiy molekulyar massadan kam bo'lishiga sabab ΔT qiymatining katta bo'lishidir. ΔT qiymati eritmaning **hajm birligidagi zarrachalar soniga bog'liq.**

Elektrolit eritmalarining yuqoridagi qonundan chetlanishi tajribalarda aniqlangan. Bu yeritmalarning noelektrolit eritmalardan yana bir farqi shundaki, ular *elektr oqimini o'tkazadi*. Elektr oqimini o'tkazuvchi eritmalar ***elektrolit eritmalar*** yoki qisqacha – **elektrolitlar,** deb ataladi. Boshqa sohadagi tajribalar ham elektrolit eritmalarda zarrachalar sonining oshishini ko'rsatadi. ***Arrenius*** bunga asosiy sabab, eritmada molekulalar elektr zaryadlangan zarrachalarni – *ionlarga parchalanishidir*, deydi. Bu nazariya ***Arreniusning elektrolitik dissotsialanish nazariyasi*** nomi bilan malum. Dissotsialanish elektrolit moddalar bilan bir qatorda erituvchining qator xossalariga ham bog'liq. Ko'pchilik qattiq elektrolit moddalar ion va ion panjaraga yaqin kristall panjaradan tashkil topgan. Ma'lumki, *NaCl* singari molekulalardagi bog'lanishlar ion bog'lanishdir. Bu molekulalar, *masalan*, osh tuzi molekulasi ***Na*** va ***Cl*** atomlaridan iborat bo'lmay, balki Na^+ bilan Cl^- ionidan iboratdir, ya'ni $NaCl=Na^+ + Cl^-$.



8.1-rasm. ***NaCl*** **kristallarining suvda erigandagi dissotsialanish sxemasi (a) va gidratlangan ionlar (b)**

Osh tuzi kristalli suvda eriganda suv molekulalari dipoli Na^+ ionini *manfiy* va Cl^- – ionini esa *musbat qutblari* bilan qurshab oladi. Natijada suv dipollari bilan ionlar orasida tortishish vujudga

keladi *(ion-dipol bog'lanish)*. Ion-dipol bog'lanish ta'sirida Na^+ va Cl^- ionlarining o'zaro tortishishi kuchsizlanadi va ular orasidagi bog' uzilib, Na^+ va Cl^- ionlari bir-biridan ajraladi 8.1-rasmda $NaCl$ ning dissotsialanish sxemasi va gidratlangan ionlar sxemasi tasvirlangan.

Ionlar orasidagi tortishishning kuchsizlanishiga muhitning ***dielektrik konstantasi*** ta'sir qiladi. Ma'lumki, ***Kulon qonuniga*** ko'ra, zaryadlangan zarrachalarning o'zaro tortishish kuchi quyidagicha bo'ladi:

$$f = -\frac{e_1 e_2}{\varepsilon r^2} \qquad \text{(VIII.10)}$$

bunda: ε – dielektrik konstanta, e_1, e_2 – zaryad miqdori, r – ular o'rtasidagi masofa.

Demak, erituvchining dielektrik konstantasi (ε) qanchalik katta bo'lsa, unda erigan modda molekulasining ionlari orasidagi tortishish kuchi shunchalik ko'p kamayadi, ya'ni *erituvchining dielektrik konstantasi qanchalik katta bo'lsa, bu erituvchining ionlash qobiliyati shuncha kuchli namoyon bo'ladi*. Suvning dielektrik konstantasi juda katta ($\varepsilon^{298K} = 81,25$ °C), shuning uchun elektrolitlar suvda yaxshi dissotsialanadi. HCN ($\varepsilon^{298K} = 107$), $HCOH$ ($\varepsilon^{298K} = 57,0$) lar ham kuchli dissotsialovchi erituvchilar jumlasiga kiradi.

Moddalarning qutbliligi *(polyarligi)* bilan ularning dielektrik konstantasi orasida ma'lum bog'lanish bor: *qutblilik oshgan sari dielektrik konstanta ham osha boradi. Shuning uchun erituvchining qutbliligi oshgan sari uning dissotsialanish xususiyati ham osha boradi.*

Odatda, elektrolitik dissotsialanish natijasida eritmalarda zarrachalar soni ortadi, ya'ni erigan molekulalarga ionlar qo'shila boshlaydi. Dissostialanish darajasi (α) qiymatini aniqlash V bobda ko'rib chiqilgan edi va shunga binoan α ning qiymati (%) yoki mol qismlarda ifodalanadi. Uning qiymati erituvchi va elektrolit tabiatiga bog'liq bo'ladi. Agarda elektrolitni dissotsialanishidan hosil bo'lgan ionlar soni m deb belgilansa, u holda izotonik koeffitsiyent α bilan quyidagi tenglama bilan bog'lanadi:

$$i = 1 + \alpha(m - 1) \qquad \text{(VIII.11)}$$

Shu tenglamaga ko'ra agar α=1 va m=2 bo'lsa, unda i=2 teng bo'ladi.

Moddalarning dissotsialanishiga yuqorida bayon etilganlardan tashqari, *vodorod bog'lanish va donor-akseptor bog'lanishning hosil bo'lishi* ham katta ta'sir qiladi. Agar erituvchi elektrolit bilan vodorod bog' yoki donor-akseptor bog' hosil qilsa, bunday erituvchilarning dissotsialovchi xossasi kuchli ifodalangan bo'ladi. H_2O va HF ning yaxshi dissotsialovchiligiga asosiy sabab, ularning vodorod bog'lanish hosil qila olishidir. Etil spirt bilan dinitrobenzolning dielektrik konstantasi taxminan baravar, lekin vodorod xlorid etil spirtda nitrobenzoldagiga qaraganda bir muncha yaxshi dissotsialanadi, chunki etil spirtda vodorod bog'lanish mavjud. Ma'lumki, suvning vodorod bog'ini hosil qilish xususiyati anchagina kuchli, shu sababli suvning, hatto molekulyar kristallangan moddalarni ham dissotsialashga kuchi yetadi. Erituvchilarning dissotsialash qobiliyatiga ularning dielektrik konstantasidan tashqari, erigan modda bilan erituvchi orasidagi ta'sir natijasida oson dissotsialanuvchi yangi molekula, *kompleks birikma hosil bo'lishi ham ta'sir etadi.*

$NaCl$ da tayyor ion (Na^+, Cl^-) mavjud bo'lib suvda eriganda bu ionlar bir-biridan ajralib ketadi, xolos. $NaOH$, H_2SO_4, HNO_3 singari moddalarda ion yo'q, ion erish jarayonida hosil bo'ladi. Qutbsiz molekula *(masalan, benzol)* dissotsialanmaydi. Faqat qutbli molekulalargina dissotsialanadi, qutbli eruvchi modda bilan qutbli erituvchi molekulalarining dipollari o'rtasida *dipol-dipol tortishuv* vujudga keladi. Bunday ta'sir, ayniqsa, qutblilik ortgan sari kuchayib boradi. Shuning uchun molekulalarda bir necha qutbli *(polyar)* bog' bo'lsa, bunday molekulalar o'zlaridagi eng kuchli qutblangan bog'ning uzilishi bilan dissotsialanadi. NH_4OH va CH_3COOH molekulasining ikkalasida ham OH gruppa bo'lishiga qaramasdan NH_4OH molekulasi NH_4^+ va OH^- ionlariga, sirka kislota esa H^+ va CH_3COO^- ionlariga parchalanadi, chunki NH_4OH molekulasida $NH_4–O$ bog'i, CH_3COOH molekulasida esa $O–H$ bog'lanishlarning qutbliligi boshqa bog'lanishlardagiga qaraganda kuchliroqdir.

Dissotsialanish jarayonini amalga oshirish uchun ma'lum energiya kerak bo'ladi. Yuqorida so'z yuritilgan kuchlar natijasida solvatlanish jarayoni sodir bo'ladi va bu *jarayonda energiya ajralib chiqadi, dissotsialanish asosan ana shu energiya hisobiga boradi.*

Eritmalarda ionlarning solvatlanishi va gidratlanishi

D.I. Mendeleyevning eritmalarga oid *gidratlar nazariyasini* elektrolitik dissotsialanish nazariyasi bilan bog'lash kerakliligini birinchi bo'lib 1891-yilda ***I.A. Kablukov*** aytgan edi. Elektrolitlarning kristall panjarasi yuzasidagi ionlar bilan erituvchi dipollari orasida F tortishish kuchi vujudga keladi:

$$F = -\frac{\mu e}{r^2} \qquad \text{(VIII.12)}$$

bunda: e – ion zaryadi, r – ion bilan dipol orasidagi masofa, μ – dipol momenti. Bu kuch ta'sirida erituvchi molekulalari ion atrofida zich joylashadi, uni qurshab oladi, demak, erish erituvchining siqilishi bilan boradi. Natijada, ion erituvchi molekulalari bilan qurshalgan bo'ladi. Bu qursham – kompleks solvat *(erituvchi suv bo'lganida gidrat)*, bu hodisa esa ***solvatlanish*** *(gidratlanish)* deyiladi. Demak, gidratlanish jarayoni solvatlanish jarayonining xususiy holidir. Solvatni kinetik jihatdan bitta modda, deb qarash kerak. Ion-solvat qavat bilan birgalikda harakat qiladi.

Solvat kimyoviy birikmadek ma'lum tarkibga ega emas. Solvat qavati, ya'ni bitta ionning erituvchining qancha molekulasi bilan qurshalgani bir qancha omillarga: *ionning radiusi va zaryadi, eritmaning konsentratsiyasi, harorat va hokazolarga bog'liq*. Ionlarning gidratlanishini bir qancha dalillar asosida isbotlab berilgan.

Kichik ionlar ko'p solvatlanib, qo'pollashganligi sababli sekin harakatlanadi. Ionning elektr potensiali quyidagicha:

$$E = \frac{e}{r} \qquad \text{(VIII.13)}$$

bu yerda: e – ion zaryadining miqdori, r – ionning radiusi.

Shunday qilib, ionning potensiali uning radiusiga teskari proporsionaldir. Binobarin, ionning radiusi qanchalik kichik bo'lsa, u qarama-qarshi zaryadlangan zarrachaga shunchalik kuchli tortiladi. Shuning uchun kichik radiusli ionlar katta radiusli ionlarga qaraganda kuchliroq solvatlanadi.

Ionlarning haqiqattan ham gidratlanishini bir qancha dalillar isbotlab berdi.

Ionlarning gidratlanish darajasi yoki gidratlangan suv molekulalarining miqdori elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash yoki ***Stoks qo-***

nunini ionlarga tatbiq etish orqali, spektroskopik va boshqa usullar bilan aniqlanishi mumkin.

So'nggi vaqtlarda olib borilgan tekshirishlar solvatlanish hodisasining eritmalarda keng tarqalgan hodisa ekanligini, eritmalarda yuz beradigan turli jarayonlarda bu hodisaning katta ahamiyati borligini ko'rsatdi. Solvatlanish nazariyasini tatbiq etish ko'pgina elektrokimyoviy jarayonlarning to'g'ri tushunilishiga yordam berdi.

Solvat qavatining mavjudligi, ya'ni ionning solvat qatlami bilan o'ralgani turli ionlarning bir-biriga tortishuvini kuchsizlantiradi va ularning qaytadan birlashib molekulaning hosil bo'lishini qiyinlashtiradi.

Dissotsialanish darajasi. Kuchsiz va kuchli elektrolitlar

Elektrolitlarning kuchi ularning dissotsialanish darajasi (α) yoki dissotsialanish muvozanat konstantasining *(K_D)* qiymati bilan belgilanadi. Dissotsialangan molekulalar sonining *(mol)* erigan modda molekulalarining umumiy soniga *(mol)* nisbati *dissotsialanish darajasi* deb ataladi. Dissotsialanish darajasini α bilan belgilasak, u quyidagicha bo'ladi:

$$\alpha = \frac{\textit{dissotsialangan molekulalar (mol) soni}}{\textit{erigan modda molekulalarining (mol) umumiy soni}} \qquad \text{(VIII.14)}$$

hamma elektrolitlar dissotsialanish xususiyatiga qarab ***kuchsiz va kuchli elektrolitlarga*** bo'linadi.

Kuchli elektrolitlarga – kuchli kislotalar, kuchli asoslar va ko'pchilik tuzlar kiradi. Odatda, kuchli elektrolitlarning *kristall panjarasi ionlardan iborat bo'ladi va ularda* $\alpha > 0{,}3$ dan ortiq.

Kuchsiz elektrolitlarga – kuchsiz kislotalar, kuchsiz asoslar va ba'zi tuzlar *(simob (II)-xlorid, simob (II)-sianid, ko'pchilik organik kislotalar, fenollar, aminlar, ba'zi anorganik kislota va asoslar)* kiradi.

Kuchli elektrolitlar har qanday katta konsentratsiyada ham to'la dissotsialangan ($\alpha = 1$) bo'ladi. Kuchsiz elektrolitlar qisman dissotsialanadi va ularda $\alpha < 0{,}03$ dan kam qiymatga egadir.

Kuchsiz elektrolitlarning kuchli suyultirilgan eritmalarida turli *konsentratsiya ifodasini qo'llash mumkin*, lekin konsentrlangan erit-

malarda konsentratsiya ifodasini termodinamik *aktivlik* bilan almashtirish kerak.

Kuchsiz elektrolitlarda dissotsialanish darajasi – *elektrolitlarning tabiatidan tashqari, eritmaning konsentratsiyaga, haroratga, erituvchining tabiatiga ham bog'liq.*

Harorat ortishi bilan dissotsialanish darajasi oshadi. Agar kuchli va kuchsiz elektrolit eritmalar aralashmasi bo'lsa, kuchsiz elektrolitning dissotsialanish darajasi ancha kamayadi, kuchli elektrolitning dissotsialanish darajasi deyarli o'zgarmaydi. *Masalan,* kuchsiz elektrolit CH_3COOH kislotaning bir molyar eritmasiga kuchli elektrolit $CH_2ClCOOH$ dan bir mol qo'shilsa, CH_3COOH ning dissotsialanish darajasi taxminan 16 marta kamayadi. Aksincha, $CH_2ClCOOH$ eritmasiga CH_3COOH qo'shilsa, $CH_2ClCOOH$ ning dissotsialanish darajasi deyarli o'zgarmaydi. Shunga ko'ra, bunday elektrolit eritmalar dissotsialangan umumiy ion bersa, kuchsiz elektrolit (CH_3COOH) CH_3COO^- – asetat ioni hosil qiladi. Umumiy ion konsentratsiyasi kuchli elektrolit konsentratsiyasiga, CH_3COO^- konsentratsiyasi va CH_3COONa konsentratsiyasiga teng bo'ladi, ya'ni $[CH_3COO^-]=[CH_3COONa]$.

Dissotsialanish darajasining qiymati eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi, muzlash haroratining pasayishi, osmotik bosimning ortishi kabi xossalaridan hisoblab chiqariladi.

Dissotsialanish darajasining qiymatini i – koeffitsiyent orqali ifodalash mumkin. *Masalan,* i – koeffitsiyent eritmaning molyar konsentratsiyasiga, dissotsialanish darajasiga, bir molekula dissotsialanganda hosil bo'lgan ionlar soni n ga teng bo'lsin. Bu vaqtda dissotsialanish natijasida hosil bo'lgan ionlarning molyar konsentratsiyasi $C\alpha n$ ga, dissotsialanmagan molekulalar konsentratsiyasi $C-C\alpha=C(1-\alpha)$ga, demak, eritmadagi zarrachalarning molyar konsentratsiyasi $C\alpha n+C(1-\alpha)$ga teng bo'ladi. Binobarin:

$$i = \frac{P_{haqiqiy}}{P_{nazariy}} = \frac{Cn\alpha + C(1-\alpha)}{C}$$

Bu tenglamadan:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \qquad \text{(VIII.15)}$$

kelib chiqadi.

Binobarin elektrolitlar uchun (n=2)

$$\alpha = i - 1.$$

Shunday qilib, izotonik koeffitsiyent (i) orqali dissotsialanish darajasini aniqlash mumkin.

i ni quyidagi tenglamalarning biridan foydalanib hisoblash mumkin:

$$i = \left(\frac{\pi_E}{\pi_H}\right)_{\text{osm. b}} = \left(\frac{P_E}{P_H}\right)_{\text{bug' bosimi}} = \left(\frac{\Delta T_E}{\Delta T_H}\right)_{\text{eritma muzlash haroratining pasayishi}} = \left(\frac{\Delta T_E}{\Delta T_H}\right)_{\text{eritma qaynash haroratining oshishi}} \quad \text{(VIII.16)}$$

Kuchsiz elektrolitlar. Ionlar muvozanati

Dissotsialanish konstantasi. Elektrolitlarning dissotsialanish jarayoni qaytar jarayondir. Molekulalardan hosil bo'lgan ionlar bir-biri bilan uchrashuvi natijasida birikib, qaytadan molekulalar hosil qilishi mumkin. Binar xossaga ega bo'lgan AB elektrolitning dissotsialanish muvozanatining konstantasi quyidagicha bo'ladi, $AB \Leftrightarrow A^- + B^-$ reaksiya uchun

$$K_D = \frac{a_A^- a_B^-}{a_{AB}} \quad \text{(VIII.17)}$$

yoki suyultirilgan eritma uchun

$$K_D = \frac{[A^-][B^-]}{[AB]} \quad \text{(VIII.18)}$$

bu yerda, a_{AB}, a_A^-, a_B^- – dissotsialanmagan molekula, kation va anionlarning muvozanat qaror topgan paytdagi termodinamik aktivligi *(suyultirilgan eritmalar uchun* $[A^-]$, $[B^-]$ $[AB]$ *moddalar konsentratsiyalaridan foydalanish mumkin)*. Bu konsentratsiya jarayonda ***muvozanat qaror topgandagi moddalar konsentratsiyasi deyiladi.***

Dissotsialanish kontantasining qiymatini ***Vant-Goffning*** izoterma tenglamasidan foydalanib, hisoblab chiqarish mumkin:

$$\Delta G_D = -RT \ln K_D.$$

Muvozanat konstantasining dissotsialanish darajasini α bilan ifodalash ham qabul qilingan. Agar binar elektrolit eritma AB ning dastlabki konsentratsiyasi C, dissotsialanish darajasi α bo'lsa, kation va anionning konsentratsiyasi $[A^-]=[B^-]=\alpha C$ bo'ladi, dissotsialanma-

gan molekulalar konsentratsiyasi $[AB]=C-C\alpha=C(1-\alpha)$ bo'ladi. Bu qiymatlar muvozanat konstanta ifodasiga qo'yilsa

$$K_D = \frac{[A^-][B^-]}{[AB]} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = C\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot\frac{1}{V} \qquad \text{(VIII.19)}$$

bunda, V – suyultirish.

Demak, α konsentratsiyaga teskari mutanosib va eritma suyultirilgan sari dissotsiyalanish darajasi (α) ning qiymati ortib, cheksiz suyultirilganlikda α=1 bo'ladi.

Quyida dissotsialanish muvozanatini elektrolitning ba'zi termodinamik va kimyoviy xossalariga tatbiqi bahs etiladi.

Suvning dissotsialanishi Suv oz bo'lsa ham vodorod va gidroksil ionlariga dissotsialanadi

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Suvli eritmalarda H^+ ioni doimo gidratlangan holda $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ bo'ladi. **H_3O^+ gidroksoniy ioni** deyiladi. Hozir H_3O^+ kabi boshqa ionlar ham ma'lum, masalan, $H_5O_2^+$. Shunga ko'ra, dissotsialanish reaksiyasi quyidagicha bo'ladi

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

qulaylik uchun H_3O^+ o'rniga H^+ belgisini yozamiz, lekin aslida (H^+) yozilganda, u (H_3O^+) ekanligini esda tutish kerak.

Suvning dissotsialanish konstantasi:

$$K_{H_2O} = \frac{C_{H^+}\cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} \qquad \text{(VIII.20)}$$

ba'zan $K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ bo'ladi.

Suv juda kam dissotsialanadi. Suvning dissotsialanish darajasi 293K (25 °C)da, $\alpha = 1{,}8\cdot10^{-9}$ga teng. Dissotsialanish natijasida suvning konsentratsiyasi amalda uncha o'zgarmaydi. Shunga ko'ra, C_{H_2O} ni amalda turg'un deb qabul qilish mumkin va (VIII.7) tenglama shunday yoziladi:

$$K_D \cdot C_{H_2O} = C_{H^+}\cdot C_{OH^-} = \text{const} = K_b$$

K_b – suv ionlarining ko'paytmasi deyiladi.

Suvda H^+ va OH^- ionlarining aktivligi va konsentratsiyasi teng bo'lganligidan $[H^+] = [OH^-] = \text{const}$.

$$\alpha_{H_2O} = 1{,}8\cdot10^{-9}, \quad C_{H_2O} = \frac{1000}{18} = 55{,}56,$$

$$[H^+][OH^-] = K_b,\ [H^+] = [OH^-] = \alpha,$$
$$C_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 1,004 \cdot 10^{-7}\ g \cdot ion/l,$$
$$K_b = [H^+][OH^-] = (1,004 \cdot 10^{-7}) = 10^{-14}.$$

$[H^+]$ bilan $[OH^-]$ning ko'paytmasi turg'un kattalik bo'lganligidan (10^{-14}), eritmada $[H^+]$ning ko'payishi $[OH^-]$ning kamayishiga, $[H^+]$ning kamayishi esa $[OH^-]$ning ko'payishiga olib keladi, ya'ni ko'paytma doimo 10^{-14} ga teng bo'ladi. Shunga ko'ra, $[H^+]$ va $[OH^-]$ ning qiymati ularning bittasi orqali ifodalanishi mumkin. Odatda $[H^+]$ orqali ifodalash qabul qilingan. Agar muhit neytral bo'lsa $[H^+]=[OH^-]$ va $[H^+]=10^{-7}$, agar muhit kislotali bo'lsa $[H^+]>[OH^-]$ va $[H^+]>10^{-7}$, agar muhit ishqoriy bo'lsa: $[H^+]<[OH^-]$ va $[H^+]<10^{-7}$.

Yuqoridagi tenglamalarda eritmalar uchun konsentratsiya o'rniga termodinamik aktivlik ifodasini qo'yish kerak. Cheksiz suyultirilgan eritmalar uchungina konsentratsiya ifodasini qoldirish mumkin.

$$K_D = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad \text{(VIII 21)}$$

$$K_D \cdot a_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = \text{const} = K_{H_2O}.$$

Demak:

$$K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

va $a_{H^+} > a_{OH^-}$ – *kislotali muhitda*,

$a_{H^+} < a_{OH^-}$ – *ishqoriy muhitda*;

$a_{H^+} = a_{OH^-}$ – *neytral muhitda*.

Lekin muhitning kislotali yoki ishqoriy ekanligini bunday ifodalash noqulay. Shunga ko'ra, muhitning reaksiyasi vodorod ioni konsentratsiyasining *manfiy ishorasi bilan olingan logarifmi* orqali ifodalanadi. Bu miqdori eritmaning ***vodorod ko'rsatkichi deyiladi*** va pH bilan belgilanadi:

$$\left.\begin{array}{ll} pH = -\lg a_{H^+}; & P_H = -\lg a_{H_3O^+} \\ pH = -\lg[H^+]; & P_H = -\lg[H_3O^+] \end{array}\right| \qquad \text{(VIII 22)}$$

Haroratning o'zgarishi bilan suvning dissotsialanish darajasi va dissotsialanish konstantasi o'zgaradi. Natijada reaksiya muhitini ifodalovchi pH ning qiymati ham o'zgaradi.

pH muhitning faqat neytral, kislotali yoki ishqoriyligini ko'rsatib qolmasdan, muhitning kislotalilik yoki ishqoriylik darajasini

miqdoriy ifodalaydi. *pH katta ahamiyatga ega bo'lgan fizik-kimyoviy kattalikdir.* Ko'pgina jarayonlar muhitning kislotali yoki asosliligi ma'lum darajada bo'lganda, ya'ni pH ma'lum qiymatga ega bo'lgan sharoitda boradi. *Odam va hayvon organizmida, o'simliklarda boradigan ko'pgina jarayonlar, oziq-ovqat, konchilik, to'qimachilik va sanoatning boshqa tarmoqlarida sodir bo'ladigan ko'pgina jarayonlar pH ning ma'lum qiymati yoki ma'lum chegarasida boradi.* Odam yoki hayvon organizmida biror sabab bilan pH normadan kamayib yoki ko'payib ketishi turli kasalliklarga olib keladi. Organizmda fermentlarning ta'siri pH ning qiymatiga bog'liq. Har qaysi ferment ma'lum pH chegarasida ishlaydi. Bu chegaradan ozgina chetga chiqish fermentlarning ta'sirini anchagina kamaytiradi.

Eritmada H^+ ionlarining konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, pH ning qiymatini, aksincha pH ma'lum bo'lsa, H^+ ning konsentratsiyasini (VII.22) tenglama yordamida hisoblash mumkin.

$$[H^+]=10^{-pH} \qquad \text{(VIII.23)}$$

Bufer eritmalar. Ko'pincha, vodorod ionlari konsentratsiyasini hisobga olib, har xil barqaror eritmalar tayyorlash hamda ulardan foydalanishga to'g'ri keladi.

Vodorod ionlarining konsentratsiyasi *(pH qiymati)* barqaror bo'lgan eritmalar ***bufer eritmalar,*** deb ataladi. Bunday eritmalar suyultirish natijasida o'zining pH ini deyarli o'zgartirmaydi. *Kuchli kislota yoki kuchli asosdan ozroq qo'shilganda ham bufer eritmaning pH qiymati juda kam o'zgaradi.*

Bufer eritmalar:

• kuchsiz kislota va shu kuchsiz kislotaning kuchli asos bilan hosil qilgan tuzi aralashmasi *(masalan,* CH_3COOH va CH_3COONa*)*;

• kuchsiz asos va shu kuchsiz asosning kuchli kislota bilan hosil qilgan tuzi aralashmasidan (NH_4OH+NH_4Cl);

• yoki ko'p asosli kislotalarning tuzlari aralashmasidan ($NaH_2PO_4+Na_2HPO_4$) iborat bo'ladi.

Bufer eritma pH ini hisoblash formulasi quyidagicha keltirib chiqariladi:

$CH_3COOH+CH_3COONa$ – *asetatli bufer eritmada* sirka kislota H^+ va CH_3COO^- ionlariga dissotsialanadi.

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-.$$

Kuchsiz kislotaning dissotsialanish konstantasi quyidagicha

$$K_D = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

bundan:

$$[H^+] = K_D \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

kelib chiqadi. CH_3COO^- ioni sirka kislota va natriy asetat tuzidan hosil bo'ladi. Agar kuchsiz kislota eritmasiga shu kislotaning yaxshi dissotsialanadigan tuzi qo'shilsa, kislotaning dissotsialanishi kamayadi. Sirka kislota kuchsiz kislota bo'lgani uchun eritmadagi CH_3COO^- ionlarining konsentratsiyasi tuzning konsentratsiyasiga teng, ya'ni $[CH_3COO^-]=[CH_3COONa]$dir. CH_3COO^- ning bu qiymatini yuqoridagi tenglamaga qo'ysak, u quyidagi ko'rinishni oladi:

$$[H^+] = \frac{K_D C_{kislota}}{C_{tuz} \cdot \alpha}$$

bunda: $\alpha=1$ bo'lgani uchun

$$[H^+] = \frac{K_D C_{kislota}}{C_{tuz}}$$

Bu yerda: $C_{kislota}$ va C_{tuz} – kislota va tuzning muvozanat holatidagi konsentratsiyasi. Agar $\frac{C_{kislota}}{C_{tuz}} = 1$ bo'lsa, $[H^+]=K$ bo'ladi.

Odatda, vodorod ionlari konsentratsiyasi (*vodorod ko'rsatkichi*) **pH** bilan belgilanadi. Bunda bufer eritma pH qiymatini keltirib chiqarish uchun yuqoridagi ifodadan *logarifm olinadi*:

$$[H^+] = K[CH_3COOH]/[CH_3COO^-] = KC_{kislota}/C_{tuz} \rightarrow$$

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg C_{kis.} - \lg C_{tuz} \rightarrow -\lg[H^+] = pH$$

bo'lganligi uchun **(–1)** ga ko'paytiramiz:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_D - \lg C_{kis.} + \lg C_{tuz}$$

$$-\lg[H^+] = pH$$

bunda: $-\lg K_D$ – kislotaning dissotsiyalanish konstantasi, u holda

$$pH=-\lg K_D - \lg C_{kis.} + \lg C_{tuz}$$

bu yerdan kislotalik bufer eritmalar uchun:

$$pH = -\lg K_D + \lg \frac{[tuz]}{[kislota]} \qquad \text{(VIII. 24)}$$

kelib chiqadi.

Xuddi shunga o'xshab asosli bufer eritmalar pH ni hisoblash formulasini quyidagicha keltirib chiqarish mumkin:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \rightarrow [OH^-] = \frac{K[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

yoki $$[OH^-] = \frac{KC_{asos}}{C_{tuz}}$$

$$\lg[OH^-] = -\lg K + (-\lg C_{asos}) + \lg C_{tuz}$$

$$\lg[OH^-] = pOH \qquad -\lg K = pK$$

$$pOH = pK + \lg \frac{C_{tuz}}{C_{asos}} \qquad \text{(VIII. 25)}$$

yoki

$$\text{pH} = 14 - pOH = 14 - pK - \lg \frac{C_{tuz}}{C_{asos}} \qquad \text{(VIII.26)}$$

Yuqoridagi formuladan ko'rinib turibdiki, bufer eritma pH uni tashkil etuvchilarining **konsentratsiyalari nisbatiga bog'liq.** Bu nisbatning mavjudligi eritmaning bufer ta'sirini kuchaytiradi. Lekin *suyultirishga bog'liq emas*, chunki, suyultirilganda tuz va kislota yoki asos konsentratsiyalari bir xilda o'zgaradi.

Misol:

1l 0,4 *mol* chumoli kislota va 1mol natriy formiat tutgan bufer eritmaning suyultirishdan oldin va 50 marta suyultirilgandan keyingi pH qiymatini o'lchang, pK_{HCOOH}=3,75

Yechish:

1) $\text{pH} = 3,75 + \lg \frac{1}{0,4} = 3,75 + 0,4 = 4,15$

a) 50 marta suyultirilganda

$$C_{HCOOH} = \frac{0,4}{50} = 8 \cdot 10^{-3} mol/l; \quad C_{HCOONa} = \frac{1}{50} = 0,02 = 2 \cdot 10^{-2} mol/l$$

2) $\text{pH} = 3,75 + \lg \frac{2 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-3}} = 3,75 + \lg \frac{1}{0,4} = 4,15$

Bufer eritmalarning ta'sir mexanizmini quyidagicha tushuntirish mumkin:

asetatli bufer eritmasida

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \leftrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Natriy asetat to'liq dissotsiatsiyalanishi hisobiga eritmada CH_3COO^- ionlari ko'p bo'ladi. Eritmaga ozgina *kuchli kislota* qo'shilsa, uning vodorod ionlari asetat anionlari bilan birikib CH_3COOH molekulalarini hosil qiladi (demak, HSO_4 ning o'rniga

kuchsiz kislota CH_3COOH hosil bo'ladi. Buning natijasida kuchli kislotaning faolligi pasayadi) va pH o'zgarmaydi

$$\begin{cases} CH_3COOH \\ 2\,CH_3COO^- + 2\,Na^+ \end{cases} + H_2SO_4 = 3\,CH_3COOH + Na_2SO_4$$

Eritmaning pH qiymati kislota konsentratsiyasining o'zigagina emas, balki uning o'z tuzi konsentratsiyasi bilan o'zaro nisbatiga ham bog'liq, bu nisbat logarifm ostida turadi, shuning uchun pH ning qiymati juda kam o'zgaradi. Na^+, SO_4^{2-} ionlari esa eritmaning ion kuchini o'zgartiradi, demak, aktivlik koeffitsiyenti bir oz o'zgaradi. Aniq hisoblarda buni e'tiborga olish kerak.

Agar bufer eritmaga kuchli asos, *masalan*, $NaOH$ qo'shilsa, u sirka kislota bilan birikib, CH_3COONa tuzini hosil qiladi.

$$\begin{cases} CH_3COO^- + H^+ \\ CH_3COONa \end{cases} + NaOH = 2\,CH_3COO^- + 2Na^+ + H_2O.$$

Demak, *kuchli ishqor* qo'shilsa, OH^- ionlari H^+ bilan birikib H_2O hosil qiladi. Oz miqdorda suvning hosil bo'lishi pH miqdoriga ta'sir etmaydi, yani pH juda kam o'zgaradi.

NH_4OH+NH_4Cl bufer eritmasida shunday o'zgarish bo'ladi.

$$\begin{cases} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{cases} + HCl \rightarrow 2NH_4Cl + H_2O;$$

$$\begin{cases} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{cases} + NaOH \rightarrow 2NH_4OH + NaCl.$$

Ba'zan bufer eritmalar bosqichli dissotsialanadigan *ko'p asosli kislotalarning* tuzlari aralashmasidan tayyorlanishi mumkin. *Masalan*, NaH_2PO_4 bilan Na_2HPO_4 aralashmasining eritmasi bufer eritmadir, chunki eritma NaH_2PO_4 tuzidan hosil bo'lgan H_2PO_4 kislota va uning tuzi Na_2HPO_4 dan iborat bo'ladi.

$$\begin{cases} NaH_2PO \\ Na_2HPO_4 \end{cases} + HCl \rightarrow 2NaH_2PO_4 + NaCl;$$

$$\begin{cases} NaH_2PO_4 \\ Na_2HPO_4 \end{cases} + NaOH \rightarrow 2HPO_4^{2-} + 3Na + H_2O.$$

Odatda, muayyan *bufer eritmada tuz va kislota konsentratsiyalari nisbati o'zgarganda, pH ning o'zgarishi 2 birlikdan oshmaydi*, lekin pH qiymati 2 bilan 12 orasida o'zgara oladigan universal bufer eritma ham tayyorlash mumkin, *masalan*, fosfat kislota+fenilasetat kislota+borat kislota va $NaOH$ aralashmasi.

Bufer sig'im

Bufer ta'sirni miqdor jihatdan xarakterlash uchun «**bufer sig'im**» tushun-chasi kiritilgan.

1 l bufer eritma pH ini bir birlikka o'zgartirish uchun sarflanadigan kuchli kislota yoki kuchli ishqorning gramm/ekvivalent miqdori bufer sig'im deyiladi.

$$\beta = \frac{q}{\Delta\,\mathrm{pH}} \qquad \text{(VIII.27)}$$

q –1 *l* bufer eritmaga qo'shilgan kislota yoki ishqorning *g/ekv.* miqdori; β – bufer sig'imi

$q=Nl'$ bo'lsa, unda

$$\beta = \frac{N_{kislota} \cdot V_{kislota}}{\mathrm{pH_0} - \mathrm{pH_1}}$$

kislota bo'yicha:

$$\beta = \frac{N_{ishq} \cdot V_{ishq}}{\mathrm{pH_1} - \mathrm{pH_0}}$$

ishqor bo'yicha bufer sig'imni hisoblash formulasi.

$\mathbf{pH_0}$ – bufer eritmaga kislota yoki ishqor qo'shilishidan oldingi vodorod ko'rsatkichi;

$\mathbf{pH_1}$ – bufer eritmaga kislota yoki ishqor qo'shilgandan keyingi vodorod ko'rsatkichi.

1 *l* bufer eritmani titrlash uchun sarflangan kislota yoki ishqorning gramm/ekvivalent miqdori quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$q = \frac{N_{kislota} \cdot V_{kislota} \cdot 1000}{V_{bufer\ eritma}}; \quad q = \frac{N_{ishq} \cdot V_{ishq} \cdot 1000}{V_{bufer\ eritma}}$$

Bufer sig'im – eritma tabiatiga, bufer eritma komponentlarining konsentratsiyalari va ular nisbatiga bog'liq

$\frac{C_{tuz}}{C_{kislota}}$ yoki $\frac{C_{tuz}}{C_{asos}}$ nisbat 1 ga yaqinlashganda bufer sig'im katta bo'ladi. Bu nisbatlar 1 ga teng bo'lganda maksimal bo'ladi.

Bufer eritmalar bufer ta'sirini namoyon qiladigan interval **1/10** va **10/1** nisbatlar orasida bo'ladi, bunda $\mathbf{pH=}p\mathbf{K}\mathbf{-1}$ yoki $\mathbf{pH=}p\mathbf{K}\mathbf{+1}$.

Bundan ko'rinib turibdiki, tanlangan eritmalar juftidan $pH=pK\pm1$ oralig'ida bo'lgan bufer eritmalar tayyorlash mumkin.

Ma'lum pH li bufer eritmani tayyorlash uchun bir xil konsentratsiyali komponentlardan har xil hajmlar nisbati olib aralashtiriladi

Bu holda yuqoridagi formulalardagi C_{tuz}, $C_{kislota}$, C_{asos} o'rniga ularning hajmlari qo'yib hisoblanadi.

Misol:

20 *ml* pH=4,0 bo'lgan asetatli bufer eritma tayyorlash kerak bo'lsin.

pK=4,74

$$CH_3COOH + CHCOONa$$

$$4 = 4,74 + \lg\frac{V_{tuz}}{V_{kislota}} = 4,74 + \lg\frac{20 - V_{kislota}}{V_{kislota}};\quad 4 = 4,74 - \lg\frac{V_{kislota}}{20 - V_{kislota}};$$

$$0,74 = \lg\frac{V_{kislota}}{20 - V_{kislota}};\quad 5,5 = \frac{V_{kislota}}{20 - V_{kislota}};$$

$$0,74 = \lg 5,5;\quad V_{kislota} = 17\ ml$$

$$V_{tuz} = 20 - 17 = 3\ ml$$

Tuzlarning gidrolizi. Suv juda kam dissotsialanishiga qaramasdan elektrolit eritmalarining xossasiga katta ta'sir qiladi, bu gidroliz jarayonida aniq ko'rinadi. **Tuz ionlarining suv ionlari bilan reaksiyaga kirishuvi *gidroliz* deb ataladi.** Murakkab moddalarning suv bilan ta'sirlashib, boshqa moddalarga aylanishi ham gidroliz deyiladi.

Suv kam dissotsialanganligi uchun eritmada H^+ va OH^- ionlarining konsentratsiyasi juda oz bo'ladi. Tuzli eritmada tuz ionlari H^+ yoki OH^- ionlarining biri bilan birikadi va ulardan birining konsentratsiyasi kamayadi. Buning natijasida suv dissotsiyalanib, yangidan H^+ va OH^- ionlarini hosil qila boshlaydi. Shunday qilib, gidroliz natijasida eritmada ortiqcha miqdorda H^+ yoki OH^- ionlari hosil bo'ladi. Bu jarayon natijasida eritma kislotali yoki asosli muhitga ega bo'ladi.

Gidrolizning *asosiy sababi kam dissotsialanadigan moddalarning hosil bo'lishidir.* Gidroliz jarayonining borishi tuzning tabiatiga bog'liq bo'ladi.

Kuchsiz kislota va kuchli asoslardan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizi.

Misol uchun, CH_3COONa ning gidrolizini ko'rib chiqaylik. Suv bilan natriy asetat orasida quyidagicha reaksiya boradi:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

yoki

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Shunday qilib, gidroliz natijasida OH^- ionlari yig'ila boshlaydi. Demak, kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzlarning suvdagi eritmasi ishqoriy reaksiyaga ega bo'ladi. Gidroliz reaksiyasining muvozanat konstantasi quyidagicha:

$$K_{muv} = \frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} \qquad \text{(VIII.28)}$$

$a=\gamma C$ bo'lganligi uchun, uni (VIII.28) tenglamaga qo'llasak, quyidagi kelib chiqadi:

$$K_{muv} = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} \cdot \frac{\gamma_{CH_3COOH} \cdot \gamma_{OH^-}}{\gamma_{CH_3COO^-}}$$

Kam ionli eritmalarda dissotsialanmagan kislotaning aktivlik koeffitsiyenti birga teng ($\gamma_{CH_3COOH} = 1$), bir xil valentli ionlar aktivlik koeffitsiyentining nisbati ham birga yaqin $\left(\frac{\gamma_{OH^-}}{\gamma_{CH_3COO^-}} = 1\right)$. Shunday qilib, (VIII.28) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$K_{muv} = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} \qquad \text{(VIII.29)}$$

Agar (VIII.28) tenglamaning o'ng tomonini a_{H^+} ga ko'paytirilsa va bo'linsa:

$$K_{muv} = \frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{OH^-} \cdot a_{H^+}}{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H^+}}$$

va $K_s = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ kelib chiqadi va $K_r = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}$ ekanligi e'tiborga olinsa, bu tenglamalardan:

$$K_r = \frac{K_s}{K_D} \qquad \text{(VIII. 30)}$$

bo'ladi. Shunday qilib, gidrolizlanish muvozanat konstantasini ikki dissotsialanish, ya'ni kislota va suvning dissotsialanish konstantalari bilan ifodalash mumkin. Demak, tuzlarning gidroliz konstantasi kislotaning dissotsialanish konstantasiga teskari proporsionaldir, ya'ni kislota qancha kuchsiz bo'lsa, uning tuzi shuncha ko'p gidrolizlanadi.

Muvozanat vaqtidagi OH^- ionlarining konsentratsiyasini aniqlaylik. 1 litrda C_0 *mol* tuz *(masalan, biror asetat)* erigan bo'lsin. Agar β gidroliz darajasi *(tuzning gidrolizlangan qismi)* bo'lsa, gidroliz natijasida hosil bo'lgan ionlarning konsentratsiyasi

$$C_{CH_3COOH} = C_{OH^-} = \beta C_0$$

va gidrolizlanmagan tuzning konsentratsiyasi $C_0 - \beta C_0 = C_0(1-\beta)$ ga teng bo'ladi. Bu qiymatlarni gidroliz konstantasi tenglamasiga qo'ysak:

$$K_{gid} = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} = \frac{(\beta C_0)^2}{C_0(1-\beta)} = C_0 \frac{\beta^2}{1-\beta} \qquad \text{(VIII. 31)}$$

kelib chiqadi. Odatda, gidroliz darajasi – β juda kichik bo'lgani uchun uning qiymatini birga nisbatan hisobga olmasa ham bo'ladi (1–β=1). Demak, (VIII.31) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$K_{gid} = C_0\beta^2 = \frac{(\beta C_0)^2}{C_0} = \frac{C^2_{OH^-}}{C_0}$$

bundan:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_{gid} C_0}; \quad \beta = \sqrt{\frac{K_{gid}}{C_0}} = \sqrt{\frac{K_b}{C_0 K_D}} \qquad \text{(VIII.32)}$$

kelib chiqadi.

Gidroliz darajasi tuzning konsentratsiyasiga teskari proporsional bo'lgani uchun, *eritma suyultirilgani sari gidrolizlanish ortib boradi.*

Eritmaning pH qiymatini quyidagicha hisoblash mumkin. (VIII.30 *va* VIII.32) tenglamalardan:

$$C_{H^+} = \frac{K_b}{C_{OH^-}} = \sqrt{\frac{K_b K_D}{C_0}}$$

yoki

$$\text{pH} = -\lg C_{H^+} = -\frac{1}{2}\lg K_b - \frac{1}{2}\lg K_D + \frac{1}{2}\lg C_0 \qquad \text{(VIII. 33)}$$

Shunday qilib, kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzlarning suvdagi eritmasini asosligi yoki pH ning qiymati kislota kuchining kamayishi va konsentratsiyaning ortishi bilan ko'payadi, lekin eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan gidroliz pasayadi.

Gidroliz darajasiga harorat ham ta'sir qiladi. *Harorat ko'tarilishi bilan* gidroliz darajasi va pH qiymati ham o'zgaradi.

Kuchli kislota va kuchsiz asoslardan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizi. *Masalan, NH_4Cl.* Yuqorida bayon etilgan bahslar natijasida:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\lg K_b + \frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg C_0 \qquad \text{(VIII.34)}$$

ga teng. Bu yerda, K_a – asosning dissotsiyalanish konstantasi.

(VIII.34) tenglamadan pH ning $\frac{1}{2}K_b$ dan, ya'ni 7 dan kam bo'lishi ko'rinib turibdi. Demak, bunday tuzlarning suvdagi eritmasi *kislotali reaksiyaga* ega bo'ladi.

Kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan tashkil topgan tuzlarning *(masalan: CH_3COONH_4)* **gidrolizi uchun:**

$$pH = -\frac{1}{2}\lg K_k + \frac{1}{2}\lg K_D + \frac{1}{2}\lg K_s \qquad \text{(VIII.35)}$$

Demak, agar $K_D=K_s$ bo'lsa, muhit neytral bo'ladi. Agar $K_D>K_s$ bo'lsa, ya'ni **pH<7** muhit kislotali, agar $K_D<K_s$ bo'lsa, muhit asosli bo'ladi, ya'ni **pH>7.**

Kuchli kislota va kuchli asosdan tashkil topgan tuzlar (masalan NaCl) gidrolizlanmaydi:

$$NaCl + H_2O = NaOH + HCl$$

Ion reaksiya: $Na^+ + Cl^- + H_2O = Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^-$. Demak, $H_2O = H^+ + OH^-$.

Eruvchanlik ko'paytmasi. Qiyin eriydigan moddalarning eruvchanligi ularning *eruvchanlik ko'paytmasi* bilan xarakterlanadi. *Masalan*, o'z cho'kmasi bilan muvozanatda turgan qiyin eriydigan elektrolitning to'yingan eritmasi berilgan, deb faraz qilaylik. Misol uchun, *AgCl* elektrolitini ko'rib o'tamiz. *AgCl* ning dissotsialanish konstantasi

$$K_D = \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$$

bo'ladi. *AgCl* kam eriydigan modda bo'lgani uchun uning aktivligi o'zgarmaydi. Shunga muvofiq:

$$K_D \cdot a_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = o'zgarmas\ son$$

yoki

$$L_s = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \qquad \text{(VIII.36)}$$

bo'ladi, bu yerda: L_s – eruvchanlik ko'paytmasi. *AgCl* kam eruvchan bo'lganidan aktivlikni konsentratsiya bilan almashtirish mumkin:

$$L_s = C_{Ag^+} C_{Cl^-} \qquad \text{(VIII.37)}$$

Eruvchanlik ko'paytmasi ma'lum elektrolit uchun ma'lum haroratda o'zgarmas qiymatga ega. Agar eritmada Ag^+ va Cl^- ionlarini hosil qiladigan boshqa elektrolitlar bo'lmasa, $C_{Ag^+} = C_{Cl^-} = \sqrt{L}$ bo'-

ladi va u elektrolitning erish xossas
Eruvchanlik ko'paytmasi tenglamas
erishi, eritmadagi ionlar aktivligini
paytmasi shu elektrolitning ayni ha
masiga tenglashguncha davom etadi
ki, eritmada elektrolitning cho'kma
ionlarining aktivliklari *(konsentratsi*
chanlik ko'paytmasi qiymatidan katt

Shunday qilib, **eruvchanlik**
cho'kish va erish sharoitini ifodal
Cl^- – ionini beradigan boshqa bir
shilsa, eritmada Cl^- ionining miqdor
qiymati eruvchanlik ko'paytmasi qi
$AgCl$ cho'ka boshlaydi va aksinch
qotilsa, cho'kma erishi mumkin. Mo
eruvchanlikning ana shu xossasida
ionini bermaydigan boshqa elektrol
chanlikka ta'sir qiladi, chunki bu ho
radi, natijada ionlar aktivligi shu ju
aktivligi o'zgarishi mumkin

Harorat ko'tarilishi bilan eruvo
tadi.

Oz miqdorda eruvchi tuzlarning
ham kichik son bo'lgani uchun ula
qo'llaniladi, ya'ni – $\lg L = pL$ (xuddi –

Agar tuz ikki valentli metall io
kislotadan hosil bo'lsa, ($CaCO_3$, BaC
kinchi (K_2) dissotsialanish konstanta
nisbatiga qarab, eruvchanlik [Э] quyi

Agar $pH < pK_1$ bo
$pK_1 < pH < pK_2$ bo
$pK_2 < pH$ bo
bo'ladi.

Ba'zan, cho'kmaning bitta ioni
bilan eruvchi kompleks hosil qilish

galloidlari ammiak eritmasida $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks ioni hosil qilishi mumkin). Umuman, cho'kma ionlaridan bittasi, kam dissotsialanuvchi A_nB_m xildagi tuzlar quyidagicha dissotsialanadi

$$A_nB_m \Leftrightarrow nA^+ + mB^-$$

va demak,

$$K_D = \frac{a_A^n a_B^m}{a_{A_nB_m}} \quad \text{va} \quad L = a_A^n a_B^m$$

yoki

$$L = a_{A^+}^n \cdot a_{B^-}^m = [A^+]^n [B^-]^m \gamma_{A^+}^n \cdot \gamma_{B^-}^m = [A^+]^n [B^-]^m \gamma_{\pm}^{n+m}$$

$$\gamma_{A^+}^n \cdot \gamma_{B^-}^m = \gamma^{n+m}$$

$\gamma_{\pm}$ – o'rtacha aktivlik juda kam eruvchi, ya'ni o'ta suyultirilgan eritmalarda aktivlik koeffitsiyenti $\gamma=1$ bo'lganidan:

$$L = [A^+]^n [B^-]^m$$

bo'ladi.

Umumiy eruvchanlik $\Im = \sqrt[n+m]{L / n^n \cdot m^m}$, o'ta suyultirilgan eritmalar uchun $\Im = \sqrt[n+m]{L}$ ayrim ionlarning eruvchanligi uchun $\Im_A = \sqrt[n]{L}$; $\Im_B = \sqrt[m]{L}$. Birikma (*kompleks)* hosil qilishi natijasida erisa yoki kam eruvchi boshqa birikma hosil qilsa, eruvchanlik ko'paytmasi va eruvchanlikni aniqlashda bu o'zgarishlar hisobga olinadi

Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi Ionlarning harakatchanligi va tashish soni

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik. Elektrolit eritmalarda mavjud bo'lgan ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Eritma orqali *elektr oqimi* o'tkazilganda, bu ionlarning harakati tartibga tushib, ular katod hamda anod tomon elektr zaryadini tashib, eritmaning elektr tokini o'tkazishiga sababchi bo'ladi.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini, ularning elektr tokini o'tishiga ko'rsatgan *qarshiligi* orqali ifodalash mumkin. Ma'lumki, o'tkazgichda kuzatilgan qarshilik *(R)*

$$R = r\frac{l}{S}$$

bo'ladi, bunda l – o'tkazgichning uzunligi,

S – uning ko'ndalang kesim yuzasi;

r – solishtirma qarshilik.

ladi va u elektrolitning erish xossasini *(eruvchanligini)* ifodalaydi. Eruvchanlik ko'paytmasi tenglamasidan ko'rinadiki, elektrolitning erishi, eritmadagi ionlar aktivligining *(konsentratsiyasining)* ko'paytmasi shu elektrolitning ayni haroratdagi eruvchanlik ko'paytmasiga tenglashguncha davom etadi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, eritmada elektrolitning cho'kmaga tushishi uchun shu elektrolit ionlarining aktivliklari *(konsentratsiyalari)* ko'paytmasi uning eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan katta bo'lishi kerak.

Shunday qilib, **eruvchanlik ko'paytmasi elektrolitlarning cho'kish va erish sharoitini ifodalaydi.** *Masalan, AgCl* eritmasiga Cl^- – ionini beradigan boshqa bir elektrolit (*masalan*, HCl) qo'shilsa, eritmada Cl^- ionining miqdori ko'paya boradi va $[C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-}]$ qiymati eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan ortib ketadi, natijada *AgCl* cho'ka boshlaydi va aksincha, bu ionlardan birortasi yo'qotilsa, cho'kma erishi mumkin. Moddalarni batamom cho'ktirishda eruvchanlikning ana shu xossasidan foydalaniladi. Ag^+ yoki Cl^- ionini bermaydigan boshqa elektrolitlarning qo'shilishi ham eruvchanlikka ta'sir qiladi, chunki bu holda eritmaning ion kuchi o'zgaradi, natijada ionlar aktivligi, shu jumladan, Ag^+ va Cl^- ionlarining aktivligi o'zgarishi mumkin.

Harorat ko'tarilishi bilan eruvchanlik ko'paytmasi odatda ortadi.

Oz miqdorda eruvchi tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasi juda ham kichik son bo'lgani uchun ularning o'rniga logarifm qiymati qo'llaniladi, ya'ni $-\lg L = pL$ (xuddi $-\lg K = pK$ dek).

Agar tuz ikki valentli metall ioni (M^{2+}) va ikki asosli kuchsiz kislotadan hosil bo'lsa, ($CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$) birinchi (K_1) va ikkinchi (K_2) dissotsialanish konstantasi va eritma pH qiymatlarining nisbatiga qarab, eruvchanlik [Э] quyidagicha topiladi:

Agar $pH < pK_1$ bo'lsa, $Э_{MA} = C_{H_2O}\sqrt{L / K_1K_2}$,

$pK_1 < pH < pK_2$ bo'lsa, $Э_{MA} = \sqrt{L / C_{H_2O}}$,

$pK_2 < pH$ bo'lsa, $Э_{MA} = \sqrt{L}$

bo'ladi.

Ba'zan, cho'kmaning bitta ioni eritmadagi *(erituvchi)* modda bilan eruvchi kompleks hosil qilishi mumkin *(masalan*, kumush

galloidlari ammiak eritmasida $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks ioni hosil qilishi mumkin). Umuman, cho'kma ionlaridan bittasi, kam dissotsialanuvchi A_nB_m xildagi tuzlar quyidagicha dissotsialanadi:

$$A_nB_m \Leftrightarrow nA^+ + mB^-$$

va demak,

$$K_D = \frac{a_A^n \cdot a_B^m}{a_{A_nB_m}} \quad \text{va} \quad L = a_A^n \cdot a_B^m$$

yoki

$$L = a_{A^+}^n \cdot a_{B^-}^m = [A^+]^n [B^-]^m \gamma_{A^+}^n \cdot \gamma_{B^-}^m = [A^+]^n [B^-]^m \gamma_{\pm}^{n+m}$$

$$\gamma_{A^+}^n + \gamma_{B^-}^m = \gamma_{\pm}^{n+m}$$

$\gamma_{\pm}$ – o'rtacha aktivlik juda kam eruvchi, ya'ni o'ta suyultirilgan eritmalarda aktivlik koeffitsiyenti $\gamma=1$ bo'lganidan:

$$L = [A^+]^n [B^-]^m$$

bo'ladi.

Umumiy eruvchanlik $\vartheta = \sqrt[n+m]{L / n^n \cdot m^m}$, o'ta suyultirilgan eritmalar uchun $\vartheta = \sqrt[n+m]{L}$ ayrim ionlarning eruvchanligi uchun $\vartheta_A = \sqrt[n]{L}$; $\vartheta_B = \sqrt[m]{L}$. Birikma (*kompleks)* hosil qilishi natijasida erisa yoki kam eruvchi boshqa birikma hosil qilsa, eruvchanlik ko'paytmasi va eruvchanlikni aniqlashda bu o'zgarishlar hisobga olinadi.

Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi Ionlarning harakatchanligi va tashish soni

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik. Elektrolit eritmalarda mavjud bo'lgan ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Eritma orqali *elektr oqimi* o'tkazilganda, bu ionlarning harakati tartibga tushib, ular katod hamda anod tomon elektr zaryadini tashib, eritmaning elektr tokini o'tkazishiga sababchi bo'ladi.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini, ularning elektr tokini o'tishiga ko'rsatgan *qarshiligi* orqali ifodalash mumkin. Ma'lumki, o'tkazgichda kuzatilgan qarshilik ***(R)***

$$R = r\frac{l}{S}$$

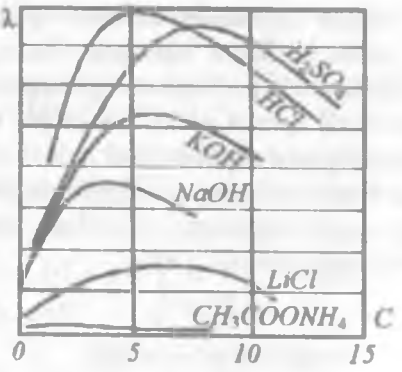
bo'ladi, bunda l – o'tkazgichning uzunligi,

S – uning ko'ndalang kesim yuzasi;

r – solishtirma qarshilik.

Kuzatilgan qarshilikni teskari qiymati *kuzatilgan elektr o'tkazuvchanlikka* tengdir, ya'ni $\lambda_{kuz} = \frac{1}{R}$. Xuddi shunga o'xshash holda λ ning teskari qiymatiga, ya'ni $\frac{1}{\rho} = \lambda_c$ ***solishtirma elektr o'tkazuvchanlik*** *deyiladi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik - bir-biridan 1 metr (1 sm) oraliqda va 1 m^2 (1 sm^2 yuzali) ikki tekis elektrodlar orasida joylashgan suyuqlikning elektr o'tkazuvchanligidir. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik o'lchami* $Om^{-1}m^{-1}$ (Om^{-1} sm^{-1}) bilan ifodalanadi. Muayyan haroratda eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan elektr o'tkazuvchanlik dastlab ko'paya boradi. Ma'lum konsentratsiyadan so'ng esa, kamaya boshlaydi.

«λ_c–C» – egri chizig'ining *maksimumdan* o'tishiga asosiy sabab quyidagilardir: elektr o'tkazuvchanlik ionlarning soniga va ularning harakat tezligiga bog'liq. Konsentratsiya o'zgarishi bilan kuchsiz elektrolitlar ionining harakat tezligi deyarli o'zgarmaydi. Shunga ko'ra, kuchsiz elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanlik qiymati, asosan, ionlarning soniga bog'liq. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiya ortishi bilan ma'lum miqdorlarda oshib boradi (8.2-rasm). Konsentratsiya ortishi bilan bir tomondan: ($C_{ion}=\alpha C_0$) muvofiq erigan modda molekulalarining soni ko'payishi bilan ionlarning soni ko'paysa, ikkinchi tomondan dissotsialanish darajasining kamayishi natijasida ionlarning soni kamayadi. Maksimumgacha birinchi effekt, so'ng ikkinchi effekt ustunlik qiladi.



8.2-rasm. λ_c **ni konsentratsiya bog'liqligi:**
1 – H_2SO_4; 2 – HCl; 3 – KOH; 4 – $MgSO_4$; 5 – CH_3COOH.

Harorat ko'tarilishi bilan asosan, quyidagi uch xil o'zgarish bo'ladi:

1) muhitning qovushqoqligi kamayadi,

2) ionlarning gidratlanishi pasayadi,

3) ionlarning harakat tezligi ortadi. Odatda, buning natijasida haroratning bir gradusga ko'tarilishi bilan suvdagi eritmalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi **2–2,5** barobar ortadi.

Suyultirilgan elektrolit eritmalarni solishtirma elektr o'tkazuvchanligi (λ_c) ni haroratga bog'liqligi quyidagi tenglama bo'yicha ifodalanadi

$$\lambda_{c(t)} = \lambda_{c(25\,^\circ C)}[1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2];$$
$$\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174)$$

bunda: $\lambda_{c(25\,^\circ C)}$ – 25 °C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, α va β – elektr o'tkazuvchanlikning harorat koeffitsiyentlari, kuchli kislotalarda α=0,0164, kuchli asoslarda α=0,0190, tuzlarda α=0,022.

Bosim o'zgarishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyarli o'zgarmaydi. *Masalan*, bosim 2000 atmosferaga o'zgarganda sirka kislotasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi **0,6 %ga** kamayadi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik. Yuqorida ko'rib o'tilganidek, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik eritma konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'zgaradi. Bu miqdorlarni oddiy ifoda bilan yozib bo'lmaydi. Amalda solishtirma elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanish ancha noqulaydir. Shuning uchun ko'pincha, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan foydalaniladi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik – bir-biridan 1 *m* (yoki 1 *sm*) uzoqlikdagi 1 m^2 *(1 sm²) tekis yuzaga ega bo'lgan elektrodlar orasiga joylashib, tarkibida 1 kg/ekvivalent (yoki 1 g ekvivalent) erigan modda bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.*

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ_e quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

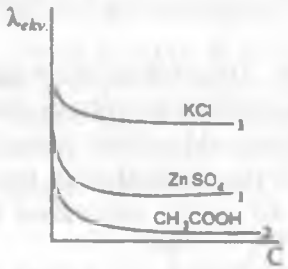
$$\lambda_{ekv} = \frac{\lambda_c}{C} = \lambda_c \cdot V; \quad V = m^3 \qquad \text{(VIII.38)}$$

yoki

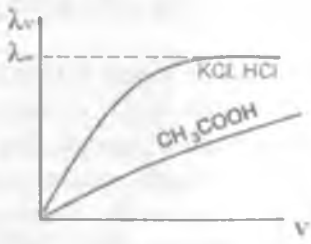
$$\lambda_{ekv} = \frac{\chi_c 1000}{C} = 1000\lambda_c \cdot V; \quad V = l \qquad \text{(VIII.39)}$$

bu yerda: C – eritmaning *kg/ekv*. Yoki *g/ekv*. bilan ifodalangan (nor-

mal) konsentratsiyasi, V – konsentratsiyaga teskari miqdor – eritmaning suyultirilganligi *(1 kg/ekv.* yoki *g/ekv)*, ya'ni erigan modda tutgan eritma hajmi m^3 (yoki litr bilan). Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning o'lchami $Om^{-1} \cdot m^2/(kg/ekv)$ yoki $Om^{-1} \cdot sm^2/(g/ekv)$dir. Elektr o'tkazuvchanlikni 1 *g/ekv* moddaga nisbatan olinganligini nazarda tutib, o'lcham sifatida ba'zan, *g/ekv* tushirib qoldiriladi va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik $Om^{-1}\ m^2$ ($Om^{-1} \cdot sm^2$) bilan ifodalanadi. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ifodalarini bir-biri bilan taqqoslasak, quyidagi holni ko'ramiz. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikda hajm bir xil (m^3) qolib, ***bu hajmdagi erigan moddaning miqdori o'zgaradi.*** Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikda esa aksincha, erigan moddaning miqdori bir xil *(1 g/ekv.)* qolib, ***eritmaning hajmi o'zgaradi.*** Tuzning, ya'ni eritmaning konsentratsiyasi oshishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kamayadi (*8.3-rasm*). Shuni ham aytib o'tish kerakki, *suyultirish bilan* ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning ortishi *chegarasiz bo'lmaydi* (*8.4-rasm*).



8.3-rasm. **Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka eritma konsentratsiyasining ta'siri**



8.4-rasm. **Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning eritma suyultirilishi bilan o'zgarishi**

Ma'lum suyultirishdan so'ng elektr o'tkazuvchanlikning ortishi *to'xtaydi*, chunki suyultirib borish bilan ionlar orasidagi masofa ortadi – ionlarning elektroddan elektrodga ko'chish tezligi ortib boradi va shu bilan bog'liq ravishda λ_v ham ortadi. Kuchli elektrolitlarda bu juda tez, kuchsiz elektrolitlarda esa sekin sodir bo'ladi. Elektr o'tkazuvchanlikning doimiy bo'lib qolishiga sabab, eritmani qanchaga suyultirishdan qat'iy nazar erigan modda miqdori o'zgarmaydi *(1 g ekv.)*, ya'ni ionlar soni o'zgarmaydi.

Demak, konsentratsiya ortishi bilan eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Eritmani suyultirish bilan uning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi ma'lum bir maksimum qiymatga erishadi, buni ***cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik*** (λ_{∞}) deyiladi.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, kuchli elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirish bilan ortib, keyin o'zgarmay qoladi. Kuchsiz elektrolitlarda esa ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik tajriba to'xtamaguncha ortib boraveradi, ya'ni α ga bog'liq. Bundan:

$$\lambda_{ekv} = K \cdot \alpha; \quad \alpha = 1 \quad \text{bo'lsa,} \quad K = \lambda_{\infty} \cdot \lambda_{ekv} = \lambda_{\infty} \cdot \alpha.$$

$\alpha = \frac{\lambda_{ekv}}{\lambda_{\infty}}$ – bu nisbat eritmadagi elektrolitning haqiqiy dissotsiyatsiyalanish darajasini bildiradi. Bu formula **Arrenius** tomonidan taklif qilingan bo'lib, tajriba asosida topilgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib, elektrolitning dissotsiatsiyalanish darajasini hisoblab topish imkonini beradi.

Kuchli elektrolitlarda bu nisbat $\frac{\lambda_{ekv}}{\lambda_{\infty}}$ **elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti**, deb ataladi: $f = \frac{\lambda_{ekv}}{\lambda_{\infty}}$ bilan belgilanadi.

Ekvivalent elektr o'tkazuchanlikni harorat o'zgarishiga bog'liqligi quyidagi tenglama bilan ifoda qilinadi:

$$\lambda_{ekv(t)} = \lambda_{ekv(25\,^{\circ}C)}[1 + \alpha(t - 25)].$$

Demak, elektrolit eritmalarning solishtirma va ekvilalent elektr o'tkazuvchanligini haroratga bog'liqligi bir xil ekan.

Cheksiz suyultirilgandagi elektr o'tkazuvchanlik elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanliklarini xarakterlovchi muhim omildir.

Elektr o'tkazuvchanlikning molyar elektr o'tkazuvchanlik λ_M ifodasi ham bor. Bu ifodani λ_e dan farqi, konsentratsiyasi (C) molyar miqdorda bo'ladi, ya'ni:

$$\lambda_M = \frac{\lambda_e}{C} = \lambda_e \cdot V; \quad (V = m^3);$$

$$\lambda_M = \frac{\lambda_e \cdot 1000}{c}; \quad (V = l).$$

Tashish soni. Binar elektrolit eritmani ko'ndalang kesim yuzasi 1 m^2 (1 sm^2) bo'lgan silindrga solib, elektrodlar oralig'i 1 m (1 sm) masofaga ega, deb faraz qilaylik. Eritmaning konsentratsiyasi C

(kg/ekv yoki *g/ekv),* dissotsialanish darajasi α bo'lsa, ionlarning konsentratsiyasi C_α bo'ladi. Bu elektrolit orqali elektr oqimi o'tib, kuchlanishning ayirmasi E=1 b bo'lsin, U – kationlarning harakat tezligi, V – anionlarning harakat tezligi bo'lsin. Endi *ionlar bir sekundda olib o'tgan elektr miqdorini* hisoblab ko'raylik. Olib o'tilgan elektr miqdori *(bizning sharoitimizda elektr oqimi zichligi)* kation va anionlar olib o'tgan elektr miqdorining yig'indisiga teng. SI va eski o'lchov birliklarida

$$I = C\alpha FU + C\alpha FV \quad \text{yoki} \quad I = (C\alpha FU + C\alpha FV)/1000 \qquad \text{(VIII.40)}$$

bu yerda: **(Cα)** – ionlarning konsentratsiyasi bo'ladi. F – 1 *kg/ekv (g/ekv)* ionning olib o'tgan elektr miqdori bo'lib, **Faradey** qonuniga ko'ra taxminan ($9{,}65–10^{}$ *kl/kg/ekv* (96500) kulonga) teng. Bir *kg/ekv* ionning tashib o'tgan elektr miqdori *Fu bo'ladi;* ($C\alpha$) *kg/ekv* ionning tashib o'tgan elektr miqdori ($C\alpha$)ga teng bo'ladi. ***CαFU*** – *kationlarning*, ***CαFV*** – *anionlarning* olib o'tgan elektr miqdori.

Olib o'tilgan umumiy elektr miqdoridan:

$$n_+ = \frac{C\alpha FU}{C\alpha FU + C\alpha FV} = \frac{U}{U+V} \qquad \text{(VIII.41)}$$

qismini kationlar,

$$n_- = \frac{C\alpha FV}{C\alpha FU + C\alpha FV} = \frac{V}{U+V} \qquad \text{(VIII.41.a)}$$

qismini esa, anionlar tashib o'tgan bo'ladi.

n_+ va n_- kation va anionlarning ***tashish soni*** *deb ataladi. Shunday qilib, ionning tashish soni shu ion umumiy elektr miqdorining qancha qismini tashib o'tganini ko'rsatadi.*

*(*VIII.40*)* va *(*VIII.41*)* tenglamalardan

$$n_+ + n_- = 1 \qquad \text{(VIII.42)}$$

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{U}{V} \qquad \text{(VIII.43)}$$

ekanligi ko'rinib turibdi. Tashish sonining ahamiyatini oydinlashtirish uchun elektr o'tkazuvchanlik mexanizmini tekshirib ko'raylik. Ma'lumki, metallardan *(birinchi tur o'tkazgichlardan)* elektr oqimi o'tganda, modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi. Elektrolit eritmalaridan *(ikkinchi tur o'tkazgichlardan)* elektr oqimi o'tganda esa, modda bir joydan ikkinchi joyga siljiydi.

Elektrolitning hajmini fikran uch qismga, katod, anod va betaraf qismlarga bo'laylik *(8.5-rasm).*



8.5-rasm. **Eritmadan elektr oqimi o'tkazilgandagi ionlar harakati**

Elektrolit eritma orqali elektr oqimi o'tkazilmaganda ionlar eritma hajmida bir tekis tarqalgan bo'ladi *Masalan*, har qaysi qismda 10 dona kation va 10 dona anion bor, deb faraz qilaylik (*a* holat). Kation va anionlarning tezligi $U:V=3:2$ kabi nisbatda bo'lsin. Eritma orqali elektr oqimi yuborilganda kationlar katodga, anionlar esa anodga tomon borishi natijasida ularning katod va anod qismlaridagi soni *(konsentratsiyasi)* o'zgaradi.

Betaraf qismdagi ionlar soni esa o'zgarmay qoladi. Ma'lum vaqt birligi ichida katod qismidan anod qismiga 2 dona (n_a) *anion kelganda, anod qismidan katodga* 3 *dona* (n_k) kation qoladi (*b* holat) Natijada katod qismida ortiqcha kationlar soni 5 ga va anod qismida ortiqcha anionlar soni 5 ga teng bo'ladi Bu ortiqcha **(5 ta ion)** ionlar elektrodda ajralib chiqadi (*c* holat). Shunday qilib, ionlarning tezligi har xil bo'lishiga qaramay *elektrolizda* katod va anodda ekvivalent miqdorda modda ajralib chiqadi va ionlarning turlicha harakatda bo'lishi Faradeyning ikkinchi qonuniga xilof kelmaydi.

Ionlar elektr zaryadini tashiganida olib o'tilgan elektr miqdori ionlar soniga (*konsentratsiyasiga*), ularning harakat tezligiga va zaryadlariga to'g'ri proporsional bo'lib, kation va anionlar olib o'tgan elektr miqdorining yig'indisiga teng.

Elektroliz natijasida katod qismida 8 tadan, anod qismida esa 7 tadan ion qoladi, ya'ni katod va anod qismlarida elektrolit konsentratsiyasi o'zgaradi. Katod va anod qismlardan yo'qolgan har qaysi ionning sonini

P_k va P_a deb belgilasak:

$$P_k=10-8=2; \qquad P_a=10-7=3$$

bo'ladi. Umuman:

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{U}{V} = \frac{P_a}{P_k}$$

va (VIII.27) tenglamaga muvofiq:

$$\frac{P_a}{P_k} = \frac{n_+}{n_-} \qquad \text{(VIII.44)}$$

yoki

$$n_+ = \frac{P_a}{P_a + P_k}; \quad n_- = \frac{P_k}{P_a + P_k} \qquad \text{(VIII.45)}$$

Shunday qilib, *tashish soni elektrodlar qismida eritma konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchash yo'li bilan aniqlanishi mumkin* Tashish soni, o'z navbatida, katod va anod qismida elektrolit konsentratsiyasining o'zgarishini ifodalaydi

Elektrodlar qismida eritma konsentratsiyasining o'zgarishiga sabab faqat ionlar harakatigina emas, balki ionlar gidratlanganligidan ion bilan birga gidrat tarkibidagi suv ham harakat qiladi Buning natijasida katod va anod qismlarida elektrolit konsentratsiyasi o'zgaradi

Elektrodlar qismida eritma konsentratsiyasi ikki sabab bilan o'zgaradi, shunga muvofiq, tashish soni ham ikki xil bo'ladi kuzatilgan tashish soni va chin tashish soni. Elektrodlar qismida eritma konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchash bilan topilgan tashish soni ***kuzatilgan tashish soni*** deb ataladi.

Gidratlanish va boshqa sabab-dalillar hisobga olinib, ionlar harakati tezligi turlicha bo'lganidan, katod va anodda eritma konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchash yo'li bilangina topilgan tashish soni ***chin tashish soni,*** deyiladi.

Harorat o'zgarishi bilan tashish soni juda kam o'zgaradi Haroratning ko'tarilishi bilan ionlarning harakat tezligi tenglasha boradi. Natijada kation va anionning tashish soni bir-biriga yaqinlashadi

Odatda, kichik o'lchamdagi ionlarning tashish soni katta o'lchamdagi ionlarning tashish sonidan ortiq bo'ladi. Shu sababdan, kationlarning tashish soni anionlarning tashish sonidan kattadir

Tashish soni elektrolit eritma konsentratsiyasi o'zgarishi bilan bir oz o'zgaradi.

Ionlarning harakatchanligi. Elektrolit eritmalarda ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi va undan elektr toki oqimi o'tkazilsa ion-

larni harakati yo'nalishi ma'lum tomonga o'zgaradi. Elektr tokini eritmadagi tez harakatga ega bo'lgan ion tashib o'tadi. Odatda, cheksiz suyultirilgan suvli elektrolit eritmalardagi ionlarni absolyut harakat tezligi (v) 0,0004 da 0,0008 $sm^2 \cdot b^{-1} \cdot s^{-1}$ qiymatlar oralig'da bo'ladi. Eng yuqori harakat tezligiga gidroksoniy (H_3O^+) va gidroksil (OH^-) ionlari egadir, ya'ni ularni tezligi 25 °C da $v_{H_3O^+} = 0,003625$, $v_{OH^-} = 0,002048$ ga teng. Yuqorida ionlar olib o'tgan umumiy elektr oqimi miqdori:

$$I = (C\alpha FU + C\alpha FU)$$

ga teng ekanligini ko'rgan edik. Bunda elektr toki oqimining zichligi oqim kuchi – I ga teng. Om qonuniga ko'ra:

$$I = \frac{E}{r} = E\lambda_c$$

bo'ladi. Ikkinchi tomondan tajriba shartiga binoan E=1 b.

Demak:

$$\lambda_c = C\alpha FU + C\alpha FV \qquad \text{(VIII. 46)}$$

tenglamaning ikki tomonini C ga bo'lsak va (VIII.38) va VIII.39)ni e'tiborga olsak:

$$\lambda_{ekv} = \alpha(FU_0 + FV_0) = \alpha F(U_+ + V_-) \qquad \text{(VIII.46.a)}$$

bo'ladi. Kuchli elektrolit va suyultirilgan kuchsiz elektrolitlarda α=1 bo'ladi.

Ion tezligi eritmadan o'tayotgan elektr toki oqimining kuchlanishiga (E) va eritma temperaturasiga proporsionaldir. E=1 va T_q=298 °K bo'lganda, ionlar tezligi ionlarning absolyut tezligi, deb ataladi va U_0, V_0 bilan belgilanadi. Demak, α=1 bo'lganda, λ_{ekv}, λ_∞ ga teng bo'ladi. Shunga binoan α=1 bo'lganda, (VIII.46) tenglamadan:

$$\lambda_\infty = FU_0 + FV_0 \qquad \text{(VIII. 47)}$$

bo'ladi. (VIII.46), (VIII.47) tenglamalardan:

$$\lambda_{ekv} = \alpha\lambda_\infty \cdot \frac{U + V}{U_0 + V_0} = \alpha\lambda_\infty f_\lambda.$$

$f_\lambda = \frac{U + V}{U_0 + V_0}$ elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyentidir. Suyultirilgan kuchsiz elektrolit eritmalarida f_λ=1 bo'ladi va bu xil eritmalar uchun

$$\alpha = \frac{\lambda_{ekv}}{\lambda_\infty} \qquad \text{(VIII.48)}$$

Shunday qilib, eritmaning dissotsiyalanish darajasi elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash yo'li bilan ham aniqlanishi mumkin $\lambda_+ = FU_0$, $\lambda_- = FV_0$ deb olsak, (VIII.47) tenglamadan

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \qquad \text{(VIII.49)}$$

bo'ladi. Bu yerda: λ_-, λ_+ ***kation va anion harakatchanganligi.*** Shunday qilib, cheksiz suyultirilgan kuchsiz elektrolit eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi kation bilan anionning harakatchanligi yig'indisi $(\lambda_+ + \lambda_-)$ ga teng ***(Kolraush qonuni).*** Bu qonun ***ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni*** deb ham ataladi.

Ionlarning harakatchanligi, ya'ni ion tezligining 1 *kg/ekv* (1 *g/ekv*) ion tashib o'tgan zaryad miqdoriga (F) ga ko'paytmasi 1 *kg/ekv* (*g/ekv*) ionning vaqt birligida 1 *m* masofaga olib o'tgan miqdori bo'ladi. Demak, kation va anionlarning vaqt birligi ichida tashib o'tgan elektr miqdori ularning elektr o'tkazuvchanliklari deb ham ataladi.

Ionlarning harakatchanligi ma'lumotnomalarda berilgan bo'ladi. Ulardan foydalanib, tenglamadan eritmalarni cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblab chiqish mumkin. λ_+, λ_- lar qiymatini ma'lumotnomalardan ham toppish mumkin bo'ladi.

Ionlar tezligining o'zaro nisbati $\left(\frac{U}{V}\right)$ maydonning kuchlanishi (E) ga deyarli bog'liq emas. Demak, $\frac{U}{V} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$ *va (VII.57) tenglamaga muvofiq:*

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{U}{V} = \frac{n_+}{n_-} = \frac{1-n}{n_-} \quad \text{bundan} \quad \frac{\lambda_+\lambda_-}{\lambda_-} = \frac{1}{n_-}$$

yoki

$$n_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+\lambda_-}; \quad n_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+\lambda_-}$$

bo'lganligi uchun

$$\lambda_- = n_-\lambda_\infty; \quad \lambda_+ = n_+\lambda_\infty \qquad \text{(VIII.50)}$$

Shunday qilib, *ionlarning tashish soni va eritma cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi orqali ham ionlarning harakatchanligini hisoblab topish mumkin bo'ladi.*

Eritma haroratining ko'tarilishi bilan ionlarning harakatchanligi oshadi. Bu o'zgarish quyidagicha ifodalanadi:

$$\lambda_+(\lambda_-) = Ae^{-Q/RT} \qquad \text{(VIII.51)}$$

bu yerda R – gazlarning universal doimiysi, T – absolyut harorat, A – haroratga bog'liq bo'lmagan doimiy son; Q – suvdagi eritmalarda (H^+ va OH^- – ionlardan boshqa ionlar uchun) taxminan 15,06 kJ ga teng. Harorat ko'tarilishi bilan qovushqoqlikning kamayishi va eritma cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning λ_∞ ortishi (bu miqdorlarning temperatura koeffitsiyentlari) taxminan tengdir. Demak, eritma cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning qovushqoqlikka ko'paytmasi istalgan haroratda o'zgarmas kattalikdir

$$\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const} \qquad \text{(VIII.52)}$$

Bu tenglama ***Valden–Pisarjevskiy*** qoidasi nomi bilan ma'lum. Bundan ko'rinadiki, qovushqoqlikning kamayishi bilan ionlarning harakatchanligi kuchayadi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga qarab o'zgarishi miqdor jihatidan **suyultirish qonuni** bilan ifodalanadi. Agar (VIII.10) tenglamasiga $\alpha = \frac{\lambda_{ekv}}{\lambda_\infty}$ ning qiymatini qo'ysak:

$$K = C\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{C\lambda_{ekv}^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_{ekv})} \qquad \text{(VIII.53)}$$

yoki

$$\lambda_{ekv} = \frac{K}{2C}\left(\sqrt{1+\frac{4C}{K}}-1\right)\lambda_\infty \qquad \text{(VIII.54)}$$

Bu tenglama ***Ostvaldning suyultirish qonuni*** yoki to'g'ridan to'g'ri suyultirish qonuni deb ataladi. Bu qonun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ_v ni eritma konsentratsiyasi bilan o'zgarishini ifodalaydi.

H_3O^+ va OH^- ionlardan boshqa ionlarning harakatchanligi T=291 °K (18 °C) da 10–70 Om^{-1} chamasi bo'lsa, H^+ ning harakatchanligi 300,6 Om^{-1} ga, OH^- niki esa 171 Om^{-1} ga teng. Vodorod ioni eritmada yalang'och (H^+) holda emas, balki gidroksoniy – H_3O^+ ioni ko'rinishida bo'ladi. H_3O^+ ion esa boshqa ionlar singari gidratlangan bo'ladi. Shunga ko'ra, uning effektiv radiusi (ya'ni gidrat qavatni hisobga olganda) boshqa ionlarning, ya'ni ular bilan bir o'lchamda bo'lishi kerak edi. Shunga ko'ra, vodorod ionining katta harakatchanlikka ega bo'lishini, uning tez harakat qilishi bilan tushuntirib bo'lmaydi. Bunga quyidagilar sabab suvning dissotsialanishi quyidagicha boradi:

$$H_2O + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$
$$\llcorner H^+ \lrcorner$$

Proton bir suv molekulasidan ikkinchi suv molekulasiga o'tadi. Hosil bo'lgan gidroksoniy ioni esa tartibsiz harakat qilib, o'z navbatida atrofidagi suv molekulariga proton beradi

$$H_3O^+ + H_2O \Leftrightarrow H_2O + H_3O^+$$
$$\llcorner H^+ \lrcorner$$

Eritmaga elektr toki oqimini yuborib, potensiallar farqi vujudga keltirilganda, bu harakat elektr maydoni o'qi bo'ylab yo'naladi, ya'ni proton katod tomon harakat qiladi. Shunday qilib, elektr zaryadini gidroksoniy ioni emas, proton tashiydi. Protonning radiusi kichik bo'lganligidan, u juda tez harakat qiladi. Lekin katodgacha kelmasdan ikki molekula o'rtasida xarakatlanadi, bir molekuladan ikkinchi molekulaga «sakrab» harakatlanadi. Shunday qilib proton estafeta ko'rinishida harakat qiladi. Xuddi shunday OH^- anod tomon harakat qiladi

$$H_2O + OH^- \Leftrightarrow H_2O + OH^-$$
$$\llcorner H^+ \lrcorner$$

reaksiyasi natijasida proton suv molekulasidan gidroksidga o'tadi. Proton estafeta holatida harakat qiladi. Elektronning asosiy qismi shu holatda tashiladi. Yuqoridagi reaksiyalar shu qadar tez boradiki H_3O^+ va OH^- ionlari taxminan 10^{-11} s ichida mavjud bo'la oladi. H_3O^+ va OH^- ionlarining o'zi ham katod va anod tomon harakat qiladi va elektrodga yetib keladi. Lekin bunda tashib o'tilgan elektr miqdori boshqa xil ionlarniki kabi bo'ladi.

Kuchli elektrolit eritmalarning xossalari

Kuchli elektrolitlar eritmasini optik va spektral analiz qilish usullari vositasida tekshirish natijalari bu xildagi eritmalarda dissotsialanmagan molekulalar bo'lmasligini ko'rsatadi.

Kuchsiz elektrolit eritmalarning fizik va kimyoviy xossalari va bu xossalarning eritma suyultirilganda o'zgarishining sababi, asosan dissotsialanish darajasining o'zgarishidadir. Kuchli elektrolitlar istalgan konsentratsiyada to'la dissotsialangan bo'lganligi uchun ular xossalarining o'zgarish sababini dissotsialanish darajasi bilan tu-

shuntirib bo'lmaydi, dissotsialanish darajasi tushunchasi bu o'rinda o'z ma'nosini yo'qotadi.

Kuchli elektrolitlar xossalarining o'zgarishi, asosan, ionlar orasidagi tortishuv kuchining o'zgarishiga bog'liq. Jumladan, eritma suyultirilganda o'zgarishi, asosan, ana shu elektrostatik tortishuv kuchining o'zgarishidan kelib chiqadi.

Bular kuchli elektrolitlarning yangi nazariyasini yaratishga da'vat qiladi. 1894-yilda **Van-Lar** ionlar o'rtasidagi elektrostatik kuchni e'tiborga olish kerakligini aytdi. **Sezerlend** (1902) va **Ganch** (1906) kuchli elektrolit hamma konsentratsiyada ham to'la dissotsialanadi degan nazariyani ko'tarib chiqdilar va hokazo. Nihoyat, 1923-yilda **Debay va Xyukkel** kuchli elektrolitlarning *miqdoriy nazariyasiga asos soldilar*.

Kuchli elektrolit eritmalarda molekulalar to'liq dissotsialangan bo'lganligi, ya'ni $\alpha=1$ ekanligi sababli elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti

$$f_\lambda = \frac{\lambda_{\alpha\delta}}{\lambda_\infty}$$

ga teng bo'ladi.

Bu tenglama bilan (VIII.32) tenglama bilan solishtirilsa kuchli elektrolit eritmalarning kuchsiz elektrolit eritmalardan keskin farqlanishi ko'rinadi.

Ion atmosferasi

Biz yuqorida ionlar bilan erituvchi orasida o'zaro ta'sir borligini, buning natijasida ion solvatlarining hosil bo'lishini ko'rib o'tdik.

Haqiqatda esa ionlar o'rtasida elektrostatik tortishuv mavjud. Bu kuch ta'sirida ionlar eritma hajmida ma'lum tartib bilan kristall panjarasidek, har qaysi ion qarama-qarshi ishorali ion bilan qurshalgan holda joylanishga intiladi.

Ionlar orasidagi tortishuv kuchi molekulalar orasidagi tortishuv kuchidan ancha katta bo'lib, uzoq masofaga ta'sir qiladi. Molekulalar orasidagi tortishuv kuchi oraliqning oltinchi darajasiga, ionlar o'rtasidagi tortishuv kuchi esa oraliqning kvadratiga teskari proporsional ravishda o'zgaradi. Shunday qilib, elektrolitlarda, ay-

niqsa, kuchli elektrolitlarda ionlar orasidagi tortishuv kuchi anchagina masofagacha seziladi.

Ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchini hisobga olmaslik ko'p xatolikka olib keladi. Tajribada olingan ko'pgina ma'lumotlar buni tasdiqlaydi. Shunga muvofiq, har qaysi anion kationlar bilan, har qaysi kation esa anionlar bilan qurshab olingan bo'ladi. Ionlarning ana shunday to'plami ***ionlar atmosferasi*** deb ataladi, o'rtadagi, ya'ni qarama-qarshi zaryadli ionlar bilan o'rab olingan ion – *markaziy ion* deyiladi.



Shuni ham aytib o'tish kerakki, ionlar atmosferasi sxema tarzida bayon etiladi, haqiqatda esa ionlar atmosferasi oddiy bo'lmaydi. Ionlar atmosferasidagi har qaysi ion boshqa bir atmosferaning markaziy ioni bo'lishi mumkin.

Ion atmosferasining mavjudligi, turli ishorasi ionlarning bir-biriga tortishuvini kuchsizlantiradi va ularni qaytadan birlashib molekula hosil qilishini qiyinlashtiradi.

Kuchsiz elektrolit eritmalarda ham ion atmosferasi mavjud. Lekin bu xil eritmalarda ularning *(ion atmosferasining)* elektr zaryadi kichik bo'lganligidan, eritma xossasiga sezilarli ta'sir qilmaydi.

Ionlarning termodinamik aktivligi

Ma'lumki, real eritmalarda konsentratsiya o'rniga aktivlik (a)ni ishlatish kerak:

$$a = \gamma \cdot C \qquad \text{(VIII.55)}$$

Shunga ko'ra elektrolit eritmalardagi ionlar aktivligi (a_+, a_-) eritma konsentratsiyasi bilan quyidagicha bog'langan:

$$a_+ = \gamma_{a^+} \cdot C^+; \quad a_- = \gamma_{a^-} \cdot C^-,$$

bu yerda: γ_{a^+}, γ_{a^-} – kation va anionlarni aktivlik koeffitsiyentlari;

C^+, C^- – kation va anionni molyar konsentratsiyasi.

Mana shu xususiyatdan kelib chiqqan holda umumiy holatda

$$a_z = \gamma_{a^z} \cdot C^z$$

deb ifoda qilish mumkin.

Elektrolitmas eritmalarda zarrachalar orasidagi tortishuv kuchi kichik bo'lganidan konsentratsiyadan foydalanish uncha katta xatolikka olib kelmaydi. Ionlarda elektr zaryadi bo'lganligi va natijada

o'z atrofida elektr maydoni hosil qilganligi uchun, ular orasidagi tortishuv kuchi katta bo'ladi. Agar bu kuch hisobga olinmasa, sezilarli xato qilingan bo'ladi. Shuning uchun elektrolit eritmalarda, ayniqsa, kuchli elektrolitlarda aktivlik o'rniga konsentratsiyadan foydalanish bir oz xatolikka olib keladi, faqat ularning cheksiz suyultirilgan eritmalari uchungina konsentratsiya ifodasini qo'llash mumkin.

Hozirgi vaqtda ayrim ionlarning aktivligini *(aktivlik koeffitsiyentini)* aniq o'lchaydigan usul yo'q, odatda, elektrolitning o'rtacha aktivligi o'lchanadi.

Ikki xil o'rtacha aktivlik ifodasi mavjud:

a – molyal aktivlik, $a_\pm$ – ionlarning o'rtacha aktivligi, a – kuchli elektrolitning eritmadagi termodinamik aktivligi bo'lib, uning dissotsialanishi e'tiborga olinmagan. a ning qiymati elektrolitmas moddalarning aktivligi o'lchanadigan usullar yordamida aniqlanadi. Agar elektrolit eritma quyidagicha dissotsiyalansa:

$$A_nB_m = nA^{z^+} + mB^{z^-}$$

z^+, z^- – kation va anion zaryadi, u holda a – molyal aktivlik bo'ladi:

$$a = a^n \cdot a^m \qquad \text{(VIII.56)}$$

Ionlarning o'rtacha aktivligi:

$$a_\pm = (a_+^n \cdot a_-^m)^{\frac{1}{N}}; \quad N = n + m \qquad \text{(VIII. 57)}$$

Bu ikki o'rtacha miqdor bir-biri bilan quyidagicha bog'langan.

$$a = a_\pm^N. \qquad \text{(VIII.58)}$$

Shunday qilib, a ni o'lchash yo'li bilan $a_\pm$ ni aniqlash mumkin va aksincha. Xuddi shunga o'xshash, aktivlik koeffitsiyenti uchun ham ikkita o'rtacha miqdor bor: molyal o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti va $\gamma_\pm$ ionlarning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti.

$$\gamma = \gamma_+^n \cdot \gamma_-^m \qquad \text{(VIII.59)}$$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^n \gamma_-^m)^{\frac{1}{N}} \qquad \text{(VIII.60)}$$

Termodinamik aktivlik va aktivlik koeffitsiyentining qiymatlari eritmaning qanday xossasi orqali o'lchangan bo'lishidan qat'iy nazar, bir xil bo'ladi. Ionlarning aktivlik koeffitsiyenti odatda elektr yurituvchi kuchni o'lchash yo'li bilan aniqlanadi. Bu usul IX bobda bayon etiladi.

Ion kuchi

Suyultirilgan elektrolit eritmalarda ionlarning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti eritmada mavjud bo'lgan ionlarning tabiati, xili va boshqa xossalariga bog'liq bo'lmasdan eritmaning ion kuchiga bog'liqdir.

Ion kuchi *(I)* eritmadagi ionlar konsentratsiyasi *(C)* bilan shu ionlar zaryadi miqdorining *(Z)* kvadrati ko'paytmasining yig'indisini yarmiga teng:

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2 \quad \text{yoki} \quad I = \frac{1}{2}\sum m_i Z_i^2 \qquad \text{(VIII.61)}$$

Masalan, 1000 *g* suvda 0,01 *mol* $CaCl_2$ va 0,1 *mol* Na_2SO_4 erigan bo'lsa, unda ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2}(0.01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

ga teng bo'ladi.

Eritmaning ion kuchi ionlar aktivligiga ta'sir qiladi. Ma'lum miqdorda suyultirilgan elektrolit eritmaning aktivlik koeffitsiyenti faqat uning ion kuchiga bog'liq bo'lib, eritmadagi ionlarning xiliga bog'liq emas (ion kuchi qoidasi). Bu qoidaga eritmaning ion kuchi qiymati 0,2 *mol/l* dan kam bo'lgandagina rioya qilinadi. Bu qoidadan quyidagi xulosani chiqarish mumkin: ayrim ionlarning aktivlik koeffitsiyenti (γ_+ va γ_-) faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, ion kuchi bir xil bo'lgan eritmalarda, ulardagi ionlarning xilidan qat'i nazar, bir xil qiymatga ega bo'ladi. Ayrim ionlar aktivlik koeffitsiyentining turli ion kuchidagi qiymati ma'lumotnomalarda berilgan.

Elektrolitlarning elektrostatik nazariyasi (Debay–Xyukkel nazariyasi). Aktivlik koeffitsiyentini hisoblash

Kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmasining *elektrostatik nazariyasini* 1923-yilda **Debay** va **Xyukkel** yaratdilar. Bu nazariya, γ_+ va γ_- larni hisoblashga, ion kuchi qoidasini nazariy asoslashga imkon berdi.

Debay–Xyukkel ayrim ionlar orasidagi tortishuv kuchi o'rniga ionlar atmosferasidagi tortishuv kuchini, ya'ni markaziy ion bilan uning atmosferasi orasidagi tortishuv kuchini va markaziy iondan

uzoqlashgan sari ionlar atmosferasidagi elektr zaryadi zichligining o'zgarishini hisoblab chiqqanlar. Ular ayrim ionlarning potensiallari o'rniga ionlar atmosferasi bo'yicha zaryadi zichligining uzluksiz o'zgarishini hisobga oldilar.

Shu bilan birga bu olimlar elektrolit eritmalarni ideal eritmalar qonunlaridan chetlanish sababini ionlar orasidagi elektrostatik ta'sirlanish tufayli ekanligini hamda ionlar o'lchami qiymatining mavjudligini, shuningdek, elektrostatik ta'sirlanishni ion va uning atmosferasi orasida sodir bo'lishini taxmin qildilar. Vaholanki, ion atmosferasi statik ravishda hosil bo'ladigan holatdir.

Shuni ham uqtirib o'tish kerakki, ionlarning hosil qilgan elektr maydonini haqiqatdan uzoq darajada sxemalashtirish, ionlarning solvatlanishini hisobga olmaslik va hisoblash vaqtida qilingan boshqa bir qancha farazlar oqibatida Debay–Xyukkel nazariyasini noaniq natijalarga olib kelishiga sabab bo'ldi.

Biz bu nazariyaning matematik tomonlarini bayon etmay, olingan natijani berish bilan chegaralanamiz. Bu nazariyaga ko'ra, aktivlik koeffitsiyenti quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\lg \gamma_{\pm} = -Z^{+} \cdot Z^{-} \cdot A\sqrt{I} \qquad \text{(VIII.62)}$$

$$A = \frac{1,286 \cdot 10^{6} Z^{+} Z^{-}}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

bu yerda I – ion kuchi, Z^{+}, Z^{-} – ionlarning zaryadi, A – ma'lum erituvchi uchun biror haroratdagi o'zgarmas son, ε – muhitning dielektrik konstantasi, T – absolyut harorat. Binar elektrolitlar uchun $289K$ ($25\ ^{\circ}C$) da ε=78,3 va A=0,509 ga teng. Shunga ko'ra (VIII.24) tenglama quyidagicha yoziladi (suvdagi eritmalar uchun)

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509\sqrt{C} \qquad \text{(VIII.63)}$$

bu yerda: C – molyal konsentratsiya.

Bu tenglama ***Debay–Xyukkelning chegaralangan qonuni*** deb ataladi.

Agar ionlar radiusi e'tiborga olinsa hamda kation va kationlar radiusi baravar, deb qabul qilinsa, bir oz konsentrlangan suvli eritmalar uchun *Debay–Xyukkel* nazariyasi quyidagi tenglamani beradi:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot Z^{+} \cdot Z^{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + dB\sqrt{I}} \qquad \text{(VIII.64)}$$

bu yerda: B – nazariy koeffitsiyent va u 25 °C da suvli eritmalar uchun $0{,}33 \cdot 10^8$ ga teng; d – ionnning o'rtacha diametri.

Bu tenglama konsentratsiyasi 0,001 molyaldan yuqori bo'lmagan eritmalar uchun tatbiq etiladi. Agar erigan modda atrofidagi erituvchi molekulasining qutbliligi e'tiborga olinsa, tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot Z^{+} \cdot Z^{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot d \cdot \sqrt{I}} + C'I \qquad \text{(VIII 65)}$$

bunda: d – ionlarning o'rtacha effektiv, ya'ni solvat qatlamining diametrini hisobga olgan diametri (d=3–4·10^{-8} *sm*), $C'I$ – erituvchi molekulalarini eritmada erigan modda ioni atrofida qutblanishini e'tiborga olish uchun kiritilgan qiymat.

Demak, suvli eritmalar uchun $B \cdot d = 1$.

So'nggi vaqtlarda bu nazariya anchagina mukammallashtirildi, lekin olingan tenglama anchagina murakkab bo'lib, foydalanish uchun noqulaydir. Lekin har qanday konsentratsiyadagi kuchli elektrolit eritmalar uchun yuqoridagi holatlarni hisobga oladigan nazariya hali yaratilgan emas.

Kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi

Kuchsiz elektrolitlar eritmasida konsentratsiya o'zgarishi bilan elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi *Ostvaldning suyultirish qonuni* orqali ifodalanadi. Kuchli elektrolitlar esa suyultirish qonuniga bo'ysunmaydi. *8.6-rasmda* kuchsiz elektrolit (CH_3COOH) va kuchli elektrolit (KCl, $BaCl_2$, HCl) eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi grafik tarzda ko'rsatilgan. Bu grafikda ordinatalar o'qiga ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik, abssissalar o'qiga esa konsentratsiyaning kvadrat ildizi qo'yilgan.

Kuchsiz va kuchli elektrolit eritmalarida konsentratsiya o'zgarishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi mutlaqo bir xil emasligi grafikdan ko'rinib turibdi. Bu hol elektr o'tkazuvchanlik mexanizmining elektrolitlarda turlicha bo'lishini ko'rsatadi.

Kuchli elektrolitlar hamma konsentratsiyada to'la dissotsialangan bo'ladi, ya'ni konsentratsiya o'zgarishi bilan ionlar nisbati o'zgarmaydi. Kuchli elektrolitlarda konsentratsiya o'zgarishi bilan

uning xossalari ham o'zgarishiga sabab molekulalrning umumiy soni o'zgarishi bilan bir qatorda ionlar o'zaro ta'sirining o'zgarishidir. Shunga ko'ra konsentratsiyaning o'zgarishi kuchli elektrolitlarning xossalarida mutanosib (proporsional) holda namoyon bo'lmaydi. Konsentratsiya bilan bir qatorda ionlarning o'zaro ta'sirini e'tiborga olgan va xossada to'g'ridan to'g'ri namoyon bo'lgan «konsentratsiya» ifodasiga **termodinamik aktivlik** deyiladi. Kuchli elektrolitlarga mansub tenglamalardagi aniq hisoblarda konsentratsiya ifodasi o'rniga termodinamik aktivlik qo'yish kerak. Termodinamik aktivlik (a)ning ikki xil ifodasi mavjud: o'rtacha molekulyar va o'rtacha aktivlik (a)

Agar eritma quyidagicha dissotsialansa:

$$A_nB_m \rightleftarrows nA^{+} + mB^{-}$$

O'rtacha ion aktivlik esa

$$a_{\pm} = (a_{+}^{n} \cdot a_{-}^{m})^{\frac{1}{N}}$$

(bunda: $N=n+m$), tengdir.

Demak, bu ikki xil aktivlik ifodasi bir-biri bilan quyidagicha bog'langan:

$$a = a_{\pm}^{N} \quad \text{yoki} \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{\pm},$$

bu yerda: $\gamma_{\pm}$ – ionlarning o'rtacha termodinamik aktivligi koeffitsiyenti bo'lib, ionlarning o'zaro ta'sirini e'tiborga oladi, $C_{\pm}$ – ionlarning o'rtacha molyal konsentratsiyasi.

Umuman,

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{n} \cdot \gamma_{-}^{m})^{\frac{1}{N}} \quad \text{va} \quad C_{\pm} = (C_{+}^{n} \cdot C_{-}^{m})^{\frac{1}{N}}$$

ga teng.

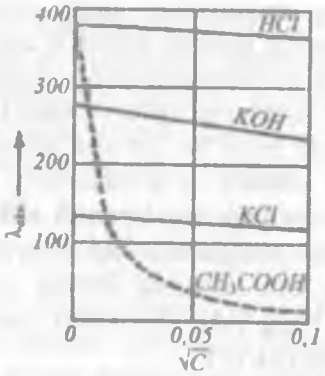
Kuchli elektrolitlarda elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti (f_λ):

$$f_\lambda = \frac{U + V}{U_0 + V_0} \qquad \text{(VIII.66)}$$

ga teng bo'ladi.

Suyultirilgan kuchsiz elektrolit eritmalarda ionlar orasidagi elektrostatik ta'sirlanish kam bo'lganligi sababli $U + V \approx U_0 + V_0$ ga va uning qiymati birga teng, shunga ko'ra $\lambda_{eh} = \alpha\lambda_{-} f_\lambda$ ga teng bo'ladi.

Demak, kuchli elektrolit eritmalarda λ_{eh} ning eritma konsentratsiya bilan o'zgarishi asosan ionlar o'rtasidagi elektrostatik kuchlarning o'zgarishiga, ya'ni dissotsialanish darajasiga (α) bog'liqdir.



8.6-rasm. **Suyultirilgan kuchli elektrolit eritmalarda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni $\sqrt{C}$ ga bog'liqligi**

Kolraushning ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$$

kuchli elektrolitlar uchun ham o'z kuchini saqlaydi.

Elektr o'tkazuvchanlik kuchsiz elektrolitlarda oldin *keskin*, so'ng *sust* o'zgaradi *(8.6-rasm)*. Kuchli elektrolitlarda λ_{∞} esa to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha o'zgaradi. Kuchli elektrolitlar uchun Kolraush quyidagi bog'lanishni tajriba yo'li bilan topgan:

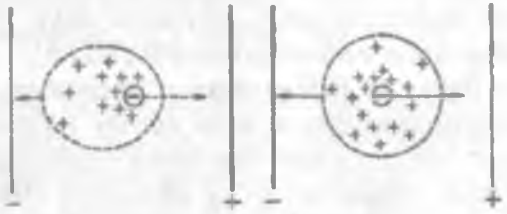
$$\lambda_{ekv} = \lambda_{\infty} - \alpha\sqrt{C} \qquad \text{(VIII.66.a)}$$

bu yerda α – har qaysi elektrolitga xos o'zgarmas miqdor.

Kuchli elektrolitlarda ionlarning harakatchanligini, demak, ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini uning eritma konsentratsiyasi ortishi bilan kamayishini *Debay va Xyukkel* ion atmosferasining mavjudligi bilan tushuntirdilar.

Kuchli elektrolit eritmalarda ionlar atmosferasi markaziy ionlarning harakatini susaytiradi va natijada kuchli elektrolit eritmalarning molyar elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Markaziy ion harakat qilganda quyidagi qarshiliklarga uchraydi. Markaziy ion va ionlar atmosferasi qarama-qarshi zaryadli bo'lganligi uchun qarama-qarshi tomonga harakat qilishga intiladi *(8.7-rasm)*. Buning natijasida markaziy ion ma'lum to'siqqa uchraydi va uning harakati sekinlashadi. Bunday sekinlashish ***katoforetik*** **(электрофоротик)** ***qarshilik*** deb ataladi. Bu qarshilik natijasida ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi konsentratsiyaning kvadrat ildiziga proporsional

bo'ladi. Lekin markaziy ion qarama-qarshi tomonga harakat qilishi natijasida o'zining atmosferasidan ajralib, ionlar atmosferasisiz, ionlar atmosferasi esa markaziy ionsiz harakat qiladi, deb o'ylash yaramaydi. Qarama-qarshi tomonga harakat qilish natijasida ion atmosferasidagi ionlarning bir qismi markaziy ionning elektr maydoni ta'siridan chiqadi va natijada ionlar atmosferasi buzilib ketadi. Markaziy ion esa o'z harakatida eritmaning yangi qismiga *(zonasiga)* kirib, atrofida yangi ionlar atmosferasini hosil qiladi.



8.7-rasm. **Elektr maydonida ion va ion atmosferalarining harakat sxemasi**

Ionlar atmosferasining buzilishi va uning o'rniga boshqa ionlar atmosferasining vujudga kelishi uchun ma'lum vaqt kerak bo'ladi. Bu vaqt ***relaksatsion vaqt*** deyiladi. Shu vaqt ichida markaziy ion oldinga suriladi, uning orqasidan esa *buzilayotgan atmosferaning* bir qismi ergashib boradi, *ion atmosferaning simmetrikligi buzilib, asimmetrik holatga o'tadi.* Atmosferaning bu qoldig'i markaziy ionni o'ziga tortib, uning *harakatini sekinlashtiradi.* Bunday sekinlashish ***relaksatsion qarshilik*** yoki *assimmetrik effekt* deyiladi. Bu qarshilik natijasida elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi ham konsentratsiyaning kvadrat ildiziga proporsionaldir.

Yuqorida aytib o'tilgan qarshiliklar sababli ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik cheksiz ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan kichik bo'ladi.

$$\lambda_{ekv} = \lambda_\infty - \lambda_K - \lambda_r, \qquad \text{(VIII.67)}$$

bu yerda: λ_K, λ_r – kataforetik va relaksatsion qarshiliklar. Bu qarshiliklar $\sqrt{C}$ ga proporsional bo'lganligidan

$$\lambda_{ekv} = \lambda_\infty - \alpha\sqrt{C} \qquad \text{(VIII.68)}$$

bo'ladi. Bu tenglama Kolraushning tajribada topgan tenglamasiga aynan to'g'ri keladi. a ning qiymati erituvchi tabiati va tempera-

turasiga bog'liq bo'lib, ***Onzager–Debay–Xyukkel*** nazariyasi asosida hisoblab topiladi.

Bu qarshiliklarning haqiqatan ham mavjudligi **Vinn** (1924-yil) tajribasida tasdiqlandi. Ionlarning tezligi maydonning kuchlanishiga proporsional, kuchlanish vositasi bilan ionlarning harakatini shu qadar tezlatish mumkinki, natijada ular ionlar atmosferasini hosil qilishga ulgura olmaydi. O'z harakati bilan ion atmosferasidan chiqib ketgan markaziy ion atmosferasiz harakat qiladi. Vinn 200000 *volt/sm* kuchlanish berib, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni λ_∞ qiymatiga qadar oshirishga muvaffaq bo'ldi.

1928-yilda **Debay** va **Falkengagen** o'zgaruvchan elektr oqimining elektr o'tkazuvchanlikka ta'sirini nazariy tekshirib chiqdilar. Bu nazariyaga muvofiq o'zgaruvchan elektr oqimining takroriyligi ma'lum qiymatdan oshgandan so'ng ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ortishi kerak. Bu hodisa takroriylik effekti yoki dispers effekt deyiladi. Katta takroriylikda markaziy ion va ion atmosferasi bir-biriga nisbatan juda kam siljiydi, simmetriklik saqlanib qoladi, demak, asimmetrik effekt yo'qoladi.

Debay–Falkengagen nazariyasiga muvofiq ***relaksatsion*** vaqt:

$$\tau = \frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{C\lambda_{ekv} Z}$$

ga teng. Bu tenglamada: C – eritmaning normal konsentratsiyasi, Z – ion valenti (zaryadi), λ_{ekv} – ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.

Elektr o'tkazuvchanlikning ortishiga olib kelgan takroriylikning minimum miqdori:

$$\nu = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{CZ\lambda_{ekv}}{71,3} \cdot 10^{-10}$$

ga teng bo'ladi.

Takroriylik shu miqdordan oshganda relaksatsion qarshilik yo'qolib, faqat elektroforetik qarshilikgina qoladi.

Vinni tajribasi va takroriylik effektlaridan foydalanib, elektroforetik va relaksatsion qarshiliklarni alohida aniqlash mumkin. Bunday tajriba asosidagi hisoblashlar elektroforetik effektni relaksatsion effektdan taxminan 2 marta katta ekanligini ko'rsatdi.

Shunday qilib, ***Vinni–Debay–Falkengagenlarning*** ishi ion atmosferasining haqiqatan ham mavjudligini tasdiqladi. Bu esa elektrolitlar elektrostatik nazariyasining asosini tashkil qiladi.

Keyinchalik Onzager bu ishlarni davom ettirib, kuchli elektrolitlar ekvivalent elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liq holda o'zgarishining miqdoriy ifodasini berdi. Bir valentli ionlardan tashkil topgan binar elektrolitlar uchun:

$$\lambda_{ekv.} = \lambda_{\infty} - \left[\frac{8,2\cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\cdot\lambda_{\infty} + \frac{82,4\cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}\eta}\right]\cdot\sqrt{C} \qquad \text{(VIII.69)}$$

Bu tenglamada $\frac{8,2\cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\cdot\sqrt{C}$ elektroforetik, $\frac{82,4\cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}\eta}\cdot\sqrt{C}$ relaksatsion qarshiliklarni xarakterlaydi, ε – dielektrik doimiylik, η – muhitning qovushqoqligi, T – mutlaq temperatura, C – konsentratsiyasi.

Onzagerning bu tenglamasi *Kolraush* tomonidan tajriba orqali topilgan tenglamaga $(\lambda_{ekv.} = \lambda_{\infty} - \alpha\sqrt{C})$ muvofiq keladi.

Kuchli elektrolitlarda suyultirilgan eritmalarda ionlarning tezligi konsentratsiyaga deyarli bog'liq emas, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik asosan ionlarning soniga bog'liq. Konsentratsiya oshishi bilan ionlarning soni ortadi, demak, elektr o'tkazuvchanlik oshadi. Konsentrlangan eritmalarda esa ion atmosferasi ionlarning harakatini kamaytiradi va natijada elektr o'tkazuvchanlik kamayadi, eritma konsentratsiyasi oshishi bilan ion atmosferasining zaryadi qiymati oshadi va ion harakatini kamaytirish ta'siri kuchaya boradi. Shu sababli, konsentrlangan eritmalarda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiya o'zgarishi bilan maksimumdan o'tadi. Maksimumgacha birinchi omil ikkinchi omildan ustunlik qiladi, maksimumdan so'ng aksincha bo'ladi.

Suyuqlanmalarning elektr o'tkazuvchanligi

Qattiq agregat holatdagi tuz elektr oqimini o'tkazmaydi. Agar u isitilib suyuq holatga keltirilsa, elektr oqimini o'tkazadi, demak, u elektrolitga aylanadi. Shunga ko'ra, tuzlarning suyuqlanmalari ham 2 xil elektr o'tkazuvchanlar sinfiga kiradi va elektr oqimini ionlar tashib o'tadi. Agar tuz kristallari panjarasida ionlar bo'lsa, tuz *(NaCl, KCl)* suyuqlanish haroratidan biroz yuqoriroq haroratda qizdirilsa, ionlar erkin harakat qila oladigan bo'ladi. Agar kristallda tayyor ionlar bo'lmasa, qizdirish natijasida molekulalar zaryadlanadi.

Tuz suyuqlanmalarining elektr o'tkazuvchanligi juda katta bo'ladi. *Masalan*, 800 °C da $KCl+TiCl_3$ aralashmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi λ_c=100–500 $Om^{-1} \cdot m^{-1}$ bo'ladi, shu tuzlarning suvdagi eritmasida u λ_c=30 $Om^{-1} \cdot m^{-1}$ ga teng. Elektr o'tkazuvchanlik oshgan sari, turg'un kuchlanishga ega bo'lgan zanjirda oqim kuchi oshadi. Harorat ortishi bilan ionlarning harakatchanligi oshadi va shunga ko'ra, elektr o'tkazuvchanlik noto'g'ri chiziq qonuni bo'yicha o'zgaradi. Harorat ortishi bilan suyuqlikning zichligi kamayadi, natijada elektr o'tkazuvchanlik oshadi va turg'un harorat (VIII 38) tenglamaga o'xshash tenglama hosil bo'ladi.

$$\eta\lambda^{\frac{2}{3}} = \text{const} \qquad \text{(VIII.70)}$$

bunda: K – tuz kristallarining turiga qarab 1,8–2,8 ga teng bo'ladi. Harorat o'zgarishi bilan ko'paytmaning qiymati ham o'zgaradi.

Konduktometrik titrlash

Elektr o'tkazuvchanlikning asosiy omili ionlar harakatchanligi bo'lgani uchun elektr o'tkazuvchanlikni **indikator sifatida** qo'llash mumkin.

Indikator sifatida elektr o'tkazuvchanlik qo'llaniladigan titrlash **konduktometrik titrlash** deyiladi (konduktor – o'tkazuvchi).

Ma'lumki, ishlab chiqarish sharoitida ko'pgina xomashyo, tayyor mahsulotlar, kislota yoki ishqorlarni sinab ko'rish kerak bo'ladi. Lekin bunday hollarda ba'zan kimyoviy titrlash usullaridan foydalanish qiyin, chunki eritma loyqa yoki rangli bo'lganidan oddiy indikatorlar *(fenolftalin, kraxmal, metiloranj)* tiniq rangni ko'rsatmaydi. Shunday hollarda konduktometrik titrlashdan foydalanish aniq natija beradi. Bir qancha moddalar aralashmasini ham titrlab, aniq konsentratsiyasini hisoblab topish mumkin. Bu metodning kamchiligi – ***murakkab asboblar talab etiladi, hisoblashga ko'p vaqt ketadi.***

Konduktometrik titrlash quyidagicha amalga oshiriladi:

Bunda *Kolraush sxemasidan* foydalaniladi. Titrlash olib boriladigan Arrenius idishiga **indikator elektrodi** tushiriladi. Idish tepasiga byuretka o'rnatiladi. Lozim bo'lsa, idish termostatga o'rnatiladi. Titrlash borasida elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi kuzatib boriladi. Elektr o'tkazuvchanlik bilan titrlash uchun ketgan

titrant hajmi orasidagi bog'liqlik grafigi chiziladi va *grafik orqali ekvivalent miqta topiladi.*

Ionlarning molyar harakatchanligi qiymatlarini tahlil qilib, quyidagi qoidalarni keltirib chiqarish mumkin:

1. *Teng konsentratsiyali kuchli kislota yoki kuchli asosning elektr o'tkazuvchanligi ular tuzi elektr o'tkazuvchanligidan katta.*

2. *Teng konsentratsiyada kuchsiz kislotaning elektr o'tkazuvchanligi uning tuzi elektr o'tkazuvchanligidan kichik.*

8.1-jadval

Ayrim ionlarning suvli eritmadagi molyar harakatchanligi (T=298K)

Ion	1×10^{-4}, $Om^{-1}\cdot m^2/mol$	Ion	1×10^{-4}, $Om^{-1}\cdot m^2/mol$
H^+	349,8	Ag^+	61,9
Li^+	36,6	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9
K^+	73,5	OH^-	198,3

Shuning uchun kislota eritmasini asos eritmasi bilan titrlashda ekvivalent nuqtada elektr o'tkazuvchanlikning keskin o'zgarishi ro'y beradi.

Bu usulning mohiyatini quyida misol orqali tushuntiramiz:

1. **Kuchli kislotani kuchli asos bilan konduktometrik titrlash:**

25 °*C* da eritmadagi *HCl* miqdorini aniqlash kerak. Uning konsentratsiyasi 0,1 *n* bo'lsin. Eritmaning

$$\lambda_\infty = \ell_{H^+} + \ell_{Cl^-} = 315 + 65,3 = 380,3$$

ga teng

$$HCl + NaOH \leftrightarrow NaCl + H_2O$$

$V = 10\ ml \quad C = 0,1\ n$

$C = ? \quad V = ?$

Titrlashni olib borish uchun **Kolraush sxemasi yig'iladi** Idishga konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan *HCl* eritmasi solinadi. Idish tepasiga byuretka o'rnatilib, **0,1 *n* ishqor eritmasi** bilan to'ldiriladi. Ma'lum hajm – 0,5 yoki 1 *ml* dan ishqor qo'shib, elektr o'tkazuvchanlik o'lchanib boriladi.

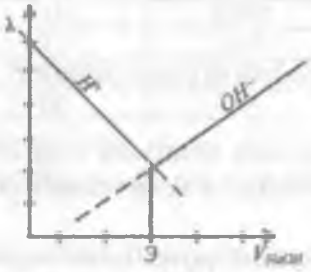
Xlorid kislotasiga natriy ishqori qo'shilsa, gidroksil ionlari tez harakatlanadigan vodorod ionlari bilan birikadi va dissotsiyalan-

mayadigan suv hosil bo'ladi. Vodorod o'rnida eritmada unga nisbatan kam harakatlanadigan Na^+ qoladi ($l_{Na^+} = 43$). Eritma batamom neytrallanadi, unda asosan, *Na* va *Cl* ionlari

$$\lambda_{-} = 65,3 + 43 = 108,3$$

ga teng bo'ladi.

Shu sababli titrlash borasida elektr o'tkazuvchanlik minimumga yetadi. Keyingi qo'shilgan **1 tomchi** *NaOH* ($l_{OH^-} = 174$), ya'ni gidroksil ionlarining harakatchanligi tufayli elektr o'tkazuvchanlik yana ortadi. Olingan natijalar asosida grafik chizilsa ($\lambda = f(V_{NaOH})$), ya'ni abssissa o'qiga titrlashga sarflangan ishqorning ml miqdori, ordinata o'qiga esa eritma elektr o'tkazuvchanligi qo'yilsa, rasmda ko'rsatilgan egri chiziq hosil bo'ladi.



Titrlash davomida hosil bo'lgan egri chiziqning singan joyidan abssissa o'qiga perpendikulyar chiziq tushirib, **Э – ekvivalent nuqta** aniqlanadi. *Bu nuqtadan titrlash uchun sarflangan ishqor miqdori topiladi va quyidagi formula yordamida eritma konsentratsiyasi hisoblab topiladi:*

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1(HCl)}; \quad N_1(HCl) = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

V_1 – berilgan *HCl* hajmi;

V_2 – titrlash uchun ketgan ishqorning miqdori grafikdan topiladi;

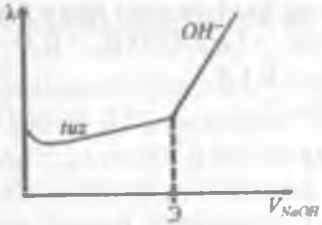
N_2 – ishqor konsentratsiyasi.

2. **Kuchsiz kislotani (masalan, sirka kislotasi), kuchli asos (*NaOH*) bilan titrlash:**

$$CH_3COOH + NaOH \leftrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$C = ?$ $\quad C = 0,1\ n$

$V = 10\ ml$ $\quad V = ?$



Titrlash davomida yomon dissotsiyalanadigan kislota yaxshi dissotsiyalanadigan uning tuziga almashinadi. Shuni hisobiga elektr o'tkazuvchanlik asta-sekin ortib boradi. Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik OH^- **ionlari** hisobiga keskin ortadi.

3. **Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli asos bilan titrlash:**

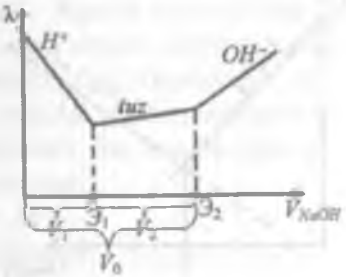
$$HCl + CH_3COOH + NaOH \rightarrow$$

$C = ?$ $C = ?$ $C = 0{,}1\ n$

$V = 5\ ml$ $V = 5\ ml$ $V = ?$

$$\left.\begin{matrix} HCl \\ CH_3COOH \end{matrix}\right\} + NaOH \rightarrow \begin{cases} NaCl\ (1) + H_2O \\ CH_3COONa\ (2) + H_2O \end{cases}$$

Dastlab kuchli kislota titrlanadi va λ *pasayadi*, so'ngra kuchsiz kislota titrlanadi. Bunda elektr o'tkazuvchanlik natriy asetat hisobiga asta-sekin orta boshlaydi. *Ekvivalent nuqtadan keyin elektr o'tkazuvchanlikning ortishi ortiqcha titrant hisobiga kuzatiladi.*



V_0 – aralashmani titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;

V_1 – HCl ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;

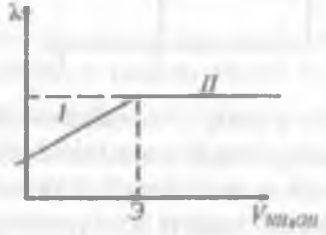
V_2 – CH_3COOH ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi.

4. **Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan titrlash:**

$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$

$C_1 = ?$ $C_2 = 0.1\ n$

$V_1 = 10\ ml$ $V_2 = ?$



***I* chiziq** – CH_3COONH_4 (yaxshi dissotsiyalanishi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi).

***II* chiziq** – NH_4OH (kam dissotsiyalanadi).

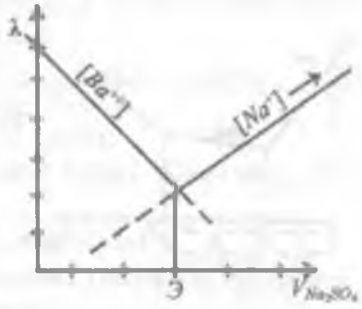
Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik qariyb o'zgarmaydi. Chunki, hosil bo'lgan tuz kuchli elektrolit bo'lgani uchun ortiqcha qo'shilgan *kuchsiz asos* elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir ko'rsatmaydi.

5. **Tuzni tuz bilan titrlash** (yoki cho'ktirish reaksiyasiga asoslangan konduktometrik titrlash):

$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow\downarrow BaSO_4 + 2NaCl$

$C_1 = ?$ $C_2 = 0.1\ n$

$V = 10\ ml$ $V_2 = ?$



$\ell_{Na^+} = 43$, $\ell_{Ba^{++}} = 55$. $\ell_{Ba^{++}} > \ell_{Na^+}$ bo'lganligi uchun elektr o'tkazuvchanlik avval kamayadi. Ekvivalent nuqtadan so'ng ionlarning soni ko'payishi hisobiga yana ortadi

Kislota-asos nazariyasi

Sistemalardagi moddalarni masalan, dissotsialanish natijasida kislotalarda vodorod kationi (H^+), asoslarda (OH^-) anioni hosil bo'ladi. Jarayon borish sharoitiga muvofiq tarzda ham H^+ va OH^- anionini bir vaqtda vujudga keltiruvchi *amfoter elektrolitlar* ham mavjud.

Elektrolitik dissotsialanish nazariyasiga asoslanib, yaqin vaqtlargacha kislota va asoslarga quyidagicha ta'rif berib kelingan edi:

Kislotalar – dissotsiyalanish natijasida vodorod ionini beruvchi, asoslar esa dissotsiyalanish natijasida, gidroksil ionini beruvchi moddalardir. Neytrallanish jarayoni kislota bilan asosning qo'shilishidan tuz va suvning hosil bo'lish reaksiyasidan iborat.

So'nggi vaqtlarda suvdan boshqa erituvchilardagi eritmalar, *masalan*, **spirt, efir, ammiak** va boshqa eritmalar keng tekshirila boshlandi. Bu tekshirishlar yuqoridagi tushunchalarni faqat suvdagi eritmalargagina to'g'ri kelishini, lekin bu tushunchalarning chegaralanganligini ko'rsatadi. Natijada hamma holatlarga to'g'ri keladigan kislota-asos tushunchasini topishga kirishildi.

Hozirgi vaqtda kislota-asos uchun ikki xil nazariya taklif qilingan: kislota-asoslarning protonolitik nazariyasi **(Brensted)** nazariyasi va umumlashgan kislota-asos nazariyasi **(Lyuis nazariyasi).** Bu nazariyalar barcha kashfiyotchilar tomonidan e'tirof etilgan.

Brenstedning protonolitik kislota-asos nazariyasi. Suvdan boshqa erituvchilardagi eritmalarni tekshirish kislota-asoslar faqat suvdagi eritmalaridagina emas, suvdan boshqa erituvchilarda ham bo'lishi mumkinligini ko'rsatdi. Agarda eritmalardagi moddalar o'zidan proton ajratsa (uni protonlar donori deyiladi), kislota yoki proton bilan biriksa asos bo'lib hisoblanadi. Demak, o'z protonini yo'qotib kislota asosga aylanadi va hosil bo'lgan modda protonni biriktirib olishi natijasida kislotaga aylanadi. Bu holatni umumiy ko'rinishda quyidagicha ifoda qilish mumkin:

$$\underset{\text{kislota}}{A_1} = \underset{\text{asos}}{B_1} + \underset{\text{proton}}{H^+}$$

$$\underset{\text{asos}}{B_2} + \underset{\text{proton}}{H^+} = \underset{\text{kislota}}{A_2}$$

$$\underset{\text{kislota}}{A_1} + \underset{\text{asos}}{B_2} = \underset{\text{kislota}}{A_2} + \underset{\text{asos}}{B_1}$$

Misol tariqasida quyidagi reaksiyalarni ko'zdan kechiraylik

Kislota Asos

$$NH_4^+ = H^+ + NH_3$$
$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$$
$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$
$$HCl + NH_3 = Cl^- + NH_4^+$$
$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$$

Yuqorida kislota deb atalgan moddalar orasida bir umumiylik bor. U ham bo'lsa, ular tarkibida vodorodning bo'lishidir. Reaksiya vaqtida vodorod ioni (*proton*) kislotadan asosga o'tadi, ya'ni asos kislota bilan reaksiyaga kirishib, kislota protonini biriktirib oladi. Shunday qilib, kislota-asosga quyidagicha ta'rif berish mumkin: *kislota o'zidan proton ajratib chiqarshi xossasiga ega modda* (protonlar donori), *asos-proton biriktirib olish xossasiga ega modda* (protonlar akseptori).

Bu nazariya quyidagi natijalarga olib keldi:

a) kislota-asos xossasi ionlar (shu jumladan, kompleks ionlar) va ionlanmagan molekulalarda ham bo'lishi mumkin;

b) kislota-asoslarning ionlanishi kislota (asos) xossasi bo'lgan erituvchi moddalarning reaksiyaga kirishuvi natijasida yuz beradi;

d) erituvchining kislota yoki asosligiga qarab biror modda yo kislota, yoki asos bo'lishi mumkin. Bunday amfoterlik xossa ko'pgina moddalarda uchraydi.

Kislota (k-ta) o'z protonini berish uchun asos (a) bo'lishi shart:

$$\text{k-ta}_1 \rightarrow \text{a}C_1 + H^+ \qquad \text{a}C_2 + H^+ \rightarrow \text{k-ta}_2$$
$$HCl \rightarrow Cl^- + H^+ \qquad NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$
$$\text{k-ta}_1 + \text{a}C_2 \rightarrow \text{a}C_1 + \text{k-ta}_2$$
$$HCl + NH_3 \rightarrow Cl^- + NH_4^+$$

Bu muvozanatda ikki juft kislota va ikki juft asos ishtirok etgan. Ularni monand kislota va asos yoki yonaki kislota va asos deyiladi. Bu tenglamada Cl^- asos bilan HCl kislota, NH_4^+ kislota bilan NH_3 asos yonaki moddalardir.

Kislota bilan asos orasida reaksiya borishi uchun qo'shiladigan asosning elektronga moyilligi kislotaga yonaki bo'lgan asosning elektronga moyilligidan ortiq bo'lishi kerak. Kuchli kislota kuchsiz asos bilan va kuchsiz kislota kuchli asos bilan yonaki modda bo'la oladi.

Kislota-asos reaksiyalarida protonning bevosita roli ta'kidlanib, kislota va asos protonolit deb, kislota-asos reaksiyasi esa protonolitik reaksiya deb ataladi.

Erituvchilar kislota va asoslarga nisbatan bir necha xil guruhga bo'linadi. O'z protonini oson beruvchi erituvchilar, ya'ni kislota xossasiga ega bo'lgan erituvchilar *(suvsiz sirka kislota, chumoli kislota, suv, sulfat kislota)* protogen erituvchilar, o'z molekulasiga protonni oson biriktirib oladigan erituvchilar, ya'ni asos xossasiga ega erituvchilar *(suyuq ammiak, aminlar)* esa protofil erituvchilar deb, proton berish va biriktirib olish xususiyati bo'lmagan erituvchilar *(benzol, xlor-benzol, toluol)* aproton erituvchilar deb aytiladi. Bu aproton erituvchilarda kislota ham, asos ham ionlanmaydi va ularning o'zi ham ionlanmagan bo'ladi. Ba'zi erituvchilar amfoter yoki amfiproton bo'lib, sharoitga qarab yo kislota, yoki asos bo'lishi mumkin (masalan, *suv, etil spirt).*

Quyida amfoter erituvchilarning ionlanishiga misollar keltirilgan:

$$\begin{array}{lllllll} \textit{Kislota} - 1 & + & \textit{Asos} - 2 & \leftrightarrow & \textit{Kislota} - 2 & + & \textit{Asos} - 2 \\ H_2O & + & H_2O & \leftrightarrow & H_3O^+ & + & OH^- \\ C_2H_5OH & + & C_2H_5OH & \leftrightarrow & C_2H_5OH_2^+ & + & C_2H_4O^- \\ NH_3 & + & NH_3 & \leftrightarrow & NH_4^+ & + & NH_2^- \end{array}$$

Agar erituvchi qanchalik protogen bo'lsa, unda erigan modda shunchalik kuchli asos bo'ladi va aksincha, erituvchi qanchalik kuchli protogen bo'lsa, erigan modda shunchalik kuchli kislota xossasiga ega bo'ladi.

Suv juda kuchli protogen erituvchi, unda kuchli kislotalar to'la dissotsialanadi. Kuchsizroq protofil (masalan, CH_3COOH) kislotalar qisman dissotsialanadi. Kislotalik kuchi bo'yicha kislotalar quyidagicha joylashadi:

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3.$$

Erituvchining xossasiga qarab kislota va asoslarning ionlanishi turli erituvchida turlicha boradi. Hatto erituvchiga qarab, ionlanishning tabiati ham o'zgarishi mumkin. Biror modda bir erituvchida kislota, boshqa erituvchida esa asos bo'lishi mumkin.

Umumlashgan kislota-asos nazariyasi. **Lyuis** nazariyasiga ko'ra, moddalarning kislota-asoslik xossalari ularning tarkibida vo-

dorod yoki kislorodning bo'lishiga, erituvchining ta'siriga emas, balki moddalarning tuzilishiga bog'liqdir. Lyuis taklifiga binoan kislota electron juftni akseptorlaydigan (biriktiradigan), asos esa electron juftni beradigan moddalardir. *Masalan:*

$$H_3N: + AlCl_3 = H_3N^{\cdot} - AlCl_3.$$

Bunda ammiak bo'linmagan elektronlar juftiga ega bo'lgani uchun asos bo'ladi, koordinatsion to'yinmagan molekula $AlCl_3$ esa kislota bo'lib hisoblanadi. Moddalarning tuzilish nazariyasi asosida kislota-asoslarning elektron nazariyasi taklif qilindi. Bu nazariya umumlashgan kislota-asos nazariyasi deb ataladi. Bu nazariyaga ko'ra kislota va asosga quyidagi ta'riflar beriladi.

Asos – erkin elektronlar jufti bor modda bo'lib, uning juft elektronlari boshqa atomning barqaror elektronlari gruppasini tashkil qilishda ishtirok etishi mumkin. *Masalan:*

$$\text{asos}: \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}}:H$$

Kislotalar – atomida barqaror elektronlar gruppasini hosil qilish uchun boshqa atomning erkin juft elektronlaridan foydalana oladigan moddalardir. *Masalan:*

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{Al}}:Cl, \qquad \underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{B}}:Cl$$

Boshqacha aytganda, kislota juft elektronlar akseptori, asos esa juft elektronlar donoridir. Neytrallanish reaksiyasida bu juft elektronlar hisobidan kovalent bog'lanish hosil bo'ladi:

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{Cl}}:B + :\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{N}}:Cl \rightleftharpoons Cl:\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{B}}:\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{N}}:Cl$$

yoki

$$H:\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}}: + \underset{\underset{F}{|}}{\overset{\overset{F}{|}}{B}}:F = H:\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}}:\underset{\underset{F}{|}}{\overset{\overset{F}{|}}{B}}:F$$

Demak, ***Lyuis nazariyasiga*** ko'ra, faqat protonli moddalargina emas, balki protonsiz – *aprotonli moddalar* ham kislota bo'la oladi. Shunday qilib, kislota tushunchasi kengaytirildi va umumlashtirildi.

Ishqoriy metallar va ideal gazlardan (*geliy gruppasi*) boshqa hamma moddalarning atomlari bir juft elektron biriktirib oladi. Shuning uchun hamma atomlar deyarli kislota xossasiga ega bo'lishi mumkin. Shu bilan bir qatorda, quyida keltirilgan molekulalar singari molekulalar ham asos bo'la oladi



Ko'pchilik oraliq metallarning galogenidlari kislotalardir, *masalan*, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $TiCl_3$, $SnCl_2$ va hokazo. Ular *Lyuis kislotalari* deb ham yuritiladi.

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyalari (Arrenius, Kablukov va boshqalar). Dissotsiatsiyalanish darajasi. Uning konsentratsiyaga bog'liqligi.
2. Birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlar.
3. Elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday o'lchov birliklarda o'lchanadi?
4. Elektrolit eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi qanday omillarga bog'liq?
5. Idish sig'imining qarshiligi.
6. Nima sababdan eritma qarshiligini aniqlashda o'zgaruvchan tokdan foydalaniladi?
7. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday omillarga bog'liq?
8. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik tushunchasi.
9. Qanday kattalik eritmani «*suyultirish soni*» deyiladi?
10. Ionlarning harakatchanligi deganda nimani tushunasiz?
11. Cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday faktorlarga bog'liq?
12. Ionlarning mustaqil harakatchanliklari haqidagi Kolraush qonuni, matematik ifodasi?
13. Indikator ishtirokidagi oddiy hajmiy titrlashga nisbatan konduktometrik titrlashning afzalligi bormi?
14. Kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi. Katoforetik, relaksatsion qarshiliklar.

IX bob. ELEKTRODLARDA BORADIGAN JARAYONLAR VA ELEKTR YURITUVCHI KUCH. ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR

Elektrokimyoning rivojlanishida olimlardan – *A.Volta, S.Arrenius, V.Nernst, V.Osvald, D.Daniel, Yu.Evans* va rus olimlaridan *V.V.Petrov, I.A.Kablukov* kabilarning ishlari muhim rol o'ynagan.

Moddalarning tashqi elektr tok maydoni ta`sirida o'zidan elektr toki o'tkazish xususiyati – elektr o'tkazuvchanlikdir

Barcha moddalar elektr o'tkazish qobiliyatiga qarab:

– o'tkazgichlar;

– yarim o'tkazgichlar;

– izolyatorlarga (*dielektrik o'tkazgichlarga*) bo'linadi

Shulardan elektr o'tkazgichlar ikki xilga bo'linadi:

1-xil o'tkazgichlarga metallar va ularning qotishmalari, grafit, rux sulfid, qo'rg`oshin sulfid va ba`zi qiyin eriydigan oksidlar kiradi. Ular elektr tokini ***elektronlarning tartibli harakati*** tufayli o'tkazadilar (bu elektronlar ularning kristall panjarasida kuchsiz bog'langan va erkin holatda bo'ladi).

Bunday o'tkazgichlarda modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi, o'tkazgichlarda hech qanday kimyoviy o'zgarish sodir bo'lmaydi. Bu turdagi o'tkazgichlarning elektr o'tkazuvchanligi harorat ortishi bilan kamayadi.

2-xil o'tkazgichlarga kislota, ishqor, tuzlarning eritmalari, suyuqlanmalari va kristallari misol bo'ladi. Ularda ***elektr tokini ionlar tashiydi*** va elektr oqimining o'tishi modda massasining siljishi bilan boradi.

Birinchi xil o'tkazgichlar bilan ikkinchi xil o'tkazgichlar o'zaro tutashtirilganda *elektr oqimini vujudga keltiruvchi* sistemaga **elektrokimyoviy zanjir** deyiladi. Bunday zanjirdan *(metall plastinkasi elektrolit eritmaga tushirilgan sistemadan)* elektr oqimi o'tganda, elektrolit va o'tkazgichlarning chegarasida *(metall elektrod botgan qism yuzasida)* kimyoviy reaksiya boradi. Bu jarayonga *elektrokimyoviy jarayon* deyiladi.

Elektrokimyoviy jarayon *(reaksiya borishi)* natijasida zanjirda

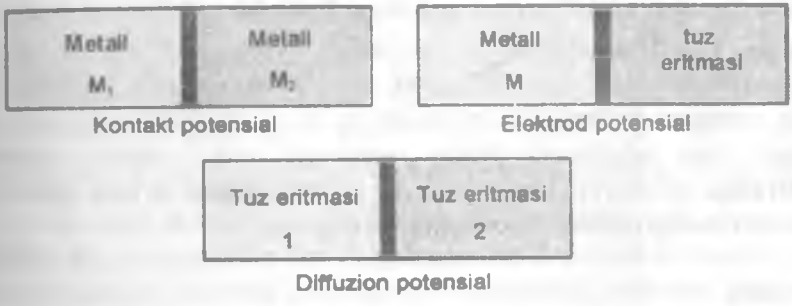
elektr oqimi vujudga kelishi mumkin. Ya'ni, *kimyoviy energiya elektr energiyaga aylanadi*

Kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga aylanish hodisasi – **galvanik elementlarda** sodir bo'ladi. (Aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish hodisasi elektroliz vaqtida yuz beradi).

Galvanik elementlar **2 ta elektroddan tashkil topgan zanjirdan iboratdir.**

Bir biriga tegib turgan 2 tur o'tkazgich – metall va elektrolitdan tashkil topgan sistemaga elektrod deyiladi.

Ma'lumki, kimyoviy jihatdan yoki fizikaviy holatlari bilan farq qilgan 2 o'tkazgich bir-biriga tegizilsa, ular orasida **potensiallar farqi** vujudga keladi. Chunonchi, turli metallar, metall va metall tuzi eritmasi hamda ikki xil elektrolit eritmalarida bu hol kuzatiladi



Bu potensiallarning qiymati – o'tkazgichlarning shakli, o'lchami, tegib turgan yuzalarining kattaligiga bog'liq bo'lmasdan, faqat ularning *kimyoviy tabiatiga va fizikaviy holatiga bog'liq.*

Potensiallar farqini vujudga kelishi bir-biriga tekkizilayotgan materiallar tabiatiga bog'liqligining asosiy sabablari:

– zaryadlangan zarrachalar almashinuvi va uning natijasida sathlar chegarasining bir tomonida ma'lum zaryadli zarrachalarning ortib ketishi, ikkinchi tomonida esa yetishmasligidir. Zaryadlangan zarrachalarning almashinuvi qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi.

– ba'zan fazalar chegarasi orqali zaryadlangan zarrachalarning o'tishi mumkin emas (masalan: elektrolit eritmasi – havo, SFM

eritmasi – havo). Bunday vaqtda potensiallar sakrashi sathlar chegarasidagi erigan moddaning adsorbsiyasi tufayli sodir bo'ladi

Tokning kimyoviy manbayi va kontaktli potensiallar farqining kashf etilishi **elektrokimyoviy hodisalarning** rivojlanishida muhim rol o'ynadi.

Elektrokimyoviy reaksiyalar termodinamikasi

Kimyoviy energiya bilan elektr energiyasi orasidagi bog'lanish ***Gibbs–Gelmgols*** tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$A = \Delta H + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) \qquad \text{(IX.1)}$$

Elektrolit eritmasidan elektr oqimi o'tkazilganda ionlar harakat qilib bir tomonga siljiydi, ya'ni elektr oqimi ish bajaradi. Bu ish tashib o'tilgan zaryad miqdori bilan elektrodlar orasidagi potensiallar ayirmasining ko'paytmasiga teng. ***Faradey*** qonuniga muvofiq 1 *kg·ekv* (1 gramm·ekvivalent) ion tashib o'tgan elektr zaryadi zF ga teng *(bu yerda F – Faradey soni, z – ionning valentligi)*. Elektrodlar orasidagi potensiallar ayirmasi, ya'ni elektr yurituvchi kuch E harfi bilan belgilanadi. *Elektr yurituvchi kuch* – **elektr oqimini vujudga keltiruvchi va oqimning uzluksizligini ta'min qiluvchi kuch (energiya)dir**. Elektr oqim bajargan ish:

$$A = zFE \qquad \text{(IX.2)}$$

bo'ladi.

Bu ishning elektr o'lchovi *Joul* bilan ifodalanishi uchun uni 0,239 ga elektr energiyasining issiqlik ekvivalentiga ko'paytirish kerak.

Elektrokimyoviy element *(zanjir)* doimiy harorat va bosimda qaytar ravishda ishlayotgan bo'lsa, u holda termodinamikaning II qonuniga binoan izobarik-izotermik (yoki *Gibbs energiyasi*) potensialni kamayishi maksimal bajarilgan ishga teng bo'ladi, ya'ni

$$A_{max} = -\Delta G = zFE,$$

bundan:

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} \qquad \text{(IX.2.a)}$$

kelib chiqadi.

Yuqoridagi mana shu tenglamani T bo'yicha differensialansa, (IX.2) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{dA_{max}}{dT} = zF\frac{dE}{dT} \qquad \text{(IX.3)}$$

yoki

$$A_{max} = Q_p + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

bu yerda: $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ – ***EYuK ning harorat koeffitsiyenti*** deyiladi. Uning yordamida oksidlanish – qaytarilish reaksiyalaridagi ΔS ni o'zgarishini quyidagi ifoda orqali hisoblash imkoniyati mavjud bo'ladi:

$$dS = zF\frac{dE}{dT}$$

bu (IX.3) tenglamalarga binoan:

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right) \\ E &= \frac{G}{zF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right) \end{aligned}\right| \qquad \text{(IX.4)}$$

bo'ladi. (IX.4) ***Gibbs–Gelmgols tenglamasining*** galvanik elementlar uchun berilgan ifodasi bo'lib, reaksiya issiqlik effekti bilan elektr yurituvchi kuch orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Bu tenglamadan foydalanib, E va $\frac{dE}{dT}$ ma'lum bo'lsa, G ni va issiqlik effektining qiymati orqali elektr yurituvchi kuchni *(E)* hisoblab topish mumkin. Xuddi shu tenglamadan foydalanib, galvanik elementda boradigan reaksiyalarning *izobarik potensialini* va izobarik potensial asosida reaksiyalarning *muvozanat konstantasini aniqlash imkoniyati mavjud.* O'tkazilgan tajribalar bu tenglamaning yaxshi natija berishini ko'rsatdi.

Elektr yurituvchi kuch va muvozanat konstantasi. **Vant-Goffning** izoterma tenglamasidan foydalanib, elektrod potensiallar qiymatini va galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchini hisoblab topish mumkin. Ma'lumki, Vant-Goff tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$A_{max} = -\Delta G = RT(\ln K_a - \Delta \ln a_i) \qquad \text{(IX.5)}$$

bu yerda: A – bajarilgan maksimal ish, ΔG – izobarik potensial, R – universal gaz doimiysi; T – mutlaq harorat; K_a – aktivlik bilan ifodalangan muvozanat konstantasi; $\Delta \ln a_i$ – mahsulot moddalari aktiv-

liklari ko'paytmasining dastlabki moddalar aktivligi ko'paytmasiga nisbati A_m ning qiymati (IX.2) tenglamadan (IX.5) tenglamaga qo'yilsa:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i \qquad \text{(IX.6)}$$

bo'ladi.

Agar dastlabki moddalarning aktivligi (*konsentratsiyasi*) alohida holatlarda birga teng bo'lsa, $\Delta a_i = 1$ va $\Delta \ln a_i = 0$ bo'ladi, bundan:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a \qquad \text{(IX.7)}$$

kelib chiqadi. Bu yerda, E – standart yoki normal elektr yurituvchi kuch bo'lib, (IX.6) tenglama quyidagicha yoziladi

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i \qquad \text{(IX.8)}$$

Potensial uchun:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i \qquad \text{(IX.9)}$$

Bu Nernst tenglamasi bo'lib, u potensiallar (yoki EYuK) bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishning matematik ifodasidir.

Fazalar chegarasidagi elektrod potensiallar. Elektrod potensiallarining hosil bo'lishi

Galvanik elementlarda *elektr yurituvchi kuchning* qanday jarayonlar natijasida hosil bo'lishi bilan tanishishdan oldin elektrodlarda potensiallar ayirmasining hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz.

Birinchi xil o'tkazgichlar elektrolit eritmalariga tushirilganda, elektrod va eritma chegarasida ***elektr qo'sh qavati*** hosil bo'ladi va natijada **elektr potensiallari** hosil bo'ladi. Metall suyuqlikka tushirilganda metall bilan suyuqlik chegarasida hosil bo'lgan potensiallar ayirmasi *elektrod potensiali* deb ataladi.

1889-yilda Nernst elektrod potensiallari **osmotik bosim nazariyasini** kashf etdi. Bu nazariyaga muvofiq:

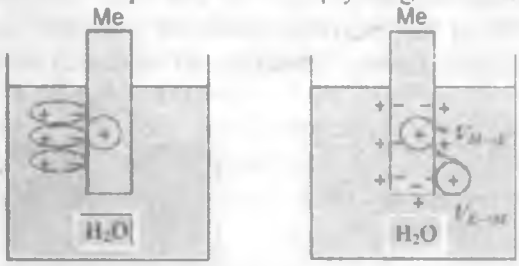
– agar biror metall plastinkasi suvga tushirilsa, **D.I. Mendeleyevning gidratlar nazariyasiga** muvofiq sathda joylashgan metall kationlari suvning polyar molekulalari bilan gidratlanadi *(9.1- a rasm)*. Ajralgan gidratatsiya energiyasi (Q) metall kristall pan-

jaralaridan ion bog'ini uzishga sarflanadi va bu metall. metall ioni (M^+) bilan elektronga e^- *dissotsialanadi*.

$$Me \rightarrow nMe^+ + ne^-.$$

(Metallarning kristall panjarasi qanchalik mustahkam bo'lsa, uning eritmaga o'tishi shuncha qiyin bo'ladi. Gidratlanish energiyasi qancha katta bo'lsa, suv molekulalari metall kationlarini shuncha yaxshi gidratlaydi va ionlarning eritmaga o'tishi shuncha oson bo'ladi). Natijada sathda joylashgan metall kationlari kristall panjaralardan uzilib. suv fazasiga o'ta boshlaydi *(9.1- b rasm)*, plastinkada ***elektronlar saqlanib qoladi*** *(Metallning bu xususiyati – uning eruvchanlik* uprugosti yoki *eruvchanlik qobiliyati* deyiladi va ρ bilan belgilanadi).

Oqibatda, metall plastinkasi **manfiy.** unga yaqin turgan suv qatlami esa **musbat** zaryadlanadi, ya ni, eritmaga o'tgan ionlar butun hajmga baravar taqsimlanmay metallga tortiladi va metall sirti yaqinida joylashib, metall-suv sathlar chegarasida **qo'sh elektr qavati** hosil bo'ladi va potensiallar farqi yuzaga keladi.



9.1-rasm. **a – metall plastinkaning gidratlanishi;**
b – metall-suv sathlar chegarasida qo'sh elektr qavati hosil bo'lishi

Bu **potensiallar farqi – elektrod potensiali** deyiladi. φ – bilan belgilanadi. Potensiallar farqi metallning bundan keyingi erishishga to'sqinlik qiladi va sistemada **muvozanat** yuzaga keladi. Muvozanat vaqtida metalldan eritmaga o'tayotgan ionlar soni bilan eritmadan plastinka yuzasiga cho'kayotgan ionlar soni tenglashadi.

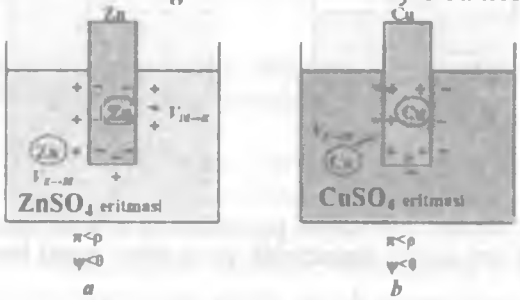
Demak, potensiallar farqi – metall-eritma sistemasining muvozanat holatini xarakterlaydi, shuning uchun sistemaning termodinamik xossasi hisoblanadi. ***Muvozanat potensial qiymati*** *– metall va erituvchi tabiatiga, haroratga bog'liq.*

Demak, **Nernst nazariyasiga muvofiq,** potensial (yoki EYuK)-ning hosil bo'lishiga asosiy sabab qo'sh elektr qavatdir.

Shunday qilib, agar syuq muhit suv bo'lsa, unda barcha metallar manfiy, atrofidagi suyqlik esa musbat zaryadlanadi. Lekin, potensial qiymati *metallning tabiatiga* qarab har xil bo'ladi. Chunonchi, ***Mg, Al, Zn, Fe*** va hokazolar **kimyoviy aktiv metallar** bo'lib – sath eruvchanligi yuqoriligi bilan xarakterlanadi. Bu metallar o'z tuzlari eritmalarida ozmi-ko'pmi baribir eriydi va elektrod potensiallari doimo (–) bo'ladi $\varphi<0$.

Nodir metallar yoki **aktivligi past metallarning** – ***Cu, Hg, As, Au, Pt*** – eruvchanligi juda past. Ularning kristall panjaralari juda mustahkam bo'lganligi uchun o'z tuzini saqlagan konsentrlangan eritmaga tushirilsa, metall ionlari eritmadan plastinka yuzasiga cho'ka boshlaydi.

Demak, agar metall suvga emas, **o'z tuzining eritmasiga tushirilgan bo'lsa**, elektrod potensialini vujudga kelishi kationlarni metalldan uning tuzi eritmasiga va aksincha, eritmadan metallga qayta o'tishi bilan tushuntiriladi (elektrod potensial «elektrod-eritma» chegarasida ***ionlarning almashinshi*** natijasida hosil bo'ladi).



9.2-rasm. **Elektrod potensiallarining hosil bo'lishi**

Agar $\pi<\rho$ bo'lsa, bunda plastinkadan eritmaga o'tadigan Zn^{++} kationlarining soni kamayadi *(9.2- a rasm)* va muvozanat tezroq yuzaga keladi. Bunday hollarda φ – potensial qiymati metall va eruvchi tabiatidan tashqari *eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga* bog'liq. Eritmadagi ionlar konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, metalldan ionlarning eritmaga o'tishi shuncha qiyinlashadi. Shu sababli metall potensialining (–) qiymati kamayib boradi.

Rasmdagi *b* holat uchun **Nernstning elementlarning osmotik bosim nazariyasiga ko'ra,** eritmadagi ionlarning elektrodga *(metallga)* o'tishi – eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib – uni **osmotik bosim kuchi** deyiladi va π bilan belgilanadi va – $\pi > P$ Bunda metall (+) zaryadlangan bo'lib, eritma (–) zaryadlanadi. Bu holda **ham qo'sh elektr qavat** hosil bo'ladi, lekin uning potensiali $\varphi > 0$ bo'ladi.

Eritmaning ma'lum konsentratsiyasida ionning eritmadagi osmotik bosimi metall plastinka potensialiga teng bo'lishi mumkin *(nol eritma, $\pi = \gamma$)*. Qanday bo'lmasin biror metall o'zining nol eritmasiga tushirilganda, qo'sh elektr qavat hosil bo'lmasligi va demak, potensial vujudga kelmasligi kerak. Vaholanki, tajribalar bunday paytlarda potensialning vujudga kelishini ko'rsatdi. *Masalan, Pt* va *Cd* o'zlarining nol eritmasiga tushirilganida **EYuK 1,01** voltga yetadi. Elektrod nol eritmaga tushirilganda vujudga keladigan potensial nol ***zaryadli potensial*** $\varphi = 0$ deyiladi.

Potensialning konsentratsiya bilan bog'liqligining matematik ifodasini (IX.9) tenglamadan foydalanib, keltirib chiqarish mumkin. Yuqorida ko'rib o'tilganidek, birinchi tur elektrodda potensial quyidagi kimyoviy jarayon natijasida hosil bo'ladi: $Me \rightarrow nMe^{+} + ne^{-}$. Ma'lum qaytar reaksiyada qaysi moddalar dastlabki va qaysilari so'nggi mahsulot bo'lishini aniqlash uchun reaksiyani ekzotermik ravishda yozish kerak. *Masalan*: $Me \rightarrow nMe^{+} + ne$ misolda:

a) $M \rightarrow M^{+} + e + \Delta H^{-}$; b) $M^{+} + e \rightarrow M - \Delta H$

a – reaksiyada issiqlik yutiladi *(endotermik reaksiya)*.

b – reaksiyada issiqlik ajraladi *(ekzotermik reaksiya)*.

Demak, *b* – tenglamaga muvofiq ($M^{+} + e^{-}$) dastlabki, *M* – so'nggi mahsulot (modda)dir.

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_m}{a_{m^+} \cdot a_e}$$

bu yerda $\varphi_0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a$ *ma'lum haroratdagi o'zgarmas kattalik*, $\frac{a_m}{a_e}$ ham o'zgarmas kattalik. Shuning uchun bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{m^+} \qquad \text{(IX.10)}$$

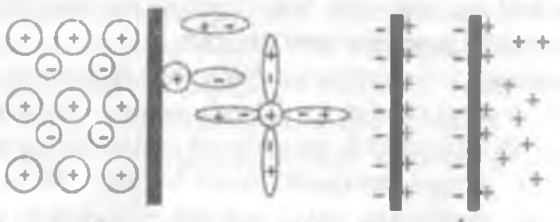
Agar $a_{m^+} = 1$ bo'lsa, $\ln a_{m^+} = 0$, binobarin $\varphi = \varphi_0$ bo'ladi.

Demak, φ_0 – eritmada *ionning aktivligi birga teng bo'lganda* vujudga keladigan potensiallar ayirmasidir. Bu potensial **normal potensial deyiladi** (uni solishtirma potensial deyish ham mumkin)

Qo'sh elektr qavat haqidagi nazariyalar:

– dastlab qo'sh elektr qavat yassi tuzilishga ega deb faraz qilindi. 1879-yilda Gelmgols taklif qilgan nazariyaga muvofiq qo'sh elektr qavat **yassi kondensatorga** o'xshash bo'lib, qatlamlari orasidagi masofa bitta molekula diametriga teng *(9.3- a rasm)* hamda ular orasida faqatgina elektrostatik tortishish kuchlari ta'sir qiladi. Lekin u eritma konsentratsiyasi va haroratning o'zgarishi bilan qo'sh elektr qavat xossalarining o'zgarishini hisobga olmadi.

Zamonaviy nazariyaga muvofiq **(A.N. Frumkin),** eritmadagi ionlar qatlami *elektrostatik tortishish va issiqlik harakatlari* tufayli diffuziyalangan ko'rinishga ega.



9.3-rasm. **Qo'sh elektr qavat tuzilishi**

Issiqlik harakati ta'sirida qo'sh qavatdagi ionlarning bir qismi eritma ichiga o'tish uchun harakat qiladi va qo'sh qavatning *diffuzion sohasiga* o'tadi. Metall yuzasi bilan diffuzion qo'sh qavat orasidagi soha *Gelmgols qavati* yoki qo'sh qavatning zich qismi *(9.3- b rasm)* deyiladi. Bu qatlamning qalinligi taxminan ***ion radiusiga*** teng. Bu qatlamda potensial metall yuzasidan uzoqlashgan sari to'g'ri chiziq qonuniga muvofiq ravishda kamayadi. Diffuzion qavatda esa eksponensial qonun bo'yicha kamayadi. Bu qatlamning qalinligi ma'lum haroratda ionlarning zaryadi va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, suyultirilgan eritmalarda bir necha angstremga, konsentrlangan eritmalarda bir necha o'n angstremga (*A*) yetadi. Metall eritma chegarasidagi potensiallar ayirmasi mana shu ikki qavatning potensiallari yig'indisiga teng bo'ladi.

Biz yuqorida potensialning vujudga kelishi sxemasini sodda

shaklda berdik. Nernst tasavvuri unchalik noto'g'ri emasligini va qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi potensialning vujudga kelishiga birdan bir sabab emasligini **A.N. Frumkin** aniq ko'rsatdi.

Elektrodlarni quyidagicha yozish qabul qilingan: $M_{a_{M^{n+}}}^{n+} \mid M$, bunda chiziqning chap tomonida elementning oksidlangan shakli, ya'ni eritmadagi ion va uning tagiga *(yoki yoniga)* bu ionning eritmadagi termodinamik aktivligi *(yoki konsentratsiya)* ko'rsatiladi. Chiziqning o'ng tomonida eritma tushirilgan metall, ya'ni elementning qaytarilgan shakli yoziladi. Demak, bu ravishda yozish elektrod potensialning qiymatini aniqlashda eritmadan boshlab metall tomonga hisoblanishni ko'rsatadi, ya'ni potensiallar ayirmasi eritmadagi potensialdan metall yuzasidagi potensialni ayrilganini ko'rsatadi. Bu xil potensiallar ayirmasi musbat ishorasi bilan yurgiziladi. Bu tartibda yozish o'z-o'zicha boruvchi *qaytar jarayonning* borish tomoniga to'g'ri keladi: $M^{n+}+e \rightarrow M$.

Dastlabki vaqtlarda elektrodni M/M^{n+} tartibda yozish qabul qilingan bo'lib, shunga ko'ra, avval nashr etilgan kitoblarda elektrod shu tartibda yozilgan edi. Demak, hozir mis, rux va xlor elektrodlari quyidagicha yoziladi:

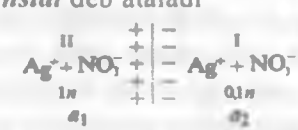
$$Cu^{2+}_{a_{Cu^{2+}}} \mid Cu; \qquad Zn^{2+}_{a_{Zn^{2+}}} \mid Zn; \qquad Cl^{-}_{a_{Cl^{-}}} \mid Cl_2$$

Bundan mis plastinka (Cu) mis ioni Cu^{2+} tutgan eritmaga tushirilgan va bu ionning eritmadagi termodinamik aktivligi $a_{Cu^{2+}}$ ga teng degan ma'no kelib chiqadi.

Diffuzion potensial Diffuzion potensial ikki elektrolit eritma chegarasida hosil bo'ladi. *Nernst* ionlarning diffuziya koeffitsiyenti (D) ularning harakatchanligiga proporsional ekanligini topdi.

Diffuzion potensialning hosil bo'lishiga sabab kation va anionlarning konsentrlangan eritmadan suyultirilgan eritmaga o'tganda, ularning harakatchanligining turlichaligi va har xil tezlikda harakat qilishidir. Misol tariqasida $AgNO_3$ ning bir-biri bilan tutashtirilgan 0,1 va 1 n eritmasini ko'zdan kechiraylik (*9.4-rasm*). Diffuziya qonuniga muvofiq Ag^{+} va NO_3^{-} ionlari yuqori konsentratsiyali eritmadan past konsentratsiyali eritma tomon boradi.

Ma'lumki, NO_3^- ionining harakatchanligi Ag^+ ionnikiga qaraganda katta bo'ladi. Natijada I suyuqlik chegarasi manfiy, II suyuqlik chegarasi esa musbat zaryadlanadi. Shunday qilib, chegarada qo'sh elektr qavat binobarin, potensial ham hosil bo'ladi, bu – potensial ***diffuzion potensial*** deb ataladi



9.4-rasm. **Diffuzion potensiallarning hosil bo'lishi**

Diffuzion potensial faqat har xil konsentratsiyadagi eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday *ikki elektrolit eritmasi chegarasida* ham hosil bo'ladi. Diffuzion potensial elektrolit eritmalar konsentratsiyalari orasidagi ayirmaga, kation va anion harakatchanliklari ayirmasiga proporsional bo'ladi.

Ionlarini aktivligi turlicha bo'lgan ($a_2 > a_1$) bir xil elektrolit eritmalar o'zaro tutashtirilganda, hosil bo'luvchi diffuzion potensial (φ_D) qiymatini hisoblashda quyidagi tenglamadan foydalanish mumkin:

$$\varphi_D = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_-^\infty - \lambda_+^\infty}{\lambda_-^\infty + \lambda_+^\infty} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \text{(IX.11)}$$

bu yerda: λ_-^∞, λ_+^∞ – eritma cheksiz suyultirilgandagi ionlarni harakatchanligi. Agarda ikkala elektrolit eritmalarda bitta umumiy ion mavjud bo'lsa (**masalan,** *KCl* va *NaCl* yoki *KCl* va KNO_3) u holatda φ_D **Plank** tenglamasi orqali aniqlanadi:

$$\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \qquad \text{(IX.12)}$$

bunda: λ_1, λ_2 – ikkala elektrolit eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi. Odatda, diffuzion potensial qiymati juda katta bo'lmaydi – φ_D=0,0028 *V* teng. φ_D muvozanat potensial emas, lekin ko'pincha doimiy bo'ladi.

Amaliy ishlarda diffuzion potensial *aniq natijalar olishga xalal beradi*. Shuning uchun ko'pincha diffuzion potensial amaliy yo'qotiladi, bu maqsadda ikkita II tur o'tkazgich orasiga ***tuz ko'prigi*** (солевой мостик) o'rnatiladi. Tuz ko'prigi sifatida ionlarning harakatchanliklari bir xil bo'lgan tuzlardan foydalaniladi. Odatda, *KCl*,

KNO_3, NH_4NO_3 eritmalari ishlatiladi. Ikki eritma tuz ko'prigi orqali tutashtirilganda elektr oqimini, asosan, shu tuz ko'prik ionlari tashib o'tadi.

Elektrod turlari: elektrodlar bir necha turga bo'linadi:

1. *I tur elektrodlar;*
2. *II tur elektrodlar;*
3. *Oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodlari.*

I tur elektrodlar:

Bular o'z eritmasiga tushirilgan metall va metalloidlardan iborat elektrodlar.

Masalan: $CuSO_4|Cu$; $ZnSO_4|Zn$; $AgNO_3|Ag$.

Bunday elektrodlar potensiali faqat kation konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi va *kationga nisbatan qaytar* bo'ladi. Ularning potensiali **Nernst** formulasi bo'yicha:

$$\varphi_{Me} = \varphi^0_{Me} + \frac{0,0591}{n} \lg [Me^{n+}] \qquad \text{(IX.13)}$$

Misollar:

$$\varphi_{Ag} = \varphi^0_{Ag} + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+]; \quad \varphi_{Cu} = \varphi^0_{Cu} + \frac{RT}{nF} \ln [Cu^{2+}].$$

Agar kumush elektrodi uchun $\varphi^0_{Ag} = 0,80$ bo'lsa va uni **0,01** ***n*** eritmasiga tushirilsa, unda potensial qiymati:

$$\varphi_{Ag} = \varphi^0_{Ag} + 0,0591 \lg [Ag^+] = 0,80 + 0,0591 \lg 0,01 = 0,80 - 0,118 = 0,682\ V$$

2 ***n*** eritmasiga tushirilsa:

$$\varphi_{Ag} = 0,80 + 0,0591 \lg 2 = 0,80 + 0,002 = 0,802\ V$$

bu misollar yordamida potensial qiymatiga konsentratsiyaning ta'sirini tushuntirish mumkin.

Metalloid elektrodiga selen elektrodini misol qilish mumkin $Se|Se^{-2}$

$$\varphi_{Se} = \varphi^0_{Se} - \frac{RT}{nF} \ln [Se^{2-}] \qquad \text{(IX.14)}$$

Birinchi tur elektrodlarga *gaz elektrodlari* ham kiradi. Bunday elektrodlar inert metallarni biror bir gaz bilan to'yintirish va tegishli eritmaga tushirish natijasida hosil bo'ladi.

$H^+|Pt, H_2$; $Cl^-|Pt, Cl_2$; $OH|Pt, O_2$.

Gaz elektrodlariga asosiy talab – elektrod inert bo'lishi va gazni yaxshi yutishi lozim. Bo'lmasa potensial turg'un bo'lmaydi.

II tur elektrodlar:

Bu elektrodlar – metall, shu metallning qiyin eriydigan tuzi va bir xil anionli yaxshi eriydigan tuzi eritmasidan iborat bo'ladi. umumiy holda:

$$Me|A, A^{z-}|Me.$$

Masalan, $AgCl, KCl|Ag$ – xlor kumush elektrodi;

$Hg_2Cl_2, KCl|Hg$ – kalomel elektrodi

II tur elektrodlarning potensial qiymati yaxshi eriydigan ***tuz anioni konsentratsiyasiga bog'liq*** va **anionga nisbatan** qaytar bo'ladi.

Ular oson tayyorlanadi va laboratoriyalarda **taqqoslash elektrodi** sifatida ishlatiladi, chunki ularning elektrod potensiallari doimiy qiymatga ega.

Xlor kumush elektrodi quyidagicha tayyorlanadi:

– kumush sim *AgCl* bilan qoplanadi va *KCl* ning to'yingan eritmasi solingan idishga tushiriladi. Idish tubidagi mikroteshik orqali *KCl* tekshirilayotgan eritma bilan kontaktda bo'ladi. Potensial farqi Ag^+/Ag chegarasida hosil bo'ladi. Elektrodda ketadigan asosiy jarayon $Ag^+ + e \Leftrightarrow Ag^0$ bo'lib, unga kumush xloridning erishi va cho'kishi sabab bo'ladi.

$$AgCl \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-,$$

$$AgCl + e^- \Leftrightarrow Ag^0 + Cl^-.$$

AgCl bilan bir xil anionga ega bo'lgan *KCl* eritmasi kumush xloridning eruvchanligini kamaytiradi. Demak, berilgan haroratda va *KCl* ning ushbu konsentratsiyasida kumush ionlarining konsentratsiyasi doimiy. Bu xlorkumush elektrodining potensiali doimiyligiga sabab bo'ladi.

Bu elektrodning potensiali *xlor ioni konsentratsiyasiga bog'liq* bo'ladi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\varphi_{x.k.} = \varphi^0_{x.k.} + \frac{RT}{nF} \ln[Cl^-]; \quad \varphi^0_{x.k.} = 0.222\ V \qquad \text{(IX.15)}$$

Kalomel elektrodining bir necha turlari mavjud:

1) normal kalomel elektrodi – $[KCl] = 1\ n$;

2) to'yingan kalomel elektrodi.

Yasalishi: idish tagiga simob, uning ustiga Hg_2Cl_2 pastasi va *KCl* ning to'yingan eritmasi solinadi. Idish tubiga platina plastinkasi kavsharlangan, u mis simdan yasalgan o'tkazgichga ulanadi. Mis

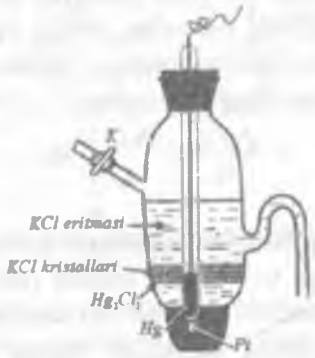
o'tkazgich shisha naychaga mahkamlangan. Platina plastinkasi elektron tashuvchi vazifasini bajaradi. Elektrodda ketadigan asosiy jarayon:

$$Hg_2Cl_2 + 2e \Leftrightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$$

va elektrod potensiali

$$\varphi_{kal} = \varphi^0_{kal} + \frac{RT}{nF} \ln [Cl^-] \quad \varphi^0_{kal} = 0,2438\ V$$

yordamida hisoblanadi.



9.5-rasm. **Kalomel elektrodi**

Kalomel elektrodining **potensiali turg'un**. Harorat o'zgarishi bilan kam o'zgaradi.

Harorat, K	φ_{kal}, V
286	0,2538
291	0,2503
293	0,2486
297	0,2463

Odatda, to'yingan KCl eritmasini saqlovchi kalomel elektrodi ko'proq qo'llaniladi. Agar aniq o'lchashlar lozim bo'lsa, $1N\ KCl$ eritmasi ishlatiladi.

Oksidlanish-qaytarilish potensiali

Muvozanatda turgan oksidlangan va qaytarilgan shakllarni saqlovchi bir yoki bir necha modda aralashmasining eritmasi – **redoks sistema deyiladi.** Bunday eritmalarda oksidlangan va qaytarilgan

shakllar orasida muvozanat qaror topadi. Chunki, biri elektron bersa, ikkinchisi elektron olishga intiladi. Misol

$$\begin{vmatrix} Fe^{+++} & K_3[Fe(CN)_6] & Cr^{+++} \\ Fe^{++} & K_4[Fe(CN)_6] & Cr^{++} \end{vmatrix}$$

Inert metall (***Au, Pt, Rd* singari**) biror-bir moddaning oksidlangan-qaytarilgan shakllarini saqlovchi eritmaga tushirilishi natijasida hosil bo'lgan potensial – ***oksidlanish-qaytarilish yoki redoks potensial deyiladi***, hosil bo'lgan elektrod esa **oksidlanish-qaytarilish elektrodi** deyiladi. *Masalan*, $FeCl_3$ (ya'ni Fe^{3+}) va $FeCl_2$ (ya'ni Fe^{2+}) eritmalari aralashmasiga platina tushirilgan bo'lsin. Odatda, elektrodlar quyidagicha yoziladi:

$$\begin{matrix} FeCl_3 & FeCl_2 \\ a_0 & a_q \end{matrix} \Big| Pt$$

$$\varphi_r$$

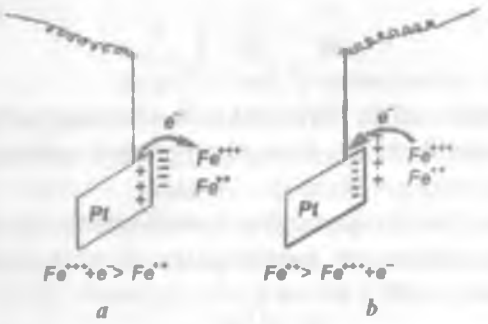
bunda vertikal chiziq fazalar chegarasini ko'rsatadi. Bu chiziqning bir tomoniga eritmaga tushirilgan modda (metall), ikkinchi tomoniga esa eritmaning tarkibi yoziladi. Eritmalarning konsentratsiyalari har qaysi eritmaning formulasi tagiga (yoki *oldiga)* yozib qo'yiladi. Yuqoridagi misolda a_0 – *oksidlovchi* $FeCl_3$ ning va a_q – qaytaruvchi $FeCl_2$ ning aktivligi *(konsentratsiyasi)* ko'rsatilgan.

Bu elektrod boshqa bir elektrod bilan tutashtirilsa, eritmada oksidlanish yoki qaytarilish jarayoni boradi. Redoks elektrodlardagi inert metall eritma bilan **na kation va na anion almashmaydi**, faqat eritmadagi erigan moddalar orasida sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari uchun elektron olish yoki berishni ta'minlab beradi. Qo'sh elektr qavat hosil bo'lish mexanizmi:

$$FeCl_3 + \bar{e} \rightleftarrows FeCl_2 \quad \text{yoki} \quad Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftarrows Fe^{2+}.$$

Agar reaksiya chapdan o'ngga ketsa, reaksiyaning borishi uchun elektron kerak bo'ladi, aksincha, reaksiya o'ngdan chapga tomon borsa, elektron ajralib chiqadi. Reaksiyaning borishi uchun kerak bo'ladigan elektronni eritmaga tushirilgan platina beradi *(9.6- a rasm) Masalan*, Fe^{3+} ioniga elektron platinadan o'tadi, sistemada ***qaytarilish jarayoni*** ketadi. Natijada platina musbat zaryadlanadi. Musbat zaryadli platina eritmadagi manfiy ionlarni o'ziga tortadi va qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Shunday qilib, platina bilan eritma chegarasida *potensiallar farqi* vujudga keladi.

Jarayon o'ngdan chapga borganda, *oksidlanish jarayoni* sodir bo'ladi. Eritmada borayotgan jarayon natijasida e^- ajralib chiqadi. Bu elektron eritmadan *Pt* ga o'tirib, uni (–) zaryadlaydi *(9.6- b rasm)*. (–) zaryadlangan *Pt* eritmadan musbat ionlarni tortib qo'sh elektr qavat hosil qiladi



9.6-rasm. **Redoks elektrodlari**

Demak, oksidlanish-qaytarilish (redoks) potensiali elektrod bilan eritma chegarasida – elektroddan eritmaga yoki eritmadan elektrodga elektron o'tishi natijasida hosil bo'lar ekan. Umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$Ox+ne^- \rightarrow Red.$$

Oksidlanish-qaytarilish potensialining qiymati, ya'ni elektrodning naqadar musbat yoki manfiy zaryadlanishi elektroddan olingan yoki berilgan elektronlarning soniga bog'liq. Bunday sistemalarda moddaning oksidlangan *(Ox)* va qaytarilgan *(Red)* shakllarining konsentratsiyalari nisbatlarining o'zgarishi bilan ularning potensiali ham o'zgaradi.

Redoks sistemalarning potensiali **Peters (1910) tenglamasi** orqali ifodalanadi:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad \text{(IX.16)}$$

Bu formulani istalgan redoks sistemaga qo'llash mumkin:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cr^{+++}]}{[Cr^{++}]}; \qquad \varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]};$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$$

bu yerda φ^0 – *normal redoks potensiali* bo'lib, olingan sistema tabiatiga bog'liq. Agar oksidlangan shaklning konsentratsiyasi qaytarilgan shaklning konsentratsiyasiga teng bo'lsa $[Fe^{+++}]=[Fe^{++}]$ hosil bo'lgan potensial – **normal oksidlanish-qaytarilish potensiali** deyiladi, chunki

$$\frac{RT}{nF}\ln\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}=0$$

ga teng bo'ladi va bundan $\varphi=\varphi^0$ kelib chiqadi.

Ya'ni ***normal redoks potensial,*** deb oksidlangan va qaytarilgan shakllarning aktivliklari 1 ga teng bo'lgandagi eritmaga tushirilgan platina elektrodining potensialiga aytiladi.

Normal oksidlanish-qaytarilish potensiallarining ahamiyati katta. Maxsus lug'atlarda turli redoks sistemalarning normal potensial qiymatlari keltirilgan (9.1-jadval).

9.1-jadval

Normal redoks potensial qiymatlari

Elektrod	Elektrod jarayoni	φ^0, V
$Pt/Cr^{3+}, Cr^{2+}$	$Cr^{3+}+e\leftrightarrow Cr^{2+}$	–0,400
$Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}$	$Sn^{4+}+2e\leftrightarrow Sn^{2+}$	+0.153
$Pt/Cu^{2+}, Cu^{+}$	$Cu^{2+}+e\leftrightarrow Cu^{+}$	+0.167
$Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$Fe^{3+}+e\leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$Pt/Mn^{3+}, Mn^{2+}$	$Mn^{3+}+e\leftrightarrow Mn^{2+}$	+0.51
$Pt/Co^{3+}, Co^{2+}$	$Co^{3+}+e\leftrightarrow Co^{2+}$	+1,817

Bu jadvalning ahamiyati – metallarni bir-biri bilan oksidlash mumkinmi-yo'qmi? – shuni oldindan aniqlash mumkin.

Demak, redoks potensial qiymati: *redoks sistemaning tabiatiga; haroratga, oksidlangan va qaytarilgan shakllar nisbatiga bog'liq ekan.*

Bunday sistemalar – **I tur redoks sistemalar deyiladi.**

Ko'pgina ***Ox–Red*** sistemalarning, ayniqsa, organik va biologik sistemalarning potensiallarining qiymati H^+ ning konsentratsiyasiga yoki pH muhitga ham bog'liq. Potensial qiymati pH muhitga ham bog'liq bo'lgan sistemalar – **murakkab redoks sistemalar** yoki **II tur redoks sistemalar** deyiladi. Bunday sistemalarga organik moddalarga tushirilgan inert metallarni misol qilish mumkin:

$$Pt \Big/ \begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_6H_4(OH)_2 \end{matrix} \qquad Pt \Big/ \begin{matrix} CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - COOH \ \text{(sut kislotasi)} \\ CH_3 - \underset{\underset{ON}{|}}{C} - COOH \ \text{(prioiizum kislotasi)} \end{matrix}$$

Murakkab redoks sistemalar uchun **Peters** tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\varphi_{Ox} = \varphi^0_{Ox} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox][H^+]}{[Red]} \qquad \text{(IX.16.a)}$$

Yoki umumiy tarzda: $Red - ne^- - mN^+ \leftrightarrow Ox$.

Oksidlanish-qaytarilish potensiali oksidlovchining oksidlash qobiliyatini ko'rsatadi.

Amalgama elektrodlar. Amalgama elektrod – ma'lum konsentratsiyali bir metallning amalgamasini shu metall ioni tutgan eritmaga tushirilganidir. Amalgamadagi metall elektrod vazifasini o'taydi.

$$M^{z+}|M,\ Hg.$$

Potensial quyidagi reaksiya natijasida hosil bo'ladi:

$$M^{z+} + ze \rightleftarrows M(Hg).$$

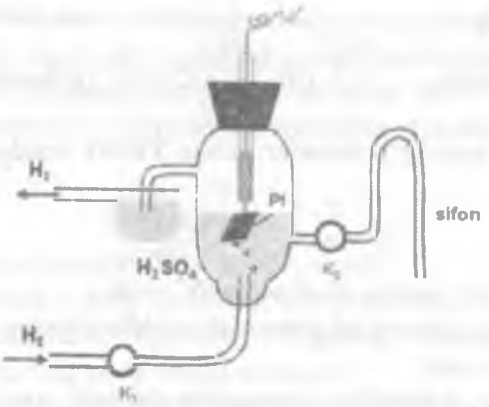
Bu xil elektrodning potensiali:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{m^{z+}}}{a_{m(Hg)}} \qquad \text{(IX.17)}$$

$a_{m^{z+}}$, a_m ma'lum metall ionining suvli elektrolit eritmasidagi va amalgamadagi termodinamik aktivligi. Amalgama metall elektrodning sof metall elektrodidan farqi shundaki, toza metallda a_m=1 teng, a amalgamadagi metallda esa $a \neq 1$ teng emas.

Vodorod elektrod. Faqat qattiq holdagi elektrodlar emas, gaz holidagi elektrodlar ham bo'lishi mumkin. *Masalan,* elektrod sifatida vodorod va kisloroddan foydalanish mumkin. Normal vodorod elektrodini *tayyorlashda* platina plastinkasi elektroliz usulida *g'ovak platina* qatlami bilan qoplanadi *(9.7-rasm).* Bundan asosiy maqsad – platina sathini oshirib, vodorod gazining yaxshi adsorbsiyalanishini ta'minlashdir.

Gaz holidagi vodorod shimdirilgan platina plastinkasi – ***vodorod plastinkasi*** vazifasini bajaradi. Uning tuzi eritmasi sifatida odatda, sulfat kislotaning 1 *mol/l* eritmasi ishlatiladi. Platina sathiga yutilgan vodorod molekulasi qisman ionlarga dissotsiyalanadi $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ va potensiallar farqi $H_2|2H^+$ chegarasida hosil bo'ladi.



9.7-rasm. **Vodorod elektrodi**

Vodorod elektrodining normal potensiali deb – 1 atm. Bosimda vodorod gazi yuborib to'yintirilgan elektrodning potensiali qabul qilingan.

Agar $\pi > 1$ bo'lsa, platina vodorod gazini ko'p yutadi va ko'proq ionlarini eritmaga yuboradi. Natijada elektrodning manfiy zaryadi ham ko'p bo'ladi. Elektrodning potensial qiymati *Nernst tenglamasi* yordamida hisoblanadi:

$$\varphi_{H_2} = \varphi^*_{H_2} + \frac{0,0591}{n} \lg[H^+]$$

$\varphi^*_{H_2} = 0$ bundan:

$$\varphi_{H_2} = 0,0591 \lg[H^+] \qquad \text{(IX.18)}$$

bu yerda: φ_0 – vodorod ionining aktivligi birga teng bo'lgan eritmaga bir atmosfera bosimdagi vodorod yuborilganda hosil bo'lgan potensial. Bu potensial *normal vodorod elektrod potensiali* yoki normal (*standart*) vodorod potensiali deb ataladi. Normal vodorod elektrodi quyidagicha yoziladi:

$$H^+(a_{H^+} = 1)/Pt(H_2)$$
$$\text{1 atm}$$

Normal vodorod potensiali *etalon sifatida* qabul qilingan. Boshqa hamma potensiallar qiymati shu normal vodorod potensialiga nisbatan o'lchanadi. Normal vodorod potensialining qiymati shartli ravishda nolga teng deb olingan.

Normal vodorod elektrod tayyorlash va uni ishlatish ancha noqulay. Shu sababdan, amalda normal vodorod elektrod o'rniga boshqa standart elektrodlardan foydalaniladi. Elektrodlarning potensiali shu standart elektrod potensialiga nisbatan o'lchanadi. Bu xil standart elektrodlar asosan quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. Potensiallar o'zgarmaydi va ular normal vodorod potensialiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak.

2. Potensialning harorat koeffitsiyenti kam bo'lishi, ya'ni harorat o'zgarishi bilan potensiallar ko'p o'zgarmasligi lozim.

3. Bunday elektrodlarning oson tayyorlanishi va elektrod tayyorlanadigan materiallar u qadar tanqis bo'lmasligi kerak.

4. Elektrodlar ishlatish uchun qulay bo'lishi zarur.

Biror elektrodning potensiali standart elektrod potensialiga nisbatan o'lchanganda, topilgan qiymat uning normal vodorod potensialiga nisbatan qiymatini ko'rsatadi.

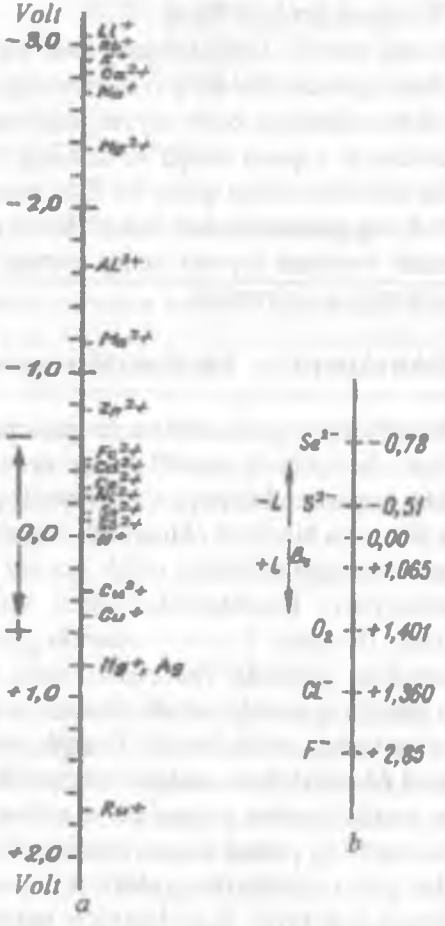
Elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori

Barcha elektrodlarning potensiallari normal potensial qiymati bilan solishtiriladi. Ko'pchilik metallarning normal potensiallari tajriba yo'li bilan topilgan. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallarning potensiallari esa bilvosita hisoblab chiqariladi. Agar metallar normal potensiallari algebraik qiymatlarning oshib borishi tartibida qo'yib chiqilsa, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori yoki kuchlanishlar qatori hosil bo'ladi. Bu qator *9.8- a, b rasmda* grafik tarzida ko'rsatilgan. Kuchlanishlar qatorida vodorod o'rtada, undan yuqorida esa potensiallari manfiy qiymatli metallar turadi, ularning potensiali manfiyligi yuqoriga tomon oshib boradi. Demak, eng kuchli manfiy potensialli elektrod ***Li*** metalidan yasalgan elektroddir.

Vodoroddan pastda musbat potensialli metallar turadi. Metallar potensialining musbatliligi pastga tomon orta boradi.

Kuchlanishlar qatori metallarning elektrokimyoviy va kimyoviy xossalarini bir-biriga bog'laydi. Kuchlanishlar qatorida vodoroddan pastda joylashgan metallar kimyoviy jihatdan passiv, ya'ni asl metallardir. Vodoroddan yuqorida joylashgan metallar esa aktiv va oson oksidlanadigan metallardir. Ularning har qaysisi o'zidan pastdagi metallni shu metall kislotasi va tuzidan siqib chiqaradi. Vodo-

roddan pastdagi metallar vodorodni kislotadan siqib chiqara olmaydi, yuqoridagi metallar esa siqib chiqara oladi Bu xil siqib chiqarish xususiyati kuchlanishlar qatorida yuqoriga tomon kuchayib boradi Ishqoriy metallar, masalan, *Na* va *K* suvni odatdagi haroratda shiddatli ravishda parchalaydi, temir esa faqat yuqori temperaturadagina parchalaydi.



9.8-rasm Kuchlanishlar qatori

Metallmaslarning *(anionlarni)* ham kuchlanishlar qatorini *(oksidlanish-qaytarilish potensiallari)* tuzish mumkin. Metallarning

kuchlanishlar qatori haqidagi barcha mulohazalarni metallmaslarning kuchlanishlar qatorlari haqida ham aytish mumkin. Lekin siqib chiqarish tartibi, aksincha, pastdagi moddalar o'zlaridan yuqorida turgan moddani, masalan, ftor xlorni uning birikmalaridan siqib chiqaradi.

Kuchlanishlar qatoridan ba'zi elementlarning o'rinlari konsentratsiya nisbatining o'zgarishi natijasida o'zgarishi mumkin. Masalan, kuchlanishlar qatorida (a_1=1 bo'lganda) temir kadmiydan yuqorida turadi.

Lekin $C_{Cd^{2+}}/C_{Fe^{2+}} \le \frac{1}{18}$ teng bo'lganda temir kadmiydan pastda turadi, ya'ni kadmiy temirni uning birikmasidan siqib chiqaradi.

Kuchlanishlar qatoriga, ba'zi hollarda, o'ta kuchlanish hodisasi ta'sir ko'rsatadi, bu haqda keyingi mavzularda bahs yuritiladi.

Oksidlanish-qaytarilish potensiallari oksidlovchi va qaytaruvchi moddalarning faqat elektrokimyoviy (galvanik elementlardagi) xossalarigina emas, balki har qaysi oksidlovchi va qaytaruvchining kimyoviy reaksiyadagi oksidlash va qaytarish qobiliyatini ham ko'rsatadi.

Galvanik elementlar va EYuKni aniqlash

Kimyoviy galvanik elementlar.

Ma'lumki, kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga aylanish hodisasi – **galvanik elementlarda yuz beradi**. Kimyoviy galvanik elementlarda elektr yurituvchi kuch (*elektr energiyasi*) kimyoviy reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi.

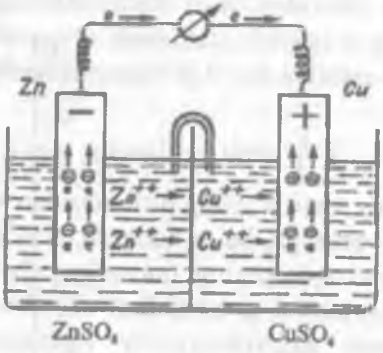
1836-yilda ingliz olimi Daniel (1840-yilda Yakobi) taklif qilgan element, ya'ni **Daniel–Yakobi elementi** galvanik elementlarda elektr toki hosil bo'lish sabablarini to'liq tushuntirib berdi.

O'z eritmasiga tushirilgan har qanday metall praktika **yarim o'tkazgich** yoki elektrod deyiladi. **Har qanday element esa kamida 2 ta elektroddan tashkil topgan bo'ladi.** (Har bir galvanik element o'zini tashkil etuvchi metall plastinkasi va eritmasi konsentratsiyasiga qarab o'zining ma'lum EYuKsiga ega bo'ladi). Daniel–Yakobi elementi misolida tok manbayining ishlash mexanizmini kuzatish qulay. *9.9-rasmda* ko'rsatilganidek, bu

element ikkita elektroddan tashkil topgan zanjir bo'lib, uning bir tomonida:

– rux sulfat eritmasi ($ZnSO_4$ C=1 *mol/l*)ga rux plastinkasi;

– ikkinchi qismda esa mis sulfat eritmasi ($CuSO_4$ C=1 *mol/l*)-ga tegishli mis plastinkasi tushirilgan bo'ladi.



9.9-rasm. **Daniel–Yakobi galvanik elementi**

Galvanik element ishlashi uchun metall plastinkalar sim orqali, eritmalar esa diffuzion potensialni yo'qotish uchun *tuz ko'prigi* orqali birlashtiriladi. Odatda, tuz ko'prigini tayyorlashda egilgan shisha naycha *agar-agar ivig'i* va *KCl* ning to'yingan eritmasi bilan to'ldiriladi.

Yuqorida qayd etib o'tilganidek, mis elektrod mis kuporosi eritmasiga tushirilganda, mis bilan mis kuporosi eritmasi chegarasida potensial hosil bo'ladi. Xuddi shuningdek, rux bilan rux kuporosi eritmasi chegarasida ham potensial hosil bo'ladi. Agar elektrodlar bir-biri bilan *tutashtirilmasa,* elektrodlarda muvozanat holatidagi potensiallar hosil bo'lishi bilan jarayon nihoyasiga yetadi.

Agar elektrodlar elektr oqimini o'tkazuvchi material *(masalan, mis sim)* bilan tutashtirilsa va bu simga elektrning mavjudligini bildiruvchi biror asbob *(masalan, galvanometr)* ulansa, bu asbob sim orqali elektr oqimi o'tayotganligini ko'rsatadi. Elektrodlarda hosil bo'lgan potensiallarning qiymati har xil bo'lganligidan, ular baravarlashishga intiladi.

Rux elektrodning potensiali mis elektrodning potensialiga nisbatan manfiyroq. Bu potensiallar baravarlashish uchun rux elektrod-

ning potensiali *musbatlashishi*, mis elektrodning potensiali *manfiylashishi* kerak, natijada elektronlar rux elektroddan mis elektrodga sim orqali o'ta boshlaydi. Shunday qilib, elektrodlar tutashtirilgan simda elektronlar tutamining oqimi, ya'ni ***elektr oqimi paydo bo'ladi.***

Mis va rux elektrodlaridan tashkil topgan Daniel–Yakobi galvanik elementi ishlagan vaqtda mis elektrodda qaytarilish, rux elektrodda esa oksidlanish jarayoni boradi, ya'ni rux *elektrokimyoviy eriydi*. Moddalarning erituvchiga *ion holida o'tib erishiga elektrokimyoviy erish* deyiladi. *Masalan*, $AgCl$ suvda $AgCl$ holida emas, balki Ag^+ va Cl^- ion holida eriydi. Elektrodda rux metali Zn holida emas, balki rux ioni Zn^{2+} ga o'tgan holda eriydi.

Har qanday galvanik elementning bir elektrodida oksidlanish, ikkinchi elektrodida qaytarilish jarayoni boradi. Qaytarilish jarayoni borgan elektrod musbat qutb (+), oksidlanish jarayoni borgan elektrod esa manfiy qutb (–) ishorasi bilan belgilanadi.

Agar galvanik element faqat elektr musbat (yoki elektr manfiy) elektrodlardan tuzilgan bo'lsa, elektr musbatligi kuchliroq elektrod musbat, elektr musbatligi kuchsizroq elektrod esa manfiy qutbli bo'ladi. Demak, kuchlanishlar qatorida yuqorida turgan metall manfiy va pastda turgan metall musbat qutbli bo'ladi. *Masalan*, Zn va Ni elektrodlardan tuzilgan galvanik elementda Ni musbat Zn manfiy qutbli bo'ladi.

Agar Daniel–Yakobi elementining musbat va manfiy elektrodlarida borayotgan kimyoviy jarayonlarning tenglamalari bir-biriga qo'shilsa, galvanik elementda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiya tenglamasi hosil bo'ladi:

rux elektrodida $Zn^0 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e \quad \Delta G_1^0 = -146\ kJ$;

mis elektrodida $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0 \quad \Delta G_2^0 = -66\ kJ$.

Demak, Daniel–Yakobi elementida elektr yurituvchi kuch quyidagi reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi va **elektr toki** – har ikkala oksidlanish-qaytarilish reaksiyalar energiyalarining yig'indisidan iborat.

$$Cu^{2+} + Zn^0 \leftrightarrow Cu^0 + Zn^{2+};$$

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = -212\ kJ.$$

Bunday reaksiyalar **elektrokimyoviy reaksiyalar** deyiladi.

Xuddi shu reaksiya probirkada ham ketadi. Lekin bunda hosil bo'lgan Q – energiya **issiqlik energiyasiga aylanib tashqariga tarqalib ketadi.** Sababli bunda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bir joyda ketadi va elektronlar qaytaruvchidan oksidlovchiga bevosita o'tadi. Shuning uchun bu elementlarning holati tartibsiz bo'lib, reaksiya natijasida ajralib chiqqan energiya issiqlik energiyasiga aylanadi, bunday oddiy reaksiyalar **kimyoviy reaksiyalar** deyiladi.

Galvanik elementlarda oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining sodir bo'lishining o'ziga xos xususiyati – elektron qaytaruvchi (*Zn*) dan oksidlovchi (*Cu*) ga *tashqi zanjir orqali o'tib*, ish (*W*) bajaradi. Zanjirdagi tok yo'nalishining termodinamikaning II qonuniga muvofiq Gibbs energiyasi ΔG^0 orqali bashorat qilish mumkin. Masalan, Daniel–Yakobi elementi uchun

$$\Delta G^0 = -212\ kJ$$

ga teng. Bu 1 *mol Zn* erigandagi bajarilgan elektr ishi. U manfiy qiymatga ega, chunki misning qaytarilishi o'z-o'zidan sodir bo'lyapti.

Shunday qilib, hamma oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ma'lum sharoitda o'tkazilganda *(galvanik elementda)* elektr oqimi hosil bo'ladi.

Agar ushbu galvanik elementga ***tashqaridan tok berilsa*** (EYuK=1,1 *V* dan ko'proq), qaytar reaksiya sodir bo'ladi:

$$Cu^0 + Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + Zn^0 \quad \Delta G^0 = 212\ kJ.$$

Gibbs energiyasi bu jarayonda (+) qiymatga ega. Chunki ish tashqaridan energiya berish hisobiga bajarilmoqda.

Bunday elementlar **qaytar galvanik elementlar** deyiladi.

Doimiy tok manbayi sifatida akkumulyatorlardan foydalanishdan ilgari, tok manbayi sifatida batareykalardan foydalanilgan. Kimyoviy reaksiya tugashi bilan batareykalarni ishlatish muddati ham tugagan. Ularni qayta tiklash mumkin bo'lmagan. Bunday galvanik elementlar **(Volta) – birinchi tip galvanik elementlar** deb atalgan.

Demak, **Volta** elementi **qaytmas elementlarga** misol bo'ladi.

$$\begin{array}{l|ll} Zn \rightarrow Zn^{2+} & +2e^- & Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \\ 2H^+ + 2e^- \rightarrow & 2H & 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \end{array}$$

Ya'ni bunday elektrodlarda *qaytmas reaksiyalar sodir bo'ladi*

Akkumulyatorlarni – ya'ni **ikkinchi tip galvanik elementlarni** qayta tiklash mumkin. *Daniel–Yakobi elementi akkumulyatorlar turkumiga mansubdir.*

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini ikki usul bilan:

1) elementda borayotgan kimyoviy reaksiyaga (IX.8) tenglamani tatbiq etish;

2) elektrodlarning potensiallari asosida (IX.9) tenglamadan foydalanish yo'li bilan hisoblash mumkin.

Birinchi usul:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu} \cdot a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}$$

bunda: a_{Cu}/a_{Zn} o'zgarmas kattalik bo'lganligidan bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

Agar $a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1$ yoki $a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1$ bo'lsa, $\ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 0$ bo'ladi. Bundan $E = \frac{RT}{zF} \ln K_a = E_0$ kelib chiqadi.

E_0 – eritmalarda ionlarning aktivligi o'zaro yoki har qaysi ionning aktivligi birga teng bo'lganda vujudga keladigan elektr yurituvchi kuch bo'lib, *normal (standart) elektr yurituvchi kuch* deb ataladi. Demak,

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \qquad \text{(IX.19)}$$

Manfiy qutbda metall ion hamda eritmaga o'tishi natijasida eritmada ionlar muvozanati buziladi. Yuqorida bayon etilgan Daniel–Yakobi elementining manfiy qutbi Zn elektrod atrofida kationlarning konsentratsiyasi anionlar konsentratsiyasidan katta bo'ladi $C_{Cu^{2+}} > C_{SO^{2-}}$, musbat qutbda, aksincha, $C_{Cu^{2+}} < C_{SO_4^{2-}}$ bo'ladi. Muvozanat tiklanishi uchun, ya'ni kation va anionlarning konsentratsiyasi baravarlashishi uchun manfiy qutbdagi ortiqcha kation (Zn^{2+}) musbat qutb tomon, musbat qutbdagi ortiqcha anion (SO_4^{2-}) manfiy qutb tomon harakat qiladi. Bu ionlarning harakatchanligi har xil bo'lganligidan, bu harakatda (diffuziyada) olib o'tgan elektr zaryadlarining

qiymati ham turlicha bo'ladi. Natijada ikki elektrod chegarasida ($ZnSO_4$, $CuSO_4$) elektr qo'sh qavat va demak, diffuzion potensial vujudga keladi.

Ikkinchi usul. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi elektroddagi potensiallar ayirmasiga teng:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} \pm \varphi_D \qquad \text{(IX.20)}$$

bu yerda: φ_{Cu} va φ_{Zn} elektrodlarning potensiallari, φ_D – diffuzion potensial.

Agar diffuzion potensial yo'qotilgan bo'lsa: $E=\varphi_{Cu}-\varphi_{Zn}$ bo'ladi. (IX.10) tenglamadan φ_{Cu} va φ_{Zn} *ning qiymatlari yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:*

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = \left(\varphi_{0,Cu} + \frac{RT}{zF}\ln a_{Cu^{2+}}\right) - \left(\varphi_{0,Zn} + \frac{RT}{zF}\ln a_{Zn^{2+}}\right) =$$

$$= (\varphi_{0,Cu} - \varphi_{0,Zn}) + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}};$$

$$E_0 = \varphi_{0,Cu} - \varphi_{0,Zn}$$

ishoralansa,

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

kelib chiqadi. Bu yerda: $\varphi_{0,Cu}$ va $\varphi_{0,Zn}$ mis va rux elektrodlarning normal potensiallari (z=2 teng). Umuman, har qanday galvanik element uchun:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2} \qquad \text{(IX.21)}$$

bo'ladi. Bunda: a_1, a_2 – musbat va manfiy qutbdagi eritmalarning aktivligi (kons).

Galvanik elementlar (*elektrokimyoviy zanjir*), masalan, Daniel–Yakobi elementi quyidagicha yoziladi:

$$(-)Zn\,|\,\underset{a_2}{ZnSO_4},\quad KCl,\quad \underset{a_1}{CuSO_4}/Cu(+)$$

bu yerda, a_1 va a_2 – eritmalarning normal konsentratsiyasi; tuz ko'prigidagi KCl har xil konsentratsiyada bo'lishi mumkin. Odatda, KCl ning konsentratsiyasi **1*n*** yoki **0,1*n*** bo'ladi. Eritmalar orasidagi vergul (,) ishorasi eritmalarning galvanik elementda bir-biriga tegib turganligini ko'rsatadi.

Elektrokimyoviy zanjirning elektr yurituvchi kuchi musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin. Agar elektron eritmaga chap tomonda

yozilgan elektroddan o'tib, o'ng tomonda yozilgan elektrod tomon harakat qilsa, tashqi zanjirda elektron ham shu tomon harakat qiladi va EYuK musbat hisoblanadi. Yuqorida yozilgan galvanik elementning EYuKsi, ya'ni $E=\pm 1{,}087$ ***voltga*** teng. Agarda elektron harakati aksincha bo'lsa EYuK manfiy hisoblanadi. Masalan

$$Cu(Cu^{+})|CuSO_4,\ KCl,\ ZnSO_4|(Zn^{+})Cu$$

elementning EYuK E q – 1,087 *volt*.

So'ngra, elektrodlarni birlashtirgan simni (*masalan, misni*) tushirib yozamiz:

$$Zn^{+}|ZnSO_4,\ KCl,\ CuSO_4|Cu^{+}.$$

Konsentratsion galvanik elementlar. Konsentratsion galvanik elementlarning qutblarida bir-biriga qarama-qarshi kimyoviy reaksiya boradi. Shuning uchun element ishlaganda borayotgan umumiy reaksiyani bilish uchun elektrodlarda borayotgan reaksiyalar qo'shilganda hech qanday reaksiya bormayotgandek ko'rinadi. Bu xildagi galvanik elementlarda elektr yurituvchi kuch diffuziyalanish hisobiga hosil bo'lib, elektrodlar har xil konsentratsiyali bir xil elektrolit eritmalariga tushirilgan bo'ladi.

Konsentratsion galvanik elementlar ikki xil bo'ladi:

1) *ion tashib ishlovchi elementlarda* turli konsentratsiyali bir xil elektrolit eritmalariga elektrodlar tushirilgan bo'ladi va bu eritmalar bir-biri bilan bevosita tegib turadi, demak, *diffuzion potensial ham hosil bo'ladi*.

2) *ion tashimasdan ishlovchi elementlarda* turli konsentratsion elektrolit eritmalar bir-biri bilan bevosita tegib turmaydi, demak, diffuzion potensial vujudga kelmaydi.

Ion tashib ishlovchi konsentratsion elementlar bir xil moddaning turli konsentratsiyalardagi eritmalariga tushirilgan bir xil metall (modda) elektrodlardan iboratdir. *Masalan:*

$$\underset{C_2}{-Ag}|\underset{C_1}{AgNO_3},\underset{C_1}{AgNO_3}|\underset{C_2}{Ag+};\quad \underset{C_2}{Pt(H_2)}|\underset{C_1}{HCl},\underset{C_2}{HCl}|\underset{C_1}{(H_2)Pt},\qquad c_1 \geq c_2$$

Eritmalarning konsentratsiyasi har xil bo'lganligidan, termodinamikaning II qonuniga muvofiq, konsentratsiyalar o'z-o'zidan baravarlashadi. Ma'lumki, o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar natijasida sistema foydali ish bajaradi. Demak, bu xil elementlarda elektr yurituvchi kuch elektrolitlar konsentratsiyasining o'z-o'zidan baravarla-

shishi hisobiga hosil bo'ladi. Bu jarayonni quyidagi element misolida ko'rib chiqaylik:

$$Ag^{-}|AgNO_3, AgNO_3|Ag^{+}$$
$$C_1 \quad C_2$$

Elektrodlarning ikkalasi ham elektr musbat bo'lganligidan ular musbat zaryadlanadi. Lekin (IX.10) tenglamaga muvofiq bu elektrodlarda vujudga kelgan potensiallarning qiymati har xil bo'ladi. Konsentratsiyasi C_1 bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodda hosil bo'lgan potensial, konsentratsiyasi C_2 bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodda hosil bo'lgan potensialga qaraganda musbatroq, ya'ni kattaroq qiymatga ega bo'ladi. Bu elektrodlar sim orqali tutashtirilsa, potensiallar tenglashishga intilib, elektronlar musbat zaryadi kichik elektroddan musbatliligi kattaroq elektrodga o'ta boshlaydi. Shunday qilib, elektr oqimi hosil bo'ladi.

Elektronlarmng o'tishi natijasida ikkala elektrodning elektr qo'sh qavatida muvozanat buziladi. Konsentratsiyasi C bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodda muvozanatni tiklash uchun Ag ioni eritmadan elektrodga o'ta boshlaydi va bu elektrodga kelayotgan elektronlar bilan neytrallanadi. Demak, bu elektrodda quyidagi reaksiya boradi, ya'ni kumush cho'kadi

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag.$$

Konsentratsiyasi C_2 bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodda esa bu elektroddan ketayotgan elektronlarning o'rnini qoplash uchun kumush atomlari elektrodda yangidan yangi elektronlar qoldirib, ion holida eritmaga o'tadi. Demak, bu elektrodda quyidagicha reaksiya boradi:

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}.$$

Shunday qilib, kumush eriydi, katta konsentratsiyali eritmaga tushirilgan elektrodda qaytarilish jarayoni boradi va bu elektrod musbat qutbli bo'ladi, kam konsentratsiyali elektrodda esa oksidlanish reaksiyasi boradi, demak, bu elektrod manfiy qutbli bo'ladi.

Eritmadan bir Faradey elektr miqdori o'tganda, manfiy qutbda elektroddan 1 *kg-ekvivalent (1 gramm-ekvivalent)* kumush ioni eritmaga o'tadi. Ayni vaqtda musbat qutbda *1 kg-ekv (1 g-ekv)* kumush ion zaryadini yo'qotib eritmadan elektrodga 1 *mol* kumush o'tadi. Shunday qilib, manfiy qutbdagi eritmada Ag^{+} ioni konsentratsiyasi

ortadi, musbat qutbda esa aksincha, kamayadi. Agar n_k va n_n kumush hamda nitrat ionlarining tashish soni bo'lsa, elektr oqimi eritmalar chegarasidan o'tganda n_k *mol* kumush ion o'ngdan chapga, n – *mol* nitrat ion esa chapdan o'ngga o'tadi.

Elektrodlardagi bu jarayonlar eritmalar konsentratsiyasi tenglashguncha davom etadi. Eritmalarning konsentratsiyasi tenglashgach, jarayon to'xtaydi, ya'ni elementda elektr yurituvchi kuch hosil bo'lmaydi.

Birinchi xil konsentratsion elementlarning elektr yurituvchi kuchini quyidagicha hisoblab topish mumkin:

$$E = \varphi_{C_1} - \varphi_{C_2}$$

bu yerda: φ_{C_1} va φ_{C_2} elektrodlarda hosil bo'lgan potensiallar. Bu potensiallarning qiymatlarini (IX.10) tenglamadan topib, yuqoridagi tenglamaga qo'ysak, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

bu yerda: a_1 va a_2 ionlarning eritmalardagi o'rtacha aktivligi.

Agar $a_1=a_2$ bo'lsa, $\ln \frac{a_1}{a_2} = 0$ bo'ladi. Demak, bu vaqtda $E=E_0$. Lekin $a_1=a_2$ bo'lganda ham $E=0$ bo'ladi. Shunday qilib, ion tashib ishlovchi elementlarning elektr yurituvchi kuchi

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad \text{(IX.22)}$$

bo'ladi.

Ion tashimasidan ishlovchi konsentratsion elementlarni quyidagi galvanik element misolida tushuntirib o'tamiz:

$$Pt\ (H_2)|HCl,\ AgCl_{(Q)}\ |Ag$$

bu yerda: Q – qattiq holat (cho'kma).

Bu elementda – bir qutb vodoroddan, ikkinchi qutb esa $AgCl$ ning to'yingan eritmasiga tushirilgan kumushdan iborat. Agar bu elektrodlar sim bilan tutashtirilsa, ularda quyidagi jarayon boradi:

kumush elektrodda: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

yoki $AgCl_{(Q)} \rightarrow Ag^+ + Cl^- + e^- \rightarrow Ag^+ - Cl^-$

vodorod elektrodda $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e$.

Elektrodlarda boradigan bu reaksiyalarning tenglamalari qo'shilsa, elementda boradigan umumiy reaksiya tenglamasi kelib chiqadi.

$Ag^- + 1/2\ H_2 \rightarrow Ag + H^+$ yoki

$AgCl + 1/2\ H_2 \rightarrow Ag + H^+ + Cl^- \rightarrow Ag + HCl$

H^+ va Cl^- ionlar birlashib, HCl hosil qiladi

Agar ikkita bunday element bir-biri bilan qarama-qarshi tutashtirilsa, quyidagi galvanik element hosil bo'ladi:

$$\underbrace{Ag|AgCl \cdot HCl(C_1)||H_2(Pt)} - \underbrace{Pt(H_2)||HCl(C_2).\ AgCl|Ag}$$

1-element $\quad c_1 \geq c_2 \quad$ 2-element

Bu elementlarning elektr yurituvchi kuchi E_1 va E_2 birlashgan elementning elektr yurituvchi kuchi $E=E_1+E_2$ bo'ladi. Bu ikki elementda qarama-qarshi reaksiya boradi

chap tomondagi elementda	*o'ng tomondagi elementda*
Ag – elektrodda	H_2 – elektrodda
$Ag \rightarrow Ag + e^-$	$M^+ + e^- \rightarrow 0,5H_2$
H_2 – elektrodda	Ag – elektrodda
$0,5H_2 \rightarrow H^+ + e^-$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

Umuman bu elementda boradigan reaksiyalarning yig'indisi quyidagichadir:

chap tomondagi elementda	*o'ng tomondagi elementda*
$Ag + H^{2+} + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 +$	$AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^- + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow$
$+Ag^+ + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + AgCl\downarrow$	$\rightarrow H_2^+ + Ag^+ + Cl^- \rightarrow Ag + HCl$

Galvanik elementlar eritmasida $AgCl$ cho'kmasi va HCl eritmasidan iborat bo'lib, eritmada $AgCl$ eruvchanlik ko'paytmasi chegarasida eritma Ag^+ va Cl^- ioni holida bo'ladi. Galvanik elementlar qutblari birlashtirilganda, chap tomondagi elementda elektroddan eritmaga Ag^+ o'tishi, Ag^+ va Cl^- ionlari konsentratsiyasi ortishi natijasida esa bu ko'paytma $AgCl$ ning eruvchanlik ko'paytmasidan oshadi va $AgCl$ cho'kmaga tusha boshlaydi. O'ng tomondagi galvanik elementda bu jarayonning aksi boradi

Demak, sistemadan 1 Faradey elektr miqdori o'tganda, o'ng tomonda 1 *g-ekv* $AgCl$ cho'kmasi Ag^+ va Cl^- holida eritmaga o'tadi. $AgCl$ ni Cl^- ioni va HCl ni H^+ hisobiga 1 *g-ekv* HCl hosil bo'ladi. Chap tomondagi elementda bu jarayonning aksi boradi: HCl hisobiga $AgCl$ cho'kmasi hosil bo'ladi. Natijada chap tomondagi HCl eritmasi suyuladi, o'ng tomondagi HCl eritmasi konsentrlanadi.

Shunday qilib, *HCl* eritmalarining konsentratsiyasi baravarlasha boradi. Lekin bu baravarlashish jarayoni *HCl* ning o'ng tomondagi elektrod uchastkasidan chap tomondagi elektrod uchastkasiga ion tashib o'tishi natijasida borayotgandek ko'rinsa ham aslida bu holat elektrodlardagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining natijasidir. Bunday elektr yurituvchi kuchning ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$E = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad \text{(IX.23)}$$

bu yerda: a_1, a_2 lar *HCl* ning o'rtacha aktivligi.

Yuqorida bayon etilgan element ion tashimasdan ishlovchi konsentratsion galvanik element deb ataladi, chunki bunday elementning elektr yurituvchi kuchi eritmalarning (yuqoridagi misolda *HCl* eritmalarining) konsentratsiyalari nisbatiga proporsional bo'lib, elektrolit bir elektrod qismidan ikkinchi elektrod qismiga bevosita o'tmaydi.

Umuman, ikkinchi xil konsentratsion galvanik elementlar bir elektrodli kationga va ikkinchisi anionga nisbatan qaytar elementlar qarama-qarshi tutashtirilganda hosil bo'ladi.

Amalgamali element konsentratsion galvanik elementning bir xili bo'lib, qanday bo'lmasin bir metallning ikki xil konsentratsiyali amalgama eritmasi bitta elektrolit eritmasiga tushirilgan bo'ladi:

$$(-)Hg,\ \underset{c_2}{Cd^{+}}|CdSO_4|\underset{c_1}{Cd^{+}},\ Hg(+)$$

$c_2 > c_1$. Bunda manfiy c_2 qutbda ($Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$) oksidlanish, musbat qutbda ($Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$) qaytarilish jarayoni boradi. Natijada musbat qutbda amalgama konsentratsiyasi ortadi, manfiy qutbda esa, aksincha, kamayadi. Shunday qilib, amalgama konsentratsiyalari tenglashib buning hisobiga EYuK vujudga keladi. Demak, bunday elementning EYuK

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad \text{(IX.24)}$$

ga teng bo'ladi.

Elektrodlarda amalgama konsentratsiyalarining tenglashishi $Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^-$ jarayonida sodir bo'ladi.

Qaytar galvanik elementlar

Galvanik elementlar va elektrodlar termodinamik *qaytar va qaytmas* bo'lishi mumkin. Faqat qaytar elektrod va elementlargagina Vant-Goffning izoterma tenglamasini, Gibbs–Gelmgols tenglamasini va termodinamikaning ikkinchi bosh qonunidan kelib chiqadigan boshqa tenglamalarni tatbiq etish mumkin. Bularga asoslanib chiqarilgan Nernst tenglamasi hamda boshqa tenglamalar faqat qaytar elektrod va elementlargagina xosdir.

Misol uchun Daniel–Yakobi galvanik elementini korib chiqamiz. Galvanik element tashqi elektr manbayi (*A*)ga qarama-qarshi yo'nalishda bir xil qutblari bilan, ya'ni *A* manbayining manfiy qutbi rux elektrod bilan, musbat qutbi mis elektrod bilan tutashtirilgan bo'lsin. Daniel–Yakobi elementining elektr yurituvchi kuchi (E_D) bilan tashqi manbaning elektr yurituvchi kuchi esa (E_A) bilan belgilansin. Agarda $E_D=E_A$ bo'lsa, galvanik element ishlamaydi, ya'ni muvozanatda turadi. Agar $E_D>E_A$ bo'lsa, galvanik element to'g'ri yo'nalishda ishlaydi, ya'ni manfiy elektrodda – rux elektrokimyoviy tarzda eriydi, Cu^{2+} ionlar eritmadan musbat elektrod – misga o'tadi. Oddiyroq aytganda, rux eriydi, mis esa ajralib chiqadi. Agar $E_D<E_A$ bo'lsa, galvanik element teskari yo'nalishda ishlaydi, ya'ni mis eriydi, rux esa ajralib chiqadi.

Shunday qilib, Daniel–Yakobi galvanik elementi ikki qarama-qarshi tomonga ishlashi mumkin, lekin buning o'zi jarayonning termodinamik qaytar bo'lishi uchun yetarli emas. Jarayon qaytar bo'lishi uchun u, *birinchidan*, hamma bosqichida muvozanat holatidan cheksiz kichik farq qilishi va kichik tezlik bilan borishi kerak. Bunga E_D va E_A orasidagi farqni cheksiz kichik qilish yo'li bilan erishish mumkin. *Ikkinchidan*, jarayon elementning hamma bo'g'imida qaytar bo'lishi, ya'ni elektrodlar qaytar ishlay oladigan bo'lishi kerak. Daniel–Yakobi galvanik elementida elektrodlar qaytar ishlashi mumkin. Shunday qilib, ma'lum sharoitlarda Daniel–Yakobi elementi qaytar ishlay oladi. Bunday elementlar qaytar galvanik elementlar deyiladi.

Qaytmas galvanik elementlarga ***Volta elementi*** *misol bo'la oladi:*

$$Zn|H_2SO_4|Cu.$$

Ushbu element ishlaganida quyidagireaksiyalar boradi

Rux elektrodda Mis elektrodda

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2.$$

Bu elementning qutblari bir-biri bilan tutashtirilganda, mis qutbida vodorod ajralib chiqadi. Agar bu element tashqi elektr manbayi bilan tutashtirilsa, u teskari yo'nalishda ishlamaydi.

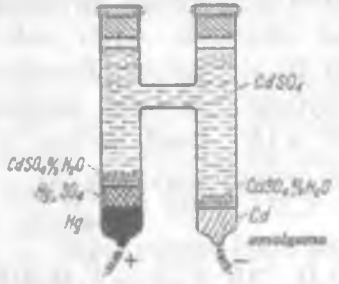
Rux elektrodda $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ reaksiyasi boradi va bu elektrodda vodorod ajralib chiqishi kuzatiladi.

Mis elektrodda esa bunday sharoitda $Cu \rightarrow Cu2^+ + 2e^-$ reaksiyasi boradi va natijada mis elektrokimyoviy jarayon tufayli eriy boshlaydi.

Normal elementlar. Normal elementlar ham standart elektrodlarga nisbatan qo'yilgan talablarga javob berishi kerak. Bu talablarga Vestonning normal elementi to'la javob beradi *(9.10-rasm)*.

Bu elementda musbat qutb simob va Hg_2SO_4 pastasidan iborat bo'lib, $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ ning to'yingan eritmasiga tushiriladi (yaxshi kontakt bo'lishi uchun pasta tagiga simob qo'yiladi). Manfiy elektrod kadmiy amalgamasi bo'lib, u kadmiy sulfat $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ ning to'yingan eritmasiga tushiriladi. Bu element ishlaganda quyidagi reaksiya boradi:

$$Cd + Hg_2SO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O = CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O + 2Hg$$



9.10-rasm. **Normal Veston elementi**

Demak, musbat qutb ikkinchi tur elektrod bo'lib, SO_4^{2-} anionga nisbatan qaytardir. Elementning 298 °K (25 °C) dagi elektr yurituvchi kuchi E=1,01807 voltdir. Bu element elektr yurituvchi kuchning

haroratga qarab o'zgarishi aniq tekshirilgan bo'lib, u quyidagi tenglama bilan ifodalanadi E=1,01830[1–4,06–10^{-5}(t–20)]

Bu tenglamadan foydalanib, Veston elementining xohlagan haroratdagi elektr yurituvchi kuchini hisoblab topish mumkin.

Potensiometriya usuli

Galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchini o'lchash bilan turli fizik-kimyoviy konstantalarni, jumladan, *eritmaning pH ini, tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasini, ion va eritmalarning aktivligini (konsentratsiyasini), reaksiyaning issiqlik effekti, ionlarning valentligini, kompleks birikma hosil bo'lishini, ionlarning solvatlanish izobarik potensialini, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining izobar potensialini* va boshalarni yetarli darajada aniqlik bilan o'lchash mumkin.

Vodorod ionlarining konsentratsiyasi (pH)ni o'lchash. Eritmalarning pH ini o'lchash uchun ko'pincha, xingidron elektroddan foydalaniladi. Xingidron to'q qo'ng'ir rangli kukun bo'lib, xinon $C_6H_4O_2$ bilan gidroxinon $C_6H_4(OH)_2$ ning ekvimolekulyar kompleks birikmasi $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ (XG) hisoblanadi. U eriganida teng miqdorda xinon va gidroxinonga parchalanadi:

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$$

xinon gidroxinon

Xingidron elektrod quyidagicha tayyorlanadi Xingidronning to'yingan eritmasiga *(xingidron suvda juda oz eriydi)* platina plastinkasi tushiriladi. Bu elektrod oksidlovchi-qaytaruvchi elektrod bo'lib, potensiali quyidagi jarayonlar natijasida vujudga keladi. $C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O^{2-} + 2H^+$ hosil bo'lgan xinon ioni $C_6H_4O_2^{2-}$ zaryadini berib, xinon molekulasiga aylanadi:

$$C_6H_4O_2^{2-} - 2e^- \rightleftarrows C_6H_4O_2.$$

Umumiy holda quyudagi jarayon ketadi:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$$

Shu oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining energiyasi hisobiga *potensial hosil bo'ladi.* Demak, xingidron elektrodining potensiali quyidagichadir:

$$\varphi_{xg} = \varphi_{0,xg} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4O_2^{2-}]}.$$

Xingidron suvda oz eriganligidan, aktivlik o'rniga konsentratsiyani olish mumkin. Gidroxinonning ionlarga parchalanish reaksiyasidan $C_6H_4O_2^{2-}$ ning qiymatini topib, yuqoridagi tenglamaga qo'yamiz, bunda:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows 2H^+ + C_6H_4O_2^{2-};\quad K_D = \frac{[H^+]^2[C_6H_4O_2^{2-}]}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

bo'ladi va bu tenglamadan:

$$[C_6H_4O_2^{2-}] = K_D\frac{[C_6H_4(OH)_2]}{[H^+]^2}$$

$[C_6H_4O_2^{2-}]$ ning bu qiymatlarini yuqoridagi tenglamaga qo'ysak:

$$\varphi_{XG} = \varphi_{0.XG} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

K_D – o'zgarmas kattalik, xingidronning to'yingan eritmasida $\frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4(OH)_2]} = 1$ va oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida $z=2$ bo'lgani uchun:

$$\varphi_{XG} = \varphi_{0.XG} + \frac{RT}{zF}\ln[H^+] \qquad \text{(IX.25)}$$

bo'ladi, bu yerda: $\varphi_{0.XG}$ – xingidron elektrodning normal potensiali, ya'ni eritmadagi $[H^+]=1$ bo'lganda vujudga kelgan potensial. Demak, xingidron elektrod potensialining qiymati faqat H^+ ionining aktivligiga (*konsentratsiyasiga*) bog'liq. Bu esa xingidron elektrod vositasida vodorod ionlari konsentratsiyasini, ya'ni pH ini o'lchash imkonini beradi.

Berilgan eritma pH ini quyidagicha o'lchash mumkin, pH ini o'lchanishi kerak bo'lgan eritmaga cho'kma hosil bo'lguncha gidroxinon qo'shiladi va platina tayoqcha tushiriladi. Bu elektrod kalomel elektrod bilan tutashtirilib, galvanik element tuziladi, ya'ni quyidagi zanjir hosil qilinadi:

$$\underset{\text{kalomel elektrod}}{Hg|Hg_2Cl_2,\ KCl} \;|\; \underset{\text{tuz ko'prik}}{KCl} \;|\; \underset{\text{xingidron elektrod}}{H^+|XG^+(Pt)}$$

Xingidron elektrod doimo *musbat* bo'ladi. Elementning elektr yurituvchi kuchi (E) o'lchanadi, so'ngra quyidagi tenglamadan foydalanib, eritmaning pH ini hisoblab chiqish mumkin:

$$E = \varphi_{XG} - \varphi_K = \varphi_{0.XG} + \frac{RT}{F}\ln[H^+] - \varphi_K.$$

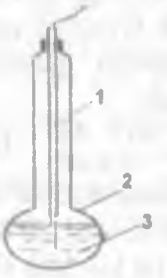
$\varphi_{0,VG}$ va φ_K qiymatlari jadvaldan olinadi. (25 °C)da $\frac{2,303RT}{F} = 0,059$ bo'ladi. Bunda 2,303 ln dan lg ga o'tish koeffitsiyenti.

$$pH = -\lg[H^+] = \frac{\varphi_{s.m} - \varphi_K - E}{2,303\frac{RT}{F}} = \frac{\varphi_{s.m} - \varphi_K - E}{0,059}$$

$\varphi^0_{x.g} = 0,6994\ V$ normal xingidron elektrodining potensiali. Xingidron elektrodini ishlatish qulay. Uning potensiali bir zumda hosil bo'ladi. Biroq kislotalik muhitdagina yaxshi natija beradi. **pH<8** bo'lgan sharoitda va kuchli oksidlovchi yoki qaytaruvchilar ishtirokida qo'llab bo'lmaydi. Hozir shisha elektrod amalda ko'p ishlatiladi.

Shisha elektrod. So'nggi vaqtlarda standart elektrod sifatida, oson tayyorlanadigan va ishlatish uchun qulay bo'lgan, shuningdek, o'z potensialini uzoq vaqt o'zgartirmaydigan shisha elektrod qo'llaniladi. Bu elektrod ham vodorod ioniga (H^+) nisbatan qaytardir, u standart vodorod elektrodning bir xilidir.

Shisha elektrodining qo'llanilishi uning tarkibidagi K^+, Na^+, Li^+ kationlarini eritmadagi vodorod ionlari bilan almashinishiga asoslangan. Shishaning mustahkam asosini tashkil etuvchi ionlar eritmadagi ionlar bilan almashinmaydi. U universal elektrod bo'lib, *uning yordamida ishqoriy muhitda ham pH aniqlash mumkin.* Shisha elektrodida metall plastinka o'rnida yupqa shar shaklidagi shisha membrana qo'llaniladi. Shisha yuqori elektr qarshilikka ega bo'lib, tok o'tkazadi. Shisha elektrodining ishlash mexanizmini tushuntirish uchun **Nikolskiy** ion *almashtirish nazariyasini taklif etdi.*



9.11-rasm. **Shisha elektrod:** 1 – ichki elektrod; 2 – shisha membrana (sharcha); 3 – eritma ***Ag/AgCl/HCl*(0,1 *n*)/shisha/*H***$^+$

Shisha elektrodining asosiy qismi maxsus shishadan yasalgan yupqa devorli shisha sharchadir. Uning ichiga 0,1 *n* xlorid kislota eritmasi yoki *bufer eritma* solinadi va unga kichik o'lchamdagi xlor-kumush elektrodi tushiriladi *(ichki elektrod)*. Bu ichki elektrod tok qaytaruvchi bo'lib xizmat qiladi. U *elektronlarni eritma ichiga o'tkazadi* va undan qayta o'tkazadi. Ichki elektrod potensiali ma'lum bo'ladi.

Elektrod eritmaga tushirilganda shisha sharchaning sathiga eritmadan vodorod ionlari kira boshlaydi. Bu vaqtda shisha tarkibidagi ishqoriy metall ionlari, masalan Na^+ siqib chiqariladi. Bunday almashinish qobiliyati shishaning kimyoviy qobiliyatiga bog'liq. Shunday shisha tanlanganki, uning sathidagi barcha ishqoriy metallar ioni qarib butkul vodorod ionlariga almashinadi *(hatto eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi nihoyatda kam bo'lganda ham)*. H^+ va Na^+ ionlarining shisha va eritmadagi energetik holatlari har xil bo'lganligi uchun H^+ ionlari shisha va eritma orasida shunday joylashadiki, ularning sathi qarama-qarshi zaryadga ega bo'ladi. Natijada shisha va eritma orasida *qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi va potensiallar farqi yuzaga keladi*. Uning qiymati eritmadagi vodorod ionlarining aktivligiga bog'liq bo'ladi.

$$\varphi_{shisha} = \varphi^0_{shisha} + 0,0591 \lg a_{H^+}; \quad \varphi_{shisha} = \varphi^0_{shisha} - 0,0591 pH \qquad (IX.26)$$

Demak, shisha elektrodi vodorod elektrodi kabi ishlaydi. Chunki uning *potensiali vodorod ionlarining aktivligiga bog'liq*.

Shisha pH elektrod bo'lib ishlashi uchun u ***gidratlanishi lozim***. *Gidratlash* – elektrodni bir necha soat suvda, so'ngra 0,1 *m HCl* eritmasida saqlash bilan amalga oshiriladi. Gidratatsiyada 1 sm^3 shishaga taxminan 50 *mg* suv adsorbsiyalanadi. Gidratlangan shishani *HCl* da saqlansa, uning sathidagi bir xil zaryadli ionlar vodorod ioniga almashinadi. Shisha sathida doimiy zaryad hosil bo'ladi. Shisha elektrodi vodorod ionini saqlovchi tekshiriluvchi eritmaga tushirilsa, tezda (1–2 m) muvozanatdagi potensiallar farqi vujudga keladi. Bu shisha sathidagi va eritmadagi vodorod ionlari orasida muvozanat hosil bo'lganidan dalolat beradi.

Shisha elektrodining boshqa pH indiqator elektrodlardan afzalligi:

– shisha elektrod potensiali boshqa oksidlovchi va qaytaruvchilar borligiga bog'liq emas;

– o'lchashda eritmaga boshqa yod moddalar qo'shilmaydi;

– elektrodni pH ning keng oraliq qiymatida (1–13) qo'llash mumkin;

– u kimyoiy ta'sirga, jumladan zaharlovchi iflosliklarga ham chidamli

Shisha elektrodining kamchiliklari:

– ichki qarshiligi katta, shuning uchun shisha elektrodli zanjir EYuKini o'lchash uchun elektron voltmetrlar talab qilinadi;

– ishlatishdan oldin shisha elektrod 2–3 kun 0,1 *n* xlorid kislotasi eritmasiga solib qo'yiladi va bufer eritmalarga nisbatan ***«kalibrovka»*** qilinadi. Buning uchun u barqaror pH ga ega bo'lgan bufer eritmaga tushiriladi va kalit orqali taqqoslash elektrodiga ulanadi

– kuchli ishqoriy muhitda ishlamaydi.

Hozir, pH ni o'lchash uchun kalibrlangan shisha elektrodli har xil markali pH o'lchovchi asboblar mavjud

Aktivlik koeffitsiyentini o'lchash. Ko'rib o'tganimizdek, kimyoviy galvanik elementlarning EYuKi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

va konsentratsion galvanik elementlarning EYuKi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

formulalar bilan fodalanadi, bunda: a_1, a_2 lar $a_\pm$ dir.

Demak, E ni o'lchash bilan $a_\pm$ ni aniqlash mumkin. Kimyoviy galvanik elementlarning EYuK ifodasida E_0 – standart EYuK ifodasi bor. Demak, E ni bilish uchun o'z navbatida E ni bilish kerak, lekin E_0 эса $a_\pm=1$ bo'lgandagi EYuK, ya'ni E_0 ni bilish uchun $a_\pm$ ni bilish kerak. Shunga ko'ra, eritmalarning o'rtacha termodinamik aktivligi $a_\pm$ konsentratsion galvanik elementlarning EYuKini o'lchash orqali aniqlanadi. Ma'lumki, konsentratsion elementlarning EYuK ifodasida E_0 yo'q. Bu maqsad uchun diffuzion potensial vujudga kelmaydigan va demak, E ni aniq o'lchash mumkin bo'lgan *ion tashmasdan ishlaydigan konsentratsion galvanik elementdan* foydalaniladi.

Termodinamik aktivligi aniqlanishi kerak bo'lgan elektrolit eritmalardan konsentratsion galvanik element tuziladi. Bunday konsentratsion galvanik elementning EYuKi:

$$E = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

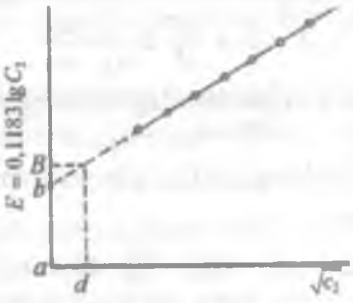
Agar z=1 deb faraz qilinsa, 298 °K (25 °C)da $\frac{2,2,3RT}{zF} = 0,1183$ va $a_\pm = \gamma_\pm c$ bo'lgani uchun, bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$E = 0,1183 \lg a_1 - 0,1183 \lg \gamma_2 C_2;$$
$$E = 0,1183 \lg C_2 = 0,1183 \lg_1 \gamma_1 C_1 - 0,1183 \lg \gamma_2.$$

Bu ifodalardagi $a_\pm$ va $\gamma_\pm$ o'rtacha miqdorlardir.

Ma'lum bir C_1 konsentratsiyali va turli C_2 konsentratsiyali ion tashimasdan ishlaydigan galvanik element tuziladi va ularda E o'lchanadi Odatda, tajribani (VIII.47) ($\lg \gamma_\pm = -A\sqrt{c}$) tenglama bo'ysunadigan sohada, ya'ni $\lim c \to 0$ sohada olib boriladi. Bu sohada $\lg \gamma_\pm = \varphi(\sqrt{cF})$ to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha o'zgaradi va $\lim \to 0$ bo'lganda $\gamma_\pm$=1 bo'ladi. Olingan natijalarni koordinata o'qlariga qo'yib chiqiladi Ordinata o'qiga E=0,1183 lg C_2 va abssissa o'qiga $\sqrt{c_2}$ qiymatlari qo'yiladi *(9.12-rasm)* va chiziq C_2=0 gacha, ya'ni ordinatalar o'qini kesishguncha fikran davom (punktir chiziq) ettiriladi (b nuqta). Ordinata o'qi yaqinida (g nuqta) ordinataga to'g'ri kelgan qiymat aniqlanadi (B nuqta), g nuqta ordinatalar o'qiga qanchalik yaqin olinsa, natija ham shunchalik aniq bo'ladi g nuqtaga to'g'ri kelgan konsentratsiyada $\gamma_\pm$=1 va $\gamma_\pm$=0 qabul qilish mumkin, demak,

$$E = 0,1183\ C_2 = 0,1183 \lg a_1.$$



9.12-rasm. **Termodinamik aktivlikni o'lchash**

E tajribadan topiladi, C_2 biz tayyorlagan eritmaning konsentratsiyasi, ya'ni chap tomonning qiymati ma'lum. Shunday qilib

$0,1183 \lg a_1$ ning qiymati topiladi va so'ngra, bu qiymatni quyidagi tenglamaga qo'yib, quyidagi tenglama olinadi

$$E=0,1183 \lg C_2=0,1183 \lg a_1-0,1183 \lg \gamma_2$$

γ_2 ning turli konsentratsiyalari

Eruvchanlik ko'paytmasini o'lchash. Suvda yomon eruvchi $AgCl$ singari tuzlarning eritmadagi konsentratsiyasini va shu bilan birga, bunday tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasini, ular juda kichik son bo'lgandan, oddiy usullar bilan aniqlab bo'lmaydi, ularni ham elektrokimyoviy yo'l bilan aniqlash mumkin. Buning uchun ikki xil elektrokimyoviy zanjirdan foydalaniladi.

Eruvchanlik ko'paytmasi o'lchanishi kerak bo'lgan tuzning kation va anionga nisbatan qaytar bo'lgan elektrodlaridan iborat zanjir tuziladi. Masalan, $AgCl$ uchun quyidagi zanjir tuziladi:

$$Ag^-|AgCl_{(q)}, KCl| + Cl_2(Pt).$$

Kumush elektrodda: $Ag \rightarrow Ag^- - e^-$, *xlor elektrodda* $\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightarrow Cl$ reaksiyalari boradi. Demak, bu elementda quyidagi reaksiya boradi

$$Ag + \frac{1}{2}Cl_2 \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-.$$

Cho'kma holidagi $AgCl$ tuzi eritmadagi Ag^+ va Cl^- ionlari bilan muvozanatda turganligidan

$$Ag + \frac{1}{2}Cl_2 \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(K)}$$

bo'ladi, bu elementning elektr yurituvchi kuchi quyidagicha topiladi

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl_2}^{1/2}}{a_{Ag} \cdot \cdot a_{Cl^-}}$$

qattiq holdagi kumush va gaz holidagi xlorning aktivligi birga teng

$$E^0 = \varphi_{0,Cl} - \varphi_{0,Ag^+}$$

bo'lgani uchun bu yerda: $\varphi_{0,Cl}$, $\varphi_{0,Ag}$ xlor va kumush elektrodlarining normal potensiallari:

$$E = \varphi_{0,Cl} - \varphi_{0,Ag} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^-} \cdot a_{Ag^+}$$

bo'ladi: $\varphi_{0,Cl}$, $\varphi_{0,Ag}$ ning qiymatlarini ma'lumotnoma jadvalidan olinadi, E ning qiymati tajribadan topiladi. Bu qiymatlarni yuqoridagi tenglamaga qo'yib, eruvchanlik ko'paytmasi $L = a_{Cl^-} \cdot a_{Ag^+}$ hisoblab

chiqiladi. Eruvchanlik $AgCl$ yomon eriganligidan, ya'ni eritma o'ta suyultirilgan bo'lganidan aktivlikni konsentratsiya bilan almashtirish mumkin:

$$L = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

bundan: $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{L}$.

Cl^- ionini KCl berganligi uchun uning konsentratsiyasi KCl tuzining konsentratsiyasiga teng bo'ladi.

Tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasini o'lchash uchun kalomel elektroddan foydalanish ham mumkin. Bu usul juda aniq natijalar bermasada, lekin oddiy va qulay bo'lgani uchun tajribada ko'p qo'llaniladi. Bu usulda, masalan, MA (M – metall, A – kislota qoldig'i)

$AgCl$, $CaSO_4$ tuzining eruvchanlik ko'paytmasini aniqlash uchun quyidagi zanjir tuziladi:

$$M|MA(K), KCl, KCl, Hg_2Cl_2|Hg$$

Bu elementning elektr yurituvchi kuchi quyidagicha bo'ladi:

φ_K qiymatlari jadvaldan olinadi. E ning qiymati tajribada topiladi. Bu qiymatlarni yuqoridagi tenglamaga qo'yib φ_M ning qiymatini hisoblab chiqarish mumkin, so'ng $\varphi_M = \varphi_{0,M} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+}$ tenglamasidan foydalanib, a_{M^+} hisoblab topiladi (φ_K, $\varphi_{0,M}$ jadvaldan olinadi). Anionning a_A aktivligi MA tuzining o'rtacha aktivligiga taxminan teng (bu tuzning konsentratsiyasi ma'lum), deb faraz qilinadi. Shunday qilib, a_{M^+} ni a_{A^-} ga ko'paytirsak, MA tuzining eruvchanlik ko'paytmasi chiqadi.

Termodinamik funksiyalarni aniqlash. Galvanik elementlarda hosil bo'luvchi EYuKning qiymati haroratga bog'liq holda o'zgaradi. Mana EYuKni haroratli koeffitsiyenti $\left(\frac{dE}{dT} \text{ yoki } \frac{\Delta E}{\Delta T}\right)$ orqali standart termodinamik potensiallarni (ΔS^0, ΔH^0, ΔG^0 va boshqalarni) aniqlashga imkoniyati yaratiladi. Amalda galvanik elementlarning EYuKi yordamida jarayonni muvozanat konstantasi topiladi.

Muvozanat konstanta qiymatini aniqlash (IX.7) tenglamaga asoslangan:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{2,3RT}{zF} \lg K$$

T=298 °K uchun

$$\frac{2,3RT}{zF} = 0,059$$

ga teng bo'ladi.

Bu tenglamadan:

$$\lg K = \frac{E_0}{0,059} = \frac{\varphi_{0,+} - \varphi_{0,-}}{0,059}.$$

Elementlarning normal potensiallari ma'lumotnomalarda berilgan. demak, tajriba o'tkazmasdan E_0 – qiymatini hisoblab topish imkoni mavjud z ning qiymatini, normal potensiallar qiymati asosida galvanik element tuzib, bu galvanik elementda borayotgan reaksiyadan aniqlash mumkin *Masalan*, rux bilan mis o'rtasida boradigan reaksiyani ko'rib chiqaylik. Ma'lumotnoma bo'yicha misning normal potensiali $\varphi_{0,Cu}$=0,34 B ga, ruxniki esa $\varphi_{0,Zn}$=–0,763 B ga teng. Mis elektrod rux elektrodga nisbatan elektro musbat Demak, mis musbat, rux manfiy qutbli bo'lishi kerak.

$$Zn^- | Zn^{2+}; \quad Cu^{2+} | Cu^+.$$

Yuqorida bayon etilgandek, bu galvanik elementida quyidagi

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

reaksiyani boradi, z=2 ga teng bo'lganida muvozanat konstantasi ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$K_a = \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{Zn}}$$

va $\frac{a_{Cu}}{a_{Zn}}$ = const bo'lganligidan:

$$K_a = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = \frac{a_{ZnSO_4}}{a_{CuSO_4}}$$

bo'ladi.

$\Delta G^0 = -RT \ln K$ tenglamaga asoslanib, «K» qiymatidan ΔG ni topish mumkin yoki $A_{max} = -\Delta G$; $A_{max} = zFE$. Demak, $\Delta G^0 = zFE_0$ tenglama asosida ΔG ni aniqlash imkoni bor. z ning qiymatini yuqorida bayon etilgandek aniqlash imkoni bor ΔS^0 qiymatini $\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right) = -\Delta S^0$ (III.68) tenglama asosida aniqlanadi:

$$\Delta G^0 = -zFE_0; \quad \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right) = zF\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right).$$

Demak:

$$\Delta S^0 = zF\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right).$$

Shunga muvofiq, S^0 ni aniqlash uchun EYuKni bir necha xil temperaturada o'lchash kerak.

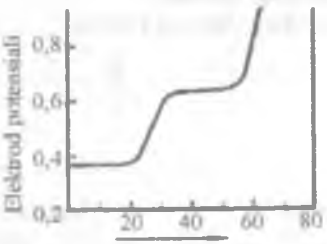
ΔH ning qiymatini (IX.4) tenglama

$$E = \frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$$

asosida: $\Delta H^0 = -zF\left(E_0 - T\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)$ bo'yicha aniqlash mumkin. ΔH^0 ni aniqlash uchun ham E_0 ni bir nechta xil haroratda o'lchash kerak.

Shu xilda bir qancha qolgan fizik-kimyoviy kattaliklarning qiymatini hisoblab chiqarishga asos yaratiladi.

Potensiometrik titrlash – konduktometrik titrlash usuli singari *(indiqatorlardan foydalanish mumkin bo'lmaganda)* oddiy titrlash o'rnini bosuvchi aniq usullarning biridir. Bu usul bilan bir qancha moddalar aralashmasini titrlash mumkin. Potensiometrik titrlash *neytrallanish nuqtasida* potensialning keskin o'zgarishiga asoslangan. Titrlanuvchi eritmadan ma'lum hajmda olinib, unga betaraf metall, masalan, *Pt* elektrodi tushiriladi. Bu elektrod *indiqator elektrod* deyiladi. Indiqator elektrodi kalomel elektrodi bilan tutashtirilib, galvanik element tuziladi. Titrlanayotgan eritmaga titrlovchi eritmadan ma'lum miqdorda oz-ozdan qo'shilib, har gal galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi o'lchanadi. So'ngra olingan natijalar koordinatalar diagrammasiga ko'chiriladi. Ordinatalar o'qiga elektr yurituvchi kuch (yoki indiqator elektrodning potensiali) qiymati, absissalar o'qiga esa qo'shilgan eritmaning hajmi qo'yiladi. Natijada *9.13-rasmda* ko'rsatilgan grafik hosil bo'ladi.



9.13-rasm. **Potensiometrik titrlash egrisi**

Potensiali keskin o'zgargan uchastkasining o'rtasi titrlanish nuqtasini ko'rsatadi Rasmda bu nuqta tik chiziq bilan ko'rsatilgan

Agar titrlanuvchi eritmada bir qancha modda bo'lsa, grafikdagi egri chiziqda shuncha keskin o'zgarish bo'ladi Bu usul bilan dissotsialanish muvozanat konstantalari bir-biridan ko'p farq qiladigan moddalar aralashmasini yoki bosqichli dissotsialanadigan moddalarni bir yo'la titrlash mumkin

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Metallarning elektrolitik eruvchanlik qobiliyati nima?
2. Potensiallar farqining vujudga kelish sababi?
3. Qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi qanday tushuntiriladi?
4. Elektrod potensial uchun Nernst formulasi?
5. Standart elektrodlar va ularning xili, vazifasi?
6. Vodorod elektrodi
7. Kalomel elektrodi
8. Shisha elektrodi
9. Kuchlanishlar qatori nimani anglatadi?
10. Elektr yurituvchi kuch hosil bo'lishi
11. Galvanik elementlar va uning turlari
12. Ion tashib ishlovchi galvanik elementlar
13. Ion tashimasdan ishlovchi konsentratsion galvanik elementlar
14. Qaytar galvanik elementlar
15. Akkumulyatorlar va ularning xili
16. EYUK orqali termodinamik funksiyalarni aniqlash
17. Potensiometrik titrlash
18. EYUKdan ishlab chiqarishda foydalanish.
19. Metallarning kuchlanishlar qatori, normal elektrod potensialiga ta rif bering
20. Normal Veston elementi va uning tarkibi, kimyoviy zanjir sxemasi va bu elementning EYuK ni topishdagi vazifasi?
21. Taqqoslash elektrodlari Ularning vazifasi?

X bob. ELEKTROLIZ

Biz o'tgan paragraflarda ionlar ishtirokida elektrolit eritma ichida boradigan muvozanat holatlarini – elektrolitni dissotsialanish, gidroliz, solvatlanish va shuningdek, boshqa elektrodlarda boradigan muvozanat holatlarini ko'rib chiqdik. Bu holatlar vaqtga bog'liq emas. Shunga ko'ra, bu hodisalarga termodinamika qonunlarini qo'llash mumkin, elektrokimyoning bu sohasiga elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi deyiladi

Elektrolitdan elektr oqimi o'tganda jarayon muvozanatda bo'lmaydi. Elektr oqimining o'tishi davom etar ekan, jarayonning borishi ham davom etaveradi. Bundan tashqari, jarayonni tavsiflovchi miqdorlar (parametrlar) o'tayotgan oqim kuchiga bog'liq bo'ladi. Elektrokimyoning bu sohasi elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi, deyiladi

Elektrolit eritma va elektrolitlarning suyuqlanmalaridan tashqi elektr manbayidan elektr oqimi o'tkazilganda elektrodlarda sodir bo'ladigan jarayonlarga ***elektroliz deyiladi***. Eritmaga ikkita elektrod tushirib, bularni tashqi elektr manbayi *(masalan, akkumulyator)* ning qutblari birlashtirilsa, eritmadan elektr oqimi o'ta boshlaydi. Tashqi elektr manbayining musbat qutbiga birlashgan elektrod anod (+) va manfiy qutbiga birlashgan elektrod katod (–) deyiladi (yoki anod-katod uchastkalar) deyiladi. Bu vaqtda elektrodlarda, galvanik elementning qutblarida boradigan jarayonlarning aksi boradi. ***anodda*** *(musbat qutbda) – oksidlanish,* ***katodda*** *(manfiy qutbda) – qaytarilish jarayoni boradi.*

Masalan:



qaytarilish reaksiyasi **oksidlanish reaksiyasi**

$M^{n+} + e^- \rightarrow M$ $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O.$$

Bu jarayonlar natijasida, elektrod uchastkalarida moddalar ajralib chiqadi Bu kimyoviy jarayon tashqaridan berilgan elektr energiya ta'sirida boradi, ya'ni elektrodda elektr energiya kimyoviy energiyaga aylanadi Bu energiyalar o'rtasidagi nisbat (bog'lanish) ingliz olimi **Faradeyning** (1834-y) ikki qonunida izohlab berilgan

1-qonun. Elektrodda ajralib chiqadigan moddaning miqdori faqatgina eritmadan o'tayotgan elektr miqdorining kulon soniga bog'liq, ya'ni:

$$m=kQ,$$

bu yerda: m – modda massasi, kg, k – elektrokimyoviy ekvivalent; Q – elektr toki oqimi.

O'z navbatida, $Q = I \cdot \tau$ (I – tok kuchi, τ – tokni o'tish vaqti)ga tengdir. Shunga ko'ra $m=kI\tau$ bo'ladi.

2-qonun. Ma'lum miqdordagi elektr toki yordamida ajratiladigan moddalar massasi ularning kimyoviy ekvivalentiga ($Э$) to'g'ri proporsionaldir, ya'ni:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Э_1}{Э_2}.$$

Elektrokimyoviy ekvivalent quyidagi nisbat orqali aniqlanadi:

$$\frac{Э}{F} = \frac{k}{1}, \quad \text{ya'ni} \quad k = \frac{Э}{F}.$$

Bundagi $k = \left(\frac{M}{n}\right)\left(\frac{1}{F}\right)$ bo'ladi va u *Faradeyning 2-qonunining* matematik ifodasidir

Eritma orqali bir Faradey $F = 9{,}65 \cdot 10^7$ *kg·ekv* ($9{,}65 \cdot 10^4$ *g·ekv*) kulon elektr miqdori oqib o'tganida elektrodlarda bir *kg·ekv* (*g·ekv*) modda ajralib chiqadi.

Ma'lumki kulon miqdori $Q = I \cdot \tau$ *amper · sekund* (*a·soat*)ga teng.

Aytib o'tilgan bu asosiy jarayonlar bilan bir qatorda elektrolizda quyidagi yonaki jarayonlar ham boradi:

1) elektrodda ajralib chiqqan gaz atomlarining birikib, molekulalar hosil qilish jarayoni;

2) metall kristallari va metall cho'kmasining hosil bo'lish jarayoni;

3) elektroliz natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarning eritma bilan o'zaro ta'siri jarayoni;

4) qutblanish hodisasi.

Elektroliz unumi – amalda elektrodlarda bir *kg·ekv* (*g·ekv*) modda ajralib chiqishi uchun bir Faradey (*F*) dan ko'proq elektr miqdori kerak bo'ladi. Bunga sabab yuqorida ko'rsatilgandek, yonaki jarayonlarning borishidir. Natijada kerakli modda bilan bir qatorda kerak bo'lmagan modda ham ajralib chiqadi. Amalda elektrodda ajralib chiqqan moddalar miqdorining (Faradey qonuniga binoan) ajralib chiqishi kerak bo'lgan miqdorlar nisbatiga elektroliz unumi, deyiladi (*A*) va u foiz (%) bilan ifodalanadi.

Qutblanish

Qutblanish jarayoni elektrolizning borish jarayoniga ta'sir qiluvchi omillardan biridir. *Qutblanish uch xil bo'ladi:* elektrod qutblanish, kimyoviy qutblanish va konsentratsion qutblanish.

Elektrod qutblanish. Elektroliz jarayonida bir elektrodga elektronlar keladi, boshqa bir elektroddan esa ketadi. Elektrolitga tashqi manbadan elektr oqimi yuborilganda katodga elektron kelishi sababli, uning potensiali manfiylashadi va aksincha, anoddan elektronlar ketishi sababli, uning musbat potensiali oshadi, ya'ni elektrodlar qutblashadi.

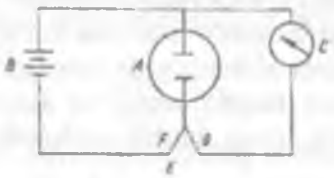
Elektrolitdan elektr oqimi o'tganda, elektrodning elektrik holati – uning potensiali, qo'sh elektr qavati zaryadining zichligi o'zgaradi. Bu hodisaga elektrodning qutblanishi deyiladi. Bunda elektrodning elektr oqimi o'tishdan ilgari holatdagi muvozanat potensiali o'zgaradi.

Ikkala elektroddagi potensial siljishlar yig'indisi qutblanish EYuKni beradi. Elektrokimyo sanoatida elektrodga juda katta elektr oqimi beriladi, natijada qutblanish va EYuK ham katta bo'ladi.

Agar H_2SO_4 eritmasiga platina elektrodlar tushirilib, eritmaga tashqi manbadan elektr oqimi yuborilsa va bu vaqtda potensial ayirmasi 1 *V* ga teng bo'lsa, zanjirdagi ampermetr unda elektr oqimining borligini ko'rsatadi, so'ngra asta-sekin yana nolga yaqinlashadi. Demak, bora-bora zanjirda elektr oqimi qolmaydi. Elektrolizda hamma vaqt ana shunday hodisa sodir bo'ladi. Bu hodisaning sabablarini tekshirib ko'raylik. Om qonuniga muvofiq:

$$I = \frac{E}{R + r} \qquad (X.1)$$

bo'ladi: elektr toki kuchi (I) EYuK (E) ning kamayishi yoki ichki (R) va tashqi (r) qarshiliklarning ko'payishi yoxud ikkala holning bir vaqtda sodir bo'lishi natijasida kamayishi mumkin. Elektroliz vaqtida tashqi qarshilik o'zgarmaydi. Agar elektroliz natijasida elektron yomon o'tkazadigan moddalar hosil bo'lsa, ichki qarshilik oshishi mumkin. Lekin elektroliz vaqtida zanjirda elektr oqimining yo'q bo'lib qolishiga sabab, faqat ichki qarshilikning oshishidandir, deb bo'lmaydi. Bundan tashqari, elektronni yomon o'tkazuvchi moddalar hosil bo'lmaganda ham elektroliz vaqtida elektr oqimi yo'qolganligini ko'rish mumkin. Shunday qilib, elektroliz vaqtida elektr oqimi kuchining kamayishiga qarshilikning oshishi sabab bo'la olmaydi. Shunday ekan, elektr oqimi yo'qolishining asosiy sababi E ning kamayishidir. Buning haqiqatligini quyidagi tajribadan ko'rish mumkin. *10.1-rasmda* ko'rsatilgandek qilib zanjir tuzaylik.



10.1-rasm. **Qutblanish**
A – elektrolitli vanna. B – tashqi elektr manbayi, C – galvanometr, E, F, G – kalitlar.

Agar E kalit F kalitga tutashtirilsa, $BAFEB$ (I kontur) – kontur orqali elektr oqimi o'ta boshlaydi va A vannada elektroliz boradi. Bir qancha vaqtdan so'ng F kalitni E dan uzib, G ga tutashtirilsa, tashqi elektr manbayi $ACGFA$ (II kontur) konturdan uzilgan bo'ladi. Demak, $ACGFD$ konturida elektr oqimi bo'lmasligi kerak. Vaholanki, galvanometr bu konturda elektr oqimi borligini ko'rsatadi. Bu konturda qanday qilib elektr paydo bo'ldi? Qanday narsa elektr manbayi bo'lishi mumkin? Agar sxemaga diqqat bilan nazar solsak, elektr manbayi faqat elektrolitli vanna (A) bo'lishi mumkinligi ko'rinadi. Haqiqatan ham elektroliz vaqtida elektrolitli vanna galvanik elementga aylanadi va uning elektrodlari orasida tashqi elektr manbayiga qarshi yo'nalgan potensiallar ayirmasi vujudga keladi. Bu hodisaga elektrolitik qutblanish yoki qisqacha qutblanish deyiladi.

Elektroliz vaqtida elektrolitli vannaning elektrodlari orasida hosil bo'lgan elektr yurituvchi kuchga qutblanish elektr yurituvchi kuchi, deb ataladi.

Shuning uchun, elektroliz vaqtida zanjirdagi elektr oqimining kuchi:

$$I = \frac{E - E_K}{R + r} \qquad (X.2)$$

bo'ladi. Bu yerda: E_K – qutblanish elektr yurituvchi kuchi. Qutblanish elektr yurituvchi kuchi tashqi manbaning elektr yurituvchi kuchiga qarama-qarshi yo'nalgan bo'ladi.

Agar metall, shu metall ionini tutgan eritmaga tushirilgan bo'lsa *(masalan. Cu* metall $CuSO_4$ eritmasiga yoki *Zn* metall $ZnSO_4$ eritmasiga), buning natijasida kation eritmadan elektrodga o'ta boshlaydi va kelayotgan elektronni neytrallaydi:

$$M^+ + e^- \rightarrow M.$$

Natijada potensial qiymati ko'p miqdorga o'zgarmaydi. Elektrodning musbat potensiali oshganda esa, bu jarayonning teskarisi boradi: $M \rightleftarrows M^+ + e^-$ va yana potensial ko'p miqdorga o'zgarmaydi. Bunday elektrodlar qutblanmaydigan elektrodlar deyiladi. *Si*, *Zn* singari elektrodlar shunday elektrodlardir.

Asl (oltin, platina) metallar o'z ionlarini eritmaga deyarli yubormaydi. Agar eritmada bu metallarning ionlari (tuzi) bo'lmasa, yuqorida bayon etilgan $M \rightleftarrows M^+ + e^-$ jarayon bormaydi. Tashqaridan yuborilgan kam oqim ham elektrodning potensialini sezilarli o'zgartiradi. Bunday elektrodlarga ideal qutblanuvchan elektrodlar deyiladi.

Kimyoviy qutblanish. Yuqorida keltirilgan misolni ko'rib chiqaylik. Sulfat kislota eritmasiga platinadan yasalgan ikki elektrod tushirilib tashqaridan elektr oqimi yuborilsa, katoddagi potensial vodorodning muvozanat potensiallaridan oshganidan so'ng katodda vodorod ajralib chiqa boshlaydi, anodda esa kislorod ajraladi.

Elektrodlarda ajralib chiqayotgan bu gazlar platina elektrodga adsorbsiyalanib, gaz elektrodlar – kislorod hamda vodorod elektrodni hosil qiladi. Natijada, sulfat kislota eritmasiga tushirilgan platina plastinkalarda kislorod hamda vodorod elektrodlardan iborat quyidagi galvanik element vujudga keladi:

$$Pt(H_2)^- | H_2SO_4 | ^+O_2(Pt).$$

Bu galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi elektroliz davomida asta-sekin osha boradi va nihoyat, o'zining eng yuqori qiymatiga erishadi. Elektroliz jarayonida katodga tashqi manbadan elektron keladi va katodda qaytarilish jarayoni boradi. Anoddan elektron ketadi va anodda oksidlanish reaksiyasi boradi. Galvanik element elektrodlarida teskari jarayon boradi. Katoddan elektron ketadi va oksidlanish reaksiyasi boradi, anodga elektronlar keladi va qaytarilish reaksiyasi boradi. Shunday kilib, elektroliz jarayonida katod anodga va anod katodga aylanadi. Shu sababdan, elektroliz jarayonida elektrolizyorda hosil bo'lgan qutblanish galvanik elementining elektr oqimi tashqi elektr manbayining elektr oqimiga qarshi tomonga yo'nalgan bo'ladi. Natijada zanjirda elektr kuchi kamayadi. Demak, yuqoridagi misolda qutblanishning sababi galvanik elementning vujudga kelishidir. Shuning uchun bu xil qutblanish kimyoviy qutblanish deyiladi.

Konsentratsion qutblanish elektrolit vannasida konsentratsion galvanik elementni vujudga kelishidan ham qutblanish sodir bo'lishi mumkin. Agar elektrod qaytar bo'lsa, ya'ni metall tarkibida shu metallning ioni bo'lgan eritmaga tushirilganda, masalan

$$Cu\ (|CuSO_4|)^{\cdot}Cu$$

va zanjirdan elektr oqimi o'tkazilsa, katodda mis ionlari eritmadan elektrodga o'tib qaytariladi, mis holida ajralib chiqishi sababli katodda Cu^{2+} ning konsentratsiyasi kamayadi, anodda esa aksincha, Cu^{2+} ning konsentratsiyasi ko'payadi, chunki anodda mis elektrokimyoviy jarayonga uchrab eriydi. Natijada vannada quyidagi konsentratsion galvanik element vujudga keladi:

$$Cu|CuSO_4,\ CuSO_4|+Cu$$
$$C_2 < C_1$$

Galvanik elementda katodda (–) oksidlanish ($Cu-2e^- \rightarrow Cu^{2+}$), anodda (+) qaytarilish ($Cu^{2+}+2e^- \rightarrow Cu$) jarayonlari boradi, ya'ni elektron katoddan anodga tomon harakat qiladi. Elektroliz jarayonida teskari jarayon – katodda qaytarilish va anodda oksidlanish jarayonlari boradi, ya'ni elektron anoddan katod tomon harakat qiladi. Shu sababli elektroliz natijasida elektrolizyorda hosil bo'lgan galvanik elementning elektr oqimi tashqi elektr manbayining elektr oqimiga qarshi yo'nalgan bo'ladi. Natijada elektrokimyoviy zanjirda elektr oqimi kuchi kamayadi.

Odatda, bunday konsentratsion elementlarning elektr yurituvchi kuchi kam bo'ladi, ba'zan esa masalan, kompleks tuzlar elektroliz qilinganda katta qiymatga erishadi

Qutbsizlantirish. Qutblanish jarayoni elektroliz bilan ma'lum miqdorda modda ajratib olish uchun ortiqcha elektr energiya sarf qilishni talab qiladi. Bu esa zarardir. Shunga ko'ra, qutblanishni yo'qotish yoki juda bo'lmaganda uning ta'sirini kamaytirishga harakat qilinadi

Elektroliz jarayonida qutblanishni yo'qotish qutbsizlantirish *(depolyarizatsiya)*, deyiladi. Qutblanishni yo'qotish uchun uning sabablarini yo'qotish kerak. Konsentratsion qutblanish eritmani *shiddatli aralashtirish yo'li* bilan yo'qotilishi mumkin, lekin uni butunlay yo'q qilib bo'lmaydi, chunki elektrodlarda hosil bo'lgan diffuzion qatlam *(elektroddan ajralmaydigan suyuqlik qatlami)* bunga yo'l qo'ymaydi. Ortiqcha ionni (bizning misolimizda Cu^{2+} ni) cho'ktirish yo'li bilan ham konsentratsion qutblanishdan qutulish mumkin

Kimyoviy qutblanishni esa elektrodlarda ajralib chiqayotgan moddalar bilan oson reaksiyaga kirishadigan moddalarni qo'shish orqali yo'qotish mumkin. Masalan, elektrodlarda kislorod ham, vodorod ham ajralib chiqayotgan bo'lsa, qaytaruvchi va oksidlovchi moddalarni qo'shish bilan ularni yo'qotish mumkin. Kislorod ajralib chiqayotgan elektrod qismiga qaytaruvchi, vodorod ajralib chiqayotgan elektrod qismiga esa oksidlovchi xossasiga ega bo'lgan modda qo'shiladi.

Katod va anod qismlarida qutbsizlantiruvchi sifatida turli moddalar ishlatilganda ular sharoitga qarab turli darajagacha oksidlanishi yoki qaytarilishi mumkin. Qo'shilgan moddaning qaysi darajada qaytarilishi (yoki oksidlanishi) shu moddaning konsentratsiyasiga, elektrodning tabiatiga, uning potensial miqdoriga, temperatura va katalizatorlarga bog'liq. *Masalan,* nitrat kislota qo'rg'oshin elektrodda, asosan, gidrosilamingacha, mis elektrodda esa ammiakgacha qaytarilishi mumkin. Nitrobenzol ($C_6H_5NO_3$) mis elektrodda anilingacha ($C_6H_5NH_2$), platina yoki nikel elektrodda *(ishqorli muhitda)* azoksibenzolgacha, rux elektrodda esa gidrobenzolgacha C_6H_5NHOH qaytarilishi mumkin va hokazo.

Qaytarilish reaksiyalarini elektrokimyoviy usulda olib borish odatdagi kimyoviy usullardan ancha ustundir. Bitta depolyarizatordan *(qutbsizlantiruvchi modda)* sharoitni o'zgartirib, turli darajada qaytarilgan (yoki anod uchastkasida oksidlangan) qator moddalar olish mumkin. Sof kimyoviy usulda esa, ma'lum darajada qaytarilgan *(yoki oksidlangan)* modda olish uchun boshqa-boshqa qaytariluvchi *(oksidlanuvchi)* modda kerak bo'ladi. Bu usulning yana bir afzalligi qaytarilish jarayonida olingan modda toza bo'ladi, qaytaruvchi (oksidlovchi) modda aralashmasi bo'lmaydi.

Katod sohasida olein kislotadan stearin kislota, ishqoriy muhitda benzoin kislotadan tetrabenzoin kislota, piridindan piperidin olinadi. Aldegid va ketondan bir necha xil moddalar olinadi va hokazo.

Ajralish potensiali va ajralish kuchlanishi

Biror kation eritmadan *(katodda)* metall holida ajralib chiqishi uchun u o'z zaryadini berishi kerak. Lekin elektrod potensiallarning hosil bo'lishidan ko'rib o'tilgandek, metallar eritmaga ion holida o'tishga intiladi. Metallarning bu tabiati kationning zaryadsizlanishiga qarshilik qiladi. Bu qarshilikni yengish uchun katodga ma'lum potensial berish kerak. Shunday qilib, kation zaryadsizlanib katodda ajralishi, ya'ni elektroliz jarayoni borishi uchun elektrodga beriladigan potensial ajralib chiqishi kerak bo'lgan shu metallning ma'lum sharoitda hosil qiladigan muvozanat potensialidan bir oz bo'lsa ham ko'proq bo'lishi kerak. Kationning zaryadsizlanishi uchun kerak bo'lgan minimum potensial ajralish potensiali yoki (agar elektroliz natijasida elektrod erisa) erish potensiali deyiladi.

Metallarning hosil qiladigan potensiali (ionlarning o'rtacha aktivligi $a_{\pm}$=1 bo'lgan eritmada) ularning normal potensiali bilan ifodalanadi. Shuning uchun ham kuchlanishlar qatori ajralish potensialining minimum miqdorini ifodalaydi.

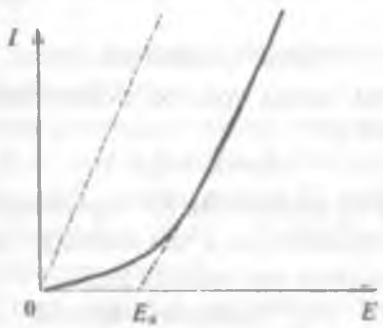
Eritmadan elektr oqimining o'tishi va elektrolizning borishi uchun tashqi manbadan beriladigan elektr yurituvchi kuch ma'lum minimum qiymatdan kam bo'lmasligi kerak. Bunday elektr yurituvchi kuch *ajralish kuchlanishi* (E_a) deb ataladi.

O'ta kuchlanish. Amalda biror moddaning ajralib chiqishi uchun kerak bo'ladigan ajralish potensiali ba'zi sabablarga ko'ra shu moddaning muvozanat potensialiga nisbatan ko'p bo'ladi Bu hodisaga elektroddagi *o'ta kuchlanish* yoki o'ta kuchlanish potensiali deyiladi.

Moddalarning elektroliz vaqtida ajralib chiqishi uchun kerak bo'lgan minimum EYuK qutblanish EYuKidan anchagina ko'p bo'lishi kerak Bu hol elektrolizdagi o'ta kuchlanish deyiladi.

O'ta kuchlanish potensiali qutblanish egri chizig'i usuli bilan aniqlanadi Qutblanish egri chizig'i usulini kislorod hamda vodorodning ajralib chiqishi misolida ko'rib chiqaylik. Sulfat kislota eritmasiga platina elektrod tushirilib tashqi elektr manbayidan kelayotgan kuchlanish asta-sekin oshirib borilsa va shu bilan birga eritmadan o'tayotgan elektr oqimining kuchi milliampermetr yordamida va elektroddagi potensial millivoltmetr yordami bilan o'lchab borilsa, 10.2-rasmda ko'rsatilgan grafik hosil qilinadi. Grafikda absissalar o'qiga elektroddagi potensial π, ordinatalar o'qiga esa elektr oqimi kuchi I qo'yiladi, punktir chiziq birinchi xil o'tkazgichlar uchun mansubdir.

Agar elektroddagi potensial qiymati o'rniga tashqaridan berilgan kuchlanish (elektr yurituvchi kuch) qo'yilganda ham xuddi *10.2-rasmdagidek* grafik hosil bo'ladi



10.2-rasm. **Kuchlanishni (E) tok kuchiga (I) bog'liqligi. E_a – ajralish kuchlanishi.**

Grafikdan ko'rinib turibdiki, tashqi kuchlanish (potensial) oshishi bilan elektr oqim kuchi dastlab sekin oshadi, agar elektrodlarga

tashqaridan beriladigan EYuK ajralish kuchlanishidan kam bo'lsa, ajralish kuchlanishigacha elektrolitdan juda kuchsiz elektr oqimi o'tadi. Bu – ajralish kuchlanishigacha bo'lgan oqimga ***qoldiq oqim deyiladi***. Qoldiq oqim sohasida katodning potensiali normal vodorod potensialiga nisbatan musbatroq, anodning potensiali normal kislorod elektrod potensialiga nisbatan manfiyroq bo'ladi. Tashqi kuchlanish *(potensial)* ma'lum miqdorga yetgandan so'ng esa elektr oqimi kuchi tez oshib ketadi. Bu hol tashqi kuchlanish qutblanish elektr yurituvchi kuchidan *(yuqoridagi misolda tashqi manbadan beriladigan elektr yurituvchi kuch kislorod hamda vodorod elektrodlaridan tuzilgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchidan)* ortiq bo'lgandagina yuz beradi.

Egri chiziqqa o'tkazilgan urinmaning absissalar o'qi bilan kesishgan nuqtasi ajralish kuchlanishi *(E_a)ni ko'rsatadi*.

H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, $NaOH$, KOH larning ajralish potensiali qariyb bir xil bo'lib, taxminan 1,70 *V* ga tengligi ko'rinib turibdi. Buning sababi shuki, bu elektrolitlarning elektrolizi natijasida suv parchalanib, katodda vodorod, anodda esa kislorod ajralib chiqadi. Aslida bu elektrolit eritmalarning elektrolizlanish natijasida suv parchalanib, katodda vodorod, anodda esa kislorod ajralib chiqadi. Aslida bu elektrolitlarning ajralish kuchlanishi quyidagi galvanik elementning elektr yurituvchi kuchiga (1,07 *V* ga) teng bo'lishi kerak edi:

$$Pt(H_2)^- \cdot /kislota/^+ O_2(Pt).$$

Demak, kislorod hamda vodorod elektrodlarda o'ta kuchlanish η=0,63 *V* ga teng, ya'ni:

$$\eta = E_a - E_Q \qquad (X.3)$$

bu yerda: E_a – ajralish kuchlanishi, E_Q – qutblanish elektr yurituvchi kuchi; η – o'ta kuchlanish. Bu o'ta kuchlanish elektrodlardagi o'ta kuchlanishlar qiymatining yig'indisiga teng.

Shunday qilib, o'ta kuchlanish-ajralish kuchlanishi bilan elektrodlardagi muvozanat potensiallari ayirmasi, ya'ni qutblanish elektr yurituvchi kuchining ayirmasiga teng.

Shuningdek, elektrodning o'ta kuchlanishi quyidagi formula bilan ham hisoblanadi:

$$\eta_э = \varphi_a - \varphi_M \quad \text{yoki} \quad \varphi_a = \varphi_M + \eta_э \qquad (X.4)$$

bu yerda φ_a – elektroddagi ajralish yoki elektrodning erish potensiali; φ_M – *elektrodning muvozanat potensiali. Demak, moddani ajratib chiqarish uchun ortiqcha energiya* ($\eta_э$) sarf qilinishi kerak.

Elektrodda gazlar ajralib chiqishi bilan boradigan elektrolizlar boshqa elektrolizlardan o'ziga xos bir qancha xususiyatlari bilan farq qiladi. Bu xususiyatlar ichida eng ahamiyatlisi elektrodda *gaz ajralib chiqishi uchun juda ko'p elektr energiyaning kerak bo'lishidir*, ya'ni o'ta kuchlanishning katta bo'lishidir. Elektroliz yo'li bilan gazlarni olish uchun sarf bo'ladigan elektr energiya bu reaksiya uchun termodinamika usulida hisoblangan nazariy energiyadan bir necha marta ko'p bo'ladi. Sanoatda elektrokimyoviy usul bilan kislorod, vodorod, xlor singari gazlar ko'p miqdorda olinadi. Shuning uchun elektrolizda ortiqcha sarf bo'ladigan elektr energiyasini kamaytirish katta amaliy ahamiyatga ega.

O'ta kuchlanish miqdori bir qancha omilga, masalan, elektrolitning tabiati va elektrolit eritmaning konsentratsiyasiga, elektrod sifatida ishlatilgan metallning tabiatiga va uning sirtiga qanday ishlov berilganligiga, asosan elektr oqimining zichligiga va temperaturaga bog'liq.

O'ta kuchlanish hodisasi katta amaliy ahamiyatga ega. Vodorodning o'ta kuchlanishi juda mukammal tekshirilgan. Hozir o'ta kuchlanishga kinetik omillar sabab bo'lsa kerak, degan fikrlar ham bor.

Vodorodning katodda ajralib chiqishi birin-ketin boradigan quyidagi jarayonlardan iborat:

1. Katod qismida kamaygan vodorod ionlarining o'rnini qoplash uchun eritmadagi H_3O^+ ionlari katodga diffuziyalanadi.

2. Gidroksoniy H_3O^+ ionida proton H^+ suv bilan mustahkam bog'langan. Degidratatsiya $H_3O^+ \rightarrow H_2O + H^+$ bo'lmasdan turib gidroksoniy zaryadsizlana olmaydi.

3. Vodorod ioni katodda zaryadsizlanib, neytral atomga aylanadi va elektrodga adsorbsiyalanadi: $H^+ + e^- \rightarrow H$

4. Katod yuzasi adsorbsiyalangan vodorod atomlari bilan to'yingandan so'ng vodorod atomlari molekula hosil qiladi va elektroddan eritmaga o'tadi:

$$2H\ (\text{adsorb}) \rightarrow H_2\ (\text{eritma})$$

5. Eritma vodorod molekulalari bilan to'yingandan so'ng vodorod pufakchalari eritmadan havoga o'tadi.

Vodorodning ajralib chiqishidagi umumiy tezlik eng sekin boradigan jarayon tezligi bilan o'lchanadi, sekin boruvchi ana shu jarayon o'ta kuchlanishga sabab bo'ladi. N.I. Kobozev fikricha, bu sekin boruvchi jarayon atomlarning molekulaga aylanishi $2H \rightarrow H_2$ jarayonidir. A.N. Frumkin fikricha esa, bu zaryadsizlanish $H^+ + e^- \rightarrow H$ jarayonidir. Shunday qilib, hozirgacha o'ta kuchlanish nazariyasida o'ta kuchlanishlarning sababi to'g'risida ma'lum bir fikrga kelingan emas.

Eritmalar aralashmasidan qaysi modda oson va boshqalaridan oldin ajralib chiqishi tartibini belgilashda kuchlanishlar qatori bilan bir qatorda o'ta kuchlanishni ham e'tiborga olish kerak. Masalan, kuchlanishlar qatorida *Fe*, *Pb*, *Zn* lar vodoroddan yuqorida turadi. Shuning uchun oldin vodorod, so'ngra metallar ajralib chiqishi kerak edi, lekin vodorod o'ta kuchlanishi yuqori bo'lganligi uchun bu metallarning ajralib chiqish potensiali vodorodnikidan kam bo'ladi va elektroliz vaqtida vodorod bu metallardan keyin ajralib chiqadi.

Qo'rg'oshinning normal potensiali $\varphi_{0,Pb} = -0{,}12$ *V*, vodorodniki esa $\varphi_{0,H_2} = \pm 0{,}0$ ga teng. Qo'rg'oshin elektrodda vodorodning o'ta kuchlanishi $\eta = 0{,}64$ ga teng. Demak, o'ta kuchlanish hisobga olinganda, kuchlanish qatorida vodorod qo'rg'oshindan yuqorida turadi. Tashqaridan eritmaga beriladigan elektr oqimining kuchlanishini oshira borish natijasida katod elektrodda potensial $\varphi = 0{,}12$ *V* da qo'rg'oshin va $\varphi = -0{,}64$ *V* ga yetganda vodorod ajralib chiqa boshlaydi. Elektrolizda, demak, oldin qo'rg'oshin so'ng vodorod ajralib chiqadi. Qo'rg'oshin vodorodni uni neytral birikmalardan siqib chiqara olmaydi.

0,1 *n* $ZnSO_4$ eritmada $\varphi_{0,Zn} = -522$ *V* ga teng, rux elektrodda vodorodning o'ta kuchlanish potensiali $\eta = -0{,}7$ *V* ga teng. Demak, bu sharoitda kuchlanish qatorida vodorod ruxdan yuqorida turadi. Tashqi manbadan beriladigan elektrning EYuK kuchaytirib borilganda, katodda potensial – 0,522 *V* ga yetganda rux va – 0,7 *V* yetganda vodorod ajralib chiqadi. Xuddi shunday $\varphi_{0,Zn} = 0{,}76$ *V*. Rux elektrodda vodorodni o'ta kuchlanish potensiali $\eta_{H_2} = -0{,}7$ *V*, natriy

sulfat eritmasida vodorodning muvozanat potensiali $\varphi_{a(H_2)}=-0,41\ V$, demak, neytral eritmada rux elektrodda vodorodning ajralib chiqish potensiali $\varphi_a=-1,11\ V$ ga teng va shu sababli elektroliz jarayonida rux $\varphi_{a(Zn)}=-0,76\ V$ da, vodorod esa $\varphi_{aH_2}=-1,11\ V$ da ajralib chiqadi. Demak, o'ta kuchlanish e'tiborga olinsa, kuchlanish qatorida vodorod ruxdan yuqori turadi. Shunga muvofiq rux vodorodni uning birikmasidan siqib chiqara olmaydi. Bundan $Zn+2HCl\rightarrow ZnCl_2+H_2$ reaksiyasi bormaydi, degan xulosa chiqadi. Lekin amalda bu reaksiya boradi, laboratoriyada Kipp asbobida shu reaksiya yordamida vodorod olinadi-ku?

$Zn+2HCl\rightarrow ZnCl_2+H_2$ reaksiyasi yig'indi reaksiya bo'lib, u elektrokimyoviy reaksiyadir. Rux plastinkasi HCl eritmasiga tushirilganda bir qism rux elektrokimyoviy eriydi, ya'ni Zn^{2+} holida eritmaga o'tadi ($Zn\rightarrow Zn^{2+}+2e^-$). Bu reaksiya natijasida hosil bo'lgan elektron plastinka yuzasida qolib, uni manfiy zaryadlaydi va kation (Zn^{2+}, H_3O^+)lar tortilib elektr qo'sh qavati hosil bo'ladi. Elektrod potensiali katta bo'lganligidan H_3O^+ ioni rux yuzasidan elektronlarni olib zaryadsizlanadi. Ruxning yangi porsiyalari elektrokimyoviy erib, muvozanat potensiali (muvozanat) tiklanadi. Shunday qilib birin-ketin quyidagi jarayon boradi:

a) $Zn\ (metall) + nH_2O \rightarrow Zn^{2+} + nH_2O + 2e^-$

$$+2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$$

$$Zn + 2H_3O^+ = Zn^{2+} + H_2$$

b) $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$

$$Zn + 2H_3O^+ + 2Cl^- = Zn^{2+} + 2Cl^- + H^2$$

va $$Zn + 2H_3O^+ = Zn^{2+} + H_2.$$

Bu tenglamalardan *a* va *b* larning bir xil natija berishi yuqorida bayon etilganlarni tasdiqlaydi.

Tarkibida kislorod bo'lgan kislotalar, ishqorlar va ishqoriy yer metallar tuzlari gidrolizida *katodda vodorod ajraladi*.

a) kislotali muhitda: $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$;

b) ishqoriy muhitda: $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$.

Anodda kislorod ajralib chiqadi:

a) kislotali muhitda: $6H_2O^+ - 4e^- \rightarrow 4H_3O + O_2$;

b) ishqoriy muhitda: $4OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2$.

Akkumulyatorlarning ishlashi ham vodorodning yuqori o'ta kuchlanishiga asoslangan, aks holda zaryadlanish jarayonida akkumulyatorlarda vodorod ajralib chiqar edi

Moddalarni elektrodlarda ajralib chiqish tartibi elektrodning qaysi materialdan yasalganligiga ham bog'liq. Simobdan boshqa hamma elektrodlarda yuqorida bayon etilgan mulohazalar o'z kuchini saqlab qoladi Agar elektrod sifatida simob olinsa, yuqoridagi tartib buziladi. Masalan, *KCl* eritmasi simob elektrod yordamida elektroliz qilinganda katodda vodorod emas, balki kaliy ajralib chiqadi Bunga asosiy sabab, kaliyning simobga moyilligi, ya'ni amalgama hosil qilish xususiyatining kuchliligidir.

Kationlarning birgalikda qaytarilishi

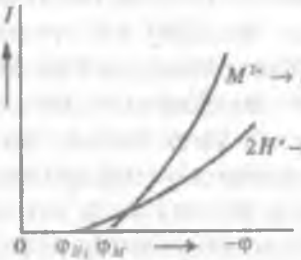
Ko'pincha kerakli metallning katodda qaytarilishi va metall holida ajralib chiqishi, eritmada mavjud bo'lgan aralashmadagi kationlarning va vodorod ionining birgalikda qaytarilishi, ya'ni *ajralib chiqishi* bilan murakkablashadi. Bu metallar aralashmalarini elektrokimyoviy tozalash *(rafinatsiyalash)*, ba'zi metallarning yuzasini boshqa metallar bilan qoplash *(tillalash, kumushlash, xromlash)* kabi jarayonlarida katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgan muammodir. Masalan, rux tuzlarining suvdagi eritmasi elektroliz qilinganda rux bilan birgalikda vodorod ham ajralib chiqadi.

Tuzlarning suvdagi eritmalarida *(katodda)* bu tuzning kationi bilan bir qatorda vodorod ionlari ham mavjud bo'ladi.

Vodorod ionlarning konsentratsiyasi eritmaning OH^- qiymati bilan aniqlanadi. Agar katod elektrodining potensiali vodorod ionining muvozanat potensialidan manfiyroq qiymatda bo'lsa, ikkala ion ham birgalikda qaytariladi. Agar metall ionining eritmadagi muvozanat potensiali, vodorod ionining shu eritmadagi muvozanat potensialidan manfiyroq bo'lsa, katod kuchli qutblangan holda ionlarning muvozanat potensiallariga nisbatan musbatroq potensialga ega bo'lganda ham ikkala ion birgalikda qaytariladi

10.3-rasmda metall va vodorod ionlari uchun qutblanish egrisi sxematik ravishda tasvirlangan. Rasmda ko'rsatilgandek, metallning muvozanat potensiali φ_M vodorodning muvozanat potensialidan

(φ_{H_2}) manfiyroq (rux, vodorod ionlarida shu hol mavjud) Vodorod ionining qaytarilishi o'ta katta kuchlanish bilan boradi, shunga ko'ra uning kuchlanish egrisi yotiqroq bo'ladi *(2-chiziq)*, metall ionining qaytarilishi o'ta kichik kuchlanish bilan boradi, shunga ko'ra, u keskinroq o'zgaradi *(1-chiziq)*.



10.3-rasm. **Metall va vodorod ionlarining birgalikda qaytarilishi uchun qutblanish egri chizig'i**

Elektrod potensiali – φ_{H_2} nisbatan musbatroq bo'lganda, vodorod ham, metall ham qaytarilmaydi, agar elektrod potensiali φ_H va φ_M oralig'ida bo'lsa, faqat vodorod ioni qaytariladi, metall ioni qaytarilmaydi. Elektrod potensiali φ_M dan manfiyroq bo'lganda, vodorod metall ioni birga qaytariladi.

1-chiziq 2-chiziqqa nisbatan keskin o'zgarganda, qutblanishning oshishi, ya'ni qutblanish EYuKining oshishi (*φ-potensialning o'ng tomonga siljishi*) metall ionining oqim bo'yicha unumini oshiradi Eritma tarkibining o'zgarishi ham metallga nisbatan unumni o'zgartiradi, bunda φ_{H_2} va φ_M larning qiymati ham o'zgaradi. [H^+] kamayishi, ya'ni eritma P_H ning oshishi, φ_{H_2} ni manfiy qiymati bo'lishiga olib keladi. H^+ muvozanat potensiali o'ng tomonga siljiydi, M^{2+} ionining muvozanat potensiali musbatlashadi (chapga siljiydi), natijada metallni chiqish unumi oshadi.

Qo'sh elektr qatlamining tuzilishi

«Metall-eritma» chegarasida elektr potensiallarining vujudga kelishi bahs yuritilganda, elektr qo'sh qatlami (**EQQ**) to'g'risida qisqacha soddalashtirilgan holda to'xtalib o'tilgan, lekin uning tu-

zilishi ustida so'z bormagan edi. «Metall-eritma» chegarasida bir necha xil potensiallar vujudga keladi, ularning algebraik yig'indisi muvozanat vaqtidagi elektrod potensialini beradi. Muvozanat potensiali *EQQ*ning tuzilishiga bog'liq emas.

Elektrokimyoviy reaksiyalar, jumladan, elektroliz ma'lum tezlik bilan boradi, ya'ni elektrodda jarayon *(oksidlanish yoki qaytarilish reaksiyasi)* borishi uchun, ion *EQQ* o'tib yo eritmadan elektrodga yoki aksincha, elektroddan eritmaga o'tishi kerak, bu o'tishning tezligiga *EQQ*ning elektr maydoni ta'sir ko'rsatadi. Shunga ko'ra vakt omilini e'tiborga olish kerak bo'ladi. Bu amaliy va nazariy ahamiyatga ega. Elektrokimyoviy reaksiyalarning tezligi, mexanizmi va turli omillarning bu tezlikka ta'siri elektr qo'sh qatlami tuzilishiga bog'liq. Elektr qo'sh qatlami hosil bo'lishi, metall-eritma chegarasida vujudga keladigan potensiallar, elektr qo'sh qatlami tuzilishi to'g'risida qisqacha bahslashamiz.

Elektr qo'sh qatlami to'rt xil jarayonlar natijasida vujudga kelishi mumkin:

1. Elektr qo'sh qatlami ion almashinishi natijasida hosil bo'ladi.

2. Kimyoviy kuch ta'siri natijasida metall yuzasida kation va yoki anionlar to'planishi mumkin. Bu hodisa o'ziga xos *(spetsifik)* adsorbsiya deyiladi. Ayniqsa, *anionlar kationlarga nisbatan bu xil adsorbsiyaga ko'proq moyil.* Faraz qilaylik, elektrod zaryadlanmagan bo'lsin, bu xil adsorbsiya natijasida elektrod yuzasida to'plangan anionlar eritmadagi kationlarni o'ziga tortishi natijasida elektr qo'sh qatlami vujudga keladi. Agar ion almashinish natijasida elektrod musbat zaryadlangan bo'lsa, elektrostatik tortishuv natijasida zaryadsiz elektroddagiga nisbatan anionlarning to'planishi ortadi, agar elektrod manfiy zaryadlangan bo'lsa, aksincha kamayadi. Agar metall yuzasida va eritmada ham elektr zaryadi bir xil ishorali bo'lsa, almashinish va adsorbsion elektr qo'sh qatlamlarning potensiali qo'shiladi, aks holatda esa ayriladi.

Agar eritmada qutblangan molekulalar bo'lsa, ular o'z qutblari bilan, ya'ni elektrod manfiy zaryadlangan bo'lsa, musbat qutblari bilan va aksincha, elektrod musbat zaryadlangan bo'lsa, manfiy qutblari bilan tortiladi. Suv eritmalarida suv dipollari adsorbsiyalangan bo'ladi va natijada *EQQ* hosil bo'lib, potensial vujudga keladi.

Metalldagi *(elektron)* elektron gaz, metall kristall chegarasidan chiqishi natijada metall yuzi manfiy, ichkarisi esa musbat zaryadlanishi natijasida elektr qo'sh qatlami hosil bo'ladi va potensial vujudga keladi.

Shunday qilib, to'rt xil jarayon natijasida elektr qo'sh qatlami hosil bo'ladi, ya'ni *to'rt xil potensial vujudga keladi*. Bularning algebraik yig'indisi muvozanat potensialini beradi. Agar bu potensiallarning algebraik yig'indisi nolga teng bo'lsa, elektrod yuzasida nol potensial bo'ladi; nol potensialga nisbatan o'lchangan potensial mutlaq *(absolyut)* nol potensial deyiladi.

Har qanday elektrolit eritmada kation (C_K) va anionning (C_A) konsentratsiyasi teng $C_K=C_A$ va eritma elektro-neytral bo'ladi. Yuqorida bayon etilgan turlicha elektr qo'sh qatlami hosil bo'lishi natijasida elektrod chegarasidagi suyuq qavatda A kation yoki anion miqdori ortiqcha bo'ladi ($C_K>C_A$ yoki $C_K<C_A$). Elektroddan ancha uzoqda yana $C_K=C_A$ bo'ladi. Elektrod atrofidagi suyuq qatlam ikki qavatdan iborat bo'ladi. Elektrod yuzasidan solvatlangan ion radiusi doirasigacha bo'lgan elektr qo'sh qatlam «*zich*» qatlam deyiladi, bu qatlamning qalinligi angstremda o'lchanadi va bu qatlamda kation yoki anion ortiqcha bo'ladi. Bu qatlamdan eritmaning quyi qismiga kirgan sari C_K va C_A o'zaro tenglasha boradi, bu qatlamga elektr qo'sh qatlamning diffuzion qatlami deyiladi. Diffuzion qatlamda potensiallar qiymati borgan sari kamaya boshlaydi va oxirida potensial vujudga kelmaydi. Bu qatlamning qalinligi eritmaning tabiatiga va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, taxminan 10^{-4} *mm* atrofida bo'ladi. Elektr qo'sh qatlamning qalinligi shu ikki qatlamning yig'indisiga teng bo'ladi.

Chegarali oqim. Katod maydonida kationning qaytarilishi $M^{+}+e \rightarrow M$ natijasida, katod yuzasida kationning konsentratsiyasi kamayadi, natijada elektr qo'sh qatlamdagi muvozanat buziladi, ionning oldingi konsentratsiyasiga keltirish muvozanat holatni qaytadan tiklash, ya'ni katod maydoniga eritma hajmidan yangi ionlarning kelishi bilan amalga oshadi. Ionlarning elektrod yuzasiga kelishi ikki omil natijasida sodir bo'ladi:

1) katod maydonida kation konsentratsiyasining o'zgarishi elektrod yuzasida kationlar konsentratsiyasining o'zgarishiga olib kela-

di. Natijada elektrod yuzasida va eritmada kationning konsentratsiyasi har xil bo'ladi. Mana shu farq natijasida kation eritma hajmidan elektrod yuzasiga diffuziyalanib keladi,

2) kationlar elektr maydon ta'sirida ham eritma ichidan elektrod yuzasiga keladi. *Diffuzion jarayon natijasida kationlarning olib o'tgan elektr zaryadi chegarali oqim deyiladi.*

Elektrokimyoviy reaksiyalar tezligi

Muvozanat potensialidan farq qiladigan potensialning mavjudligidan, vaqt o'tishi bilan elektrod yuzasida boradigan jarayonga – ***elektrod jarayon***, deb ataladi. Bu jarayon murakkab bo'lib, u bir qancha bosqichdan tashkil topadi. Ion ishtirokida yangi moddaning hosil bo'lishi bilan elektrod yuzasida boradigan jarayonni ma'lum tezlikda boradigan bir qancha bosqichlarga bo'lish mumkin:

1-bosqich: zich qatlamda ion reaksiyaga kirishganligi sababli uni zich qavatdagi konsentratsiyasi eritma ichidagi konsentratsiyadan kam bo'ladi. Reaksiya davom etishi uchun ionni zich qatlamga uzluksiz keltirib turish kerak. Buning uchun ionlar eritma ichkarisidan *EQQ*ning tashqi chegarasiga, ya'ni diffuzion qavatning tashqi chegarasiga keladi, so'ng diffuzion qatlamdan o'tib *(bu qatlamda ionga EQQ potensiali ta'sir qiladi)* zich qatlamga keladi

2-bosqich: elektrokimyoviy reaksiya – *EQQ* zich qatlamidagi ionlar reaksiyaga kirishishadi. Bu reaksiya natijasida ion solvat qatlami va zaryadini yo'qotadi *(qaytariladi yoki oksidlanadi)*.

3-bosqich: elektrodda yangi modda hosil bo'lishi bilan bog'langan bosqichlar. Bu holda quyidagilarni e'tiborga olish kerak

a) agar bu mahsulot gaz holida bo'lsa *(masalan,* H_2, O_2), ajralib chiqqan bu atomlardan molekulalarning hosil bo'lishi va bu molekulalarning pufakchalar hosil qilib, elektrod yuzasidan ketishi,

b) agar bu mahsulot qattiq holatda bo'lsa, masalan, bu metalli atomlarning bir-biri bilan birlashib, kristall hosil qilishi;

d) agar bu mahsulot eritmada qoladigan ion bo'lsa (masalan: Fe^{3+} ni Fe^{2+} gacha qaytarsa), temir elektrod yuzasidan Fe^{3+} ionining eritmaga o'tishi kuzatiladi.

Kimyoviy kinetika qoidasiga binoan, agar jarayon birin-ketin boradigan bir qancha bosqichlardan iborat bo'lsa, umumiy jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi, ya'ni jarayonning tezligi *eng sekin boradigan bosqich tezligiga teng bo'ladi*. Lekin «tez», «sekin» – so'zidan bu jarayonlarning imkoniyatini tushunish kerak. *Masalan*, elektrokimyoviy reaksiya tezligi diffuziya tezligidan katta bo'lsa, elektrod yuzasida reaksiya tez borishi mumkin. Lekin diffuziya tezligi kichik bo'lgani uchun vaqt birligi ichida, diffuziya zich qavatga yetarli miqdorda ionlarni keltira olmaydi va natijada reaksiya sust boradi, ya'ni *reaksiyaning tez borishiga diffuziya xalal beradi*. Qaysi bosqich sekin borishiga qarab, elektrod yuzasida boradigan jarayon diffuzion yoki elektrokimyoviy sohalarda boradi. Bunda elektrokimyoviy reaksiya tezligi *diffuzion kinetika* va *elektrokimyoviy kinetika* bilan belgilanadi.

Diffuziya tezligiga, eruvchi va erituvchining tabiati, harorat va eritmaning elektrod atrofida turli sabablar bilan chayqalishiga *(harakatiga)* bog'liq, eritmani muntazam ravishda aralashtirib, uning tezligini muayyan bir holatda ushlab turish mumkin. Faraz qilaylik, diffuziya katta tezlik bilan borsin, demak, jarayon elektrokimyoviy sohada boradi.

Muvozanat potensiali mavjudligida metall ionining eritmaga o'tishi va aksincha, metall ionining eritmadan elektrodga o'tish jarayoni to'xtamaydi, faqat bu ikki qarama-qarshi jarayonning tezliklari tenglashadi. Shunga ko'ra, sistemaning fazalarida *(elektrod va eritmada)* makroskopik o'zgarish bo'lmaydi, ularning tarkibi va ayrim fazalarning massasi o'zgarmaydi.

Potensial muvozanat potensialidan farq qilganda, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining tezligi teng bo'lmaydi. Bu tezliklarning farqi elektrokimyoviy reaksiya tezligiga teng bo'ladi. Mavjud potensialning muvozanat potensialidan farqi oshgan sari umumiy tezlik ham osha boradi.

Massalar ta'siri qonuniga muvofiq kimyoviy reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning termodinamik aktivligi *(yoki konsentratsiyasiga)* proporsional. Lekin mavjud hamma moddalar reaksiyaga kirishmaydi, faqat ma'lum energiya zaxirasiga ega bo'lgan va bu energiyadan yuqori energiyaga ega bo'lgan mole-

kulalargina reaksiyaga kirishadi. Bu minimum energiyaga ***aktivlanish energiyasi (E)*** deyiladi, bu energiyaga ega bo'lgan molekulalarga (modda) aktiv molekulalar deyiladi. Demak, aktiv molekulalargina reaksiyaga kirishadi. Agar modda konsentratsiyasi C_0 bo'lsa, bunday aktiv molekulalarning konsentratsiyasi $C_{akt} = C_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ bo'ladi. Shunga ko'ra elektrod yuzasida elektrokimyoviy reaksiya tezligi (v):

$$v = SKC_0 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (X.5)$$

bo'ladi. Bunda: S – elektrod yuzasining sathi; K – tezlik konstantasi kattaligi bo'lib, u komponentlarni konsentratsiyasi birga teng bo'lgan holatdagi tezlik.

Bu tenglama ikki tomoni elektrod yuzasi (S) sathiga taqsimlansa, elektrodning yuza birligiga (S=1) to'g'ri kelgan solishtirma tezlik (v_c) *olinadi*.

$$v_c = KC_0 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (X.5.a)$$

Solishtirma tezlikni elektr zichligi orqali ifodalash mumkin. Reaksiya tezligi yuza birligida va vaqt birligida bir fazadan ikkinchi fazaga (elektrod eritma) o'tgan elektronlar soni bilan o'lchanadi. Bu vaqt ichida qancha ko'p ion o'tsa, elektroddagi elektr zichligi *(i)* ham shuncha ko'p bo'ladi. Anod maydonida boradigan oksidlash reaksiyasining tezligini i_a, katod maydonida boradigan qaytarilish tezligini i_K bilan ishoralanadi (k, a ishoralari kation va anionga mansub)

$$i_a = k_1 a e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (X.6)$$

$$i_K = k_1 a e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (X.7)$$

Metall yuzasidan kation eritmaga o'tishi bilan yuzada kationning termodinamik aktivligi amalda o'zgarmaydi. Chunki eritmaga o'tayotgan kationning miqdori metall yuzasidagi kationning miqdoridan ancha kam. Shunga ko'ra, metall yuzasidagi kationning miqdori (aktivligi) amalda o'zgarmaydi. Metallning juda kam qismi ion holida eritmaga o'tishi bilan metallning konsentratsiyasi o'zgarmaydi – birga teng boladi (C_{met}=1).

Elektrod potensiallarining o'zgarishi elektrokimyoviy reaksiyalarning tezligini o'zgartiradi. Berilgan potensialning muvozanat

potensialidan farqi ortgan sari tezligi ham oshib boradi, elektrokimyoviy reaksiyalarda potensiallar farqi o'zgarishi bilan aktivlanish energiyasining *(E)* qiymati o'zgaradi, potensiallar farqi ko'paygan sari *E* ning qiymati kamayadi. Potensiallar farqini osonlik bilan o'zgartirish mumkin. Shunday qilib, elektrokimyoviy reaksiyalarda aktivlanish energiyasini bevosita o'zgartirish bilan reaksiya tezligining o'zgarishini idora qilish mumkin.

Tuz suyuqlanmalarining elektrolizi

Hozir sanoatda keng miqyosda katta miqdorda turli metallar va gazlarni olishda suyuqlanmalarning elektroliz usuli keng qo'llaniladi. Ko'pgina yengil metallar va qiyin suyuqlanuvchi metallar, masalan, *alyuminiy, magniy, litiy, natriy, kaliy, berilliy, kalsiy, sirkoniy, tantal,* shuningdek, *ftor, xlor* kabi gazlar olinadi. Bundam tashqari metallarni tozalashda *(rafinatsiya)*, qotishmalar olishda ham qo'llaniladi.

Katodda suyuq metallar *(alyuminiy, magniy, natriy, litiy va hokazo)* olinadi. Katod sifatida turli metallarning suyuqlanmasini qo'llab turli qotishmalar olinadi. Qattiq holdagi metall katodni qo'llab, qiyin eruvchi metallar olinadi. Anodda esa gazlar olinadi.

Suyuqlanmada elektrolizning tezligi suvli elektrolit eritmasiga nisbatan 25–100 marta tez boradi. Suyuqlanmalar elektrolizida oqim zichligi 100 kA/m^3 ga yetadi, suvli eritmalarda esa atigi 1 kA/m^3 bo'ladi. Bu katta manfiy muvozanat potensialiga ega bo'lgan metallarni (kuchlanish qatorida vodoroddan ancha yuqorida turgan metallar) katodda ajratib olishga imkon beradi.

Bu usulning kamchiligi – ko'p elektr energiya sarflanishi va ish jarayoni katta xarajat talab qilishi, ftor va xlor kabi zararli gazlarni olishda atrof-muhit muhofazasiga katta e'tibor qilish kerakligidir.

Suvli eritmalarda, moddalarning elektrodda ajralib chiqish tartibini ularning kuchlanishlar qatoridagi o'rni (o'ta kuchlanishni e'tiborga olgan holda) bilan belgilanadi. Tuzlarning suyuqlanmalari elektrolizda moddalarning elektrodda ajralib chiqish tartibini belgilovchi bunday yagona o'lcham *(qator)* yo'q.

Agar bitta tuzning suyuqlanmasi elektrolizlanayotgan bo'lsa, yuqori haroratda ionlar kuchli harakat qiladi. Kationni elektroddan eritmaga yoki aksincha, eritmadan elektrodga o'tishi, ya'ni kation almashinuvi natijasida hosil bo'lgan elektr oqimi (i_0) juda katta qiymatga ega bo'ladi (I=5–33 kA/m^2 ga yetadi). Suvli elektrolit eritmalarda $I=10^{-2}–10^{-6}$ kA/m^2 bo'ladi. Shular natijasida konsentratsion qutblanish deyarli bo'lmaydi va o'ta kuchlanish juda kichik bo'ladi. Elektrod qutblanish deyarli bo'lmaganligidan elektrodlarni musbatlanish va manfiylanishi (elektrodda potensiallarning o'zgarishi juda kam) muvozanat potensialdan juda kam farq qiladi (2–3 *mV* chegarasida bo'ladi). Agar har xil tuzlar aralashmasi suyuqlanmasi elektroliz qilinsa, boshqa (aralashgan) ionlar ta'sirida asosiy metall ionining konsentratsiyasi elektrod o'zgarishi va demak, konsentratsion qutblanish sodir bo'lishi mumkin. Kimyoviy qutblanishning ta'siri kuchsiz bo'ladi.

Elektroliz jarayoniga elektrolit suyuqlanmaning qator fizik-kimyoviy xossalari – *qovushqoqligi, sirt tarangligi, to'yingan bug' bosimi, dastlabki mahsulot va hosilalarning tarkibi, shuningdek, o'tayotgan elektr oqimining zichligi ta'sir qiladi.*

Qovushqoqlik o'zgarishi bilan ionlarning harakat tezligi o'zgaradi va natijada elektr o'tkazuvchanlik ham o'zgaradi. Lekin suyuqlanmalarning qovushqoqligi kichik bo'ladi, shunga ko'ra, uning ta'siri kuchsiz bo'ladi.

Sirt tarangligi gaz va suyuqliklarning *(elektrodga)* adsorbsiyasini va yopishishini belgilaydi. *Suyuqlik–gaz–qattiq* fazalarda yopishish elektroddan gaz pufakchalarining havoga chiqib ketishini belgilaydi. Agar yopishish kuchli darajada borsa, elektrodni o'rab olib, elektrodni suyuqlanmadan uzib qo'yishi ham mumkin, bu esa elektrolizning sekinlashishiga va hatto uning to'xtashiga olib kelishi mumkin.

To'yingan bug' bosimi moddalarning *uchuvchanligini*, ya'ni bug'lanishini belgilaydi. Agar to'yingan bug' bosimi katta bo'lsa, modda oson (past haroratda ham) bug'lana boshlaydi. Suyuqlanmalarning uchishi *(bug'lanishi)* natijasida bir qism modda yo'qolishi mumkin, bu esa o'z navbatida elektrolizning unumiga ta'sir qiladi.

Elektroliz unumi. Suvli elektrolitlar elektrolizida elektroliz unumining kamayishi sabablaridan biri katodda kerakli metall bilan

birgalikda vodorodning ajralib chiqishidir. Katod va anoddagi elektroliz mahsulotlarining elektrolit bilan o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishib dastlabki moddani hosil qilishidir.

Suyuqlanmalar elektrolizining o'ziga xos suvda eritilgan elektrolitlar elektrolizidan farqi, anod effekti deb ataluvchi hodisadir. Anodda to'planib qolgan gazlar elektrod yuzasiga adsorbsialanib *(o'rab olib)* elektr oqimi o'tishini qiyinlashtiradi, elektrodda o'ta kuchlanishni oshiradi, natijada sistemada elektr oqimi kamayadi, bu esa ortiqcha energiya sarf qilishni talab qiladi.

Elektrolizning amaliy ahamiyati

Elektroliz jarayonidan sanoatda turli maqsadlarda keng foydalaniladi. Elektrokimyoviy yo'l bilan turli reaksiyalarni o'tkazish mumkin, hatto izotermik *(F, G)* energiyalarning ortishi bilan boradigan va demak, oddiy sharoitda qiyin yoki butunlay bormaydigan reaksiyalarni ham amalga oshirish mumkin. *Masalan*, suvni osonlik bilan uy harorati sharoitida vodorod va kislorodga ajratish mumkin. Elektroliz usuli bilan *alyuminiy, magniy singari metallar, ularning tuzlari eritmasidan* gaz holidagi *xlor, ishqorlar*, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bilan *organik moddalar* olinadi. Biz quyida keng tarqalgan elektrolizlardan ba'zilarini keltirib o'tamiz.

Ammiak ishlab chiqarish uchun kerakli vodorod suvni elektroliz qilish yo'li bilan olinadi. Suv elektrni yomon o'tkazgani uchun suvga ozroq elektrolit qo'shiladi. Lekin qo'shilgan elektrolit kationining ajralish potensiali vodorod kationinikiga qaraganda anchagina manfiyroq bo'lishi kerak. Keyingi vaqtda bu maqsad uchun vodorod tabiiy gaz CH_4 dan olina boshlandi. Elektroliz yo'li bilan ko'p miqdorda xlor olinadi.

Ba'zi maqsadlar uchun sof metall ishlatish kerak. Lekin kimyoviy yo'l bilan sof metall, *masalan*, mis olish juda qiyin. Sof holdagi metallar faqat elektroliz yo'li bilan olinadi. Bu usulga **metallarni tozalash** *(rafinatsiya)* deyiladi.

Toza mis olishda elektrolizdan keng foydalaniladi. Elektrolit sifatida H_2SO_4 va $CuSO_4$, anod sifatida esa tozalanmagan *(kimyoviy yo'l bilan olingan)* mis tayoqchasi, katod sifatida toza mis plastinka

ishlatiladi. Elektroliz natijasida anoddagi mis erib, katodda toza mis ajralib chiqadi. Turli qo'shimchalar eritmada qoladi yoki eritma tagiga cho'kadi. Bu yo'l bilan tozaligi 99,9 % bo'lgan mis olish mumkin.

Elektrolizdan *galvanoplastikada* va metall buyumlarning sirtlarini boshqa metall bilan qoplashda keng foydalaniladi. Metall buyumlarning sirtini *xromlash, nikellash, qalaylash, kumushlash* va boshqa shu singari ishlar hammaga ma'lum va ko'p tarqalgan jarayonlardir. Metall buyum xrom bilan qoplansa, u korroziyaga chidamli bo'lishi bilan birga, uning mustahkamligi oshadi, ishqalanganda yoyilmaydigan bo'lib qoladi. Galvanoplastika ham tozalash jarayoniga o'xshashdir. Anod sifatida qoplovchi metall, katod sifatida esa qoplanishi kerak bo'lgan metall olinadi.

Katodda metallarni qaytarish bilan olinadigan cho'kma *(qoplanma)* tuzilishi qoplanmaning texnik sifatini belgilaydi. Qoplanma *(cho'kma)* zich joylashgan kichik kristallardan iborat bo'lishi kerak, bunga tegishli tarkibdagi eritmadan foydalanish va elektrolizni ma'lum sharoitda olib borish kerak bo'ladi. Cho'kma *(qoplanma)* hosil bo'lganda ikki jarayon yonma-yon boradi. Kristallanish markazlarining hosil bo'lishi va mavjud kristall markazlarining o'sishi. Bu nisbatga eritmadagi turli aralashma va boshqa faktorlarni hisobga olmaganda elektrodda elektr kuchining zichligi katta ta'sir ko'rsatadi. Elektrodda elektr oqimi kuchi oshgan sari, ya'ni oqim zichligi oshgan sari kristallanish markazlarining hosil bo'lish ehtimoli oshadi. Natijada kristallarning shakllanishi – *o'sishi tezligi ortadi*, ajralib chiqayotgan kristallarning o'lchami katta bo'ladi, zichlanmagan qoplanma *(cho'kma)* olinadi.

Mayda donali va zich joylashgan qoplanma *(cho'kma)* olish uchun katodda elektr oqimining zichligi mumkin qadar kichik bo'lishi kerak, bunda kristallanish tezligi kichik bo'ladi. Eritma konsentratsiyasi *(masalan, $AgNO_3$* suvdagi eritmasi) kamaygan sari kristallarning ajralish tezligi oshadi. Lekin eritma konsentratsiyasini o'ta kamaytirish o'rinsiz natijalarga olib keladi. Modda, ya'ni katod sirtida metall g'ovak zichlanmagan dispers holda ajralib chiqadi va ajralgan metall zarrachalari bir-biriga bo'sh yopishib turadi. *Elektrometallurgiya elektroliz hodisasiga asoslangan.*

Qaytariluvchi metallar, *masalan,* temir domna pechida koks bilan qaytariladi. Lekin bu usulda qiyin qaytariluvchi metallarni olib bo'lmaydi, bunda elektroliz usuli qo'llaniladi. Bunday metallar suvda oson oksidlanadi, shu sababli, ularning suyuqlantirilgan rudalari yoki suvsiz eritmalari elektroliz qilinadi. Masalan, magniy metali suyuqlantirilgan magniy xloridni, natriy metali suyuqlantirilgan natriy nitratni, alyuminiy metali esa suyuqlantirilgan alyuminiy oksid bilan kriolit ($3NaF{\cdot}AlF_3$) aralashmasini elektroliz qilib olinadi.

Elektrolizdan *analitik maqsadlar* uchun ham foydalaniladi. Ko'pchilik metallarning o'ta kuchlanish xususiyati juda kuchsiz bo'lgani uchun ularning ajralib chiqish potensiali muvozanat potensialiga amalda teng bo'ladi. Shuning uchun eritmada turli metallarning ionlari bo'lsa, elektroliz natijasida ular kuchlanishlar qatori tartibida ajralib chiqadi. Bu hol eritmadagi metallarni elektroliz qilish yo'li bilan miqdor jihatdan analiz qilishga imkon beradi *(har bir jarayondan so'ng katodning massasi aniqlanadi).* Bu usulga elektroanalitik massa usuli, deb ataladi.

Akkumulyatorlar

Agar elektrokimyoviy elementga elektr oqimi yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodlari sim bilan tutashtirilsa, yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiya hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi. Kimyoviy energiya elektr energiyaga aylanadi *(element elektr oqimi beradi).* Bunday *elektrokimyoviy element akkumulyator deyiladi.* Shunday qilib, akkumulyatorlar ikkilamchi elektr manbayidir. Akkumulyatorlar zaryadlanganda boradigan reaksiya bilan zaryadsizlanganda boradigan reaksiya bir-biriga qarama-qarshi kimyoviy reaksiyalardir.

Umuman, hamma *qaytar galvanik elementlar akkumulyator bo'la olishi mumkin.* Lekin ayrim sabablarga ko'ra, masalan, elektr sig'imi kichik bo'lishi, moddalar fizik holatining to'la qaytar bo'lmasligini saqlash natijasida ba'zi kimyoviy va boshqa o'zgarish-

larning bo'lishi tufayli qaytar galvanik elementlarning ko'pchiligi akkumulyator bo'la olmaydi

Hozirda ikki xil akkumulyator – kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyator ko'p tarqalgan

Kislotali *(qo'rg'oshin)* akkumulyator sirti qo'rg'oshin oksid pastasi bilan qoplangan ikki qo'rg'oshin elektroddan iborat. Elektrolit sifatida sulfat kislotaning 25–30 %li eritmasi (*solishtirma og'irligi taxminan* 1,15–1,21) ishlatiladi. Sulfat kislotaga tushirilgan qo'rg'oshin plastinka sirtida qo'rg'oshin oksid sulfat kislota eritmasida $PbSO_4$ ga aylanadi. Natijada quyidagi elektrokimyoviy zanjir vujudga keladi:

$$PbSO_4|H_2SO_4|PbSO_4.$$

Sistemadan elektr oqimi o'tkazilganda manfiy qutbda Pb^{2+} ioni Pb^0 gacha qaytariladi. Musbat qutbda esa Pb^{2+} ioni Pb^{4+} gacha oksidlanadi. Shunday qilib, qo'rg'oshin ikkala elektrodda ikki xil holatga keladi va *har xil qiymatli elektr potensialga ega bo'ladi*. Natijada quyidagicha elektrokimyoviy zanjir vujudga keladi: Pb, $PbSO_4|H_2SO_4|PbSO_4$, PbO_2. Akkumulyator ishlaganda *(zaryadsizlanganda)* bu jarayonning teskarisi boradi va qo'rg'oshin ikkala elektrodda *bir xil oksidlanish darajasiga* ega bo'ladi. Shunday qilib, akkumulyator ishlaganda, ya'ni elektr oqimi berilganda quyidagi jarayonlar boradi:

musbat qutbda: $Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$

yoki umumiy ko'rinishda: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$.

Demak, musbat elektrodda hosil bo'lgan potensial

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{4+}}}{a_{Pb^{2+}}}$$

bo'ladi. φ_0 – qo'rg'oshinning normal potensiali.

manfiy qutbda: $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$

yoki umumiy ko'rinishda: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

Demak, manfiy elektrodda hosil bo'lgan potensial

$$\varphi_2 = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}.$$

bo'ladi.

Elektrodlarda borgan reaksiyalarning tenglamalari umumlashtirilsa, akkumulyatorda borgan reaksiya tenglamasi chiqadi. Akkumulyator zaryadlanganda *(undan elektr oqimi o'tkazilganda)* bu reaksiyaning aksi boradi. Shunday qilib, akkumulyatorda sodir bo'ladigan reaksiyalarni quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

zaryadsizlanganda →

$$Pb + PbO_2 + 2SO_4^{-} + 4H^{+} \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

← zaryadlanganda

Kislotali akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi $E=\varphi_1-\varphi_2=2{,}02$ *volt* bo'ladi. Bu qiymatni yuqoridagi φ_1 va φ_2 ning tenglamalaridan hisoblab topish mumkin.

Ishqorli akkumulyator: nikel (III)-gidroksid (musbat) va temir (manfiy) elektrodlardan iborat. Elektroit sifatida o'yuvchi kaliyning to'yingan eritmasi ishlatiladi. Bu elementning zanjiri quyidagicha ifodalanadi:

$$Fe\ |KOH|\ Ni(OH)_3.$$

Akkumulyator zaryadsizlangan (ishlagan)da quyidagi jarayonlar boradi: ***musbat elektrodda***

$$2Ni(OH)_3 + 2e^{-} \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^{-}$$

manfiy elektrodda

$$Fe - 2e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$

$$\underline{Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e}$$

$$Fe + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$$

Demak, umumiy reaksiya:

zaryadlanganda →

$$Fe + 2Ni(OH)_3 \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

← zaryadsizlanganda

Ishqorli akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi **1,35–1,39** ***volt***ga teng.

Bundan tashqari, *kadmiy-nikel* va *kumush-rux* ishqoriy akkumulyatori ham mavjud.

Galvanik elementlarda elektr oqimi oksidlovchi-qaytaruvchi kimyoviy reaksiyalar energiyasi hisobiga vujudga kelishini ko'rdik. Sanoatda ham elektr energiya oksidlovchi kislorod bilan qaytaruvchi yoqilg'i *(masalan,* ko'mir) o'rtasida boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidan hosil bo'ladigan energiya hisobiga vujudga keladi. Bu jarayon bir oz murakkabroq boradi. Oldin kimyoviy

energiya issiqlik energiyasiga, issiqlik energiyasi mexanik energiyaga va nihoyat, mexanik energiya elektr energiyaga aylanadi. Lekin bu xil jarayonlarda *foydali ish koeffitsiyenti* 40 %dan oshmaydi. Yoqilg'i energiyasini to'g'ridan to'g'ri elektr energiyaga aylantirish mumkin *(bu ishning mumkinligi XIX asrning oxirlarida isbotlangan)*. Bunday elementlar vodorod *(yoqilg'i)* va kislorod *(oksidlovchi)* galvanik elementidir:

$$(Ni)H_2 | 30-40\ \%KOH | O_2(Ni).$$

Bu element ishlaganda quyidagi jarayon boradi:

manfiy qutbda: $2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$;

musbat qutbda: $O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^- - 4e^-$;

umumiy reaksiya: $2H_2O + O_2 = 2H_2O$ (suyuq).

Bu elementni EYuK **0,7–0,9** ***volt***ga, oqim zichligi 200–300 m/sm^2 ga yetadi.

Yoqilg'i elementlarini muntazam ravishda ishlashini ta'min qilish va qutblanishini oldini olish maqsadida turli katalizatorlar qo'llaniladi. Manfiy qutbda – *volfram karbamid, metall sulfidlari* (molibden, kobalt, nikel va volframning sulfidlari), musbat qutbda – *platina, kumush va magniy* kabi metallarning katalizatorlari qo'llaniladi.

Hozir boshqa yoqilg'i elementlari ham bor. Ularning foydali ish koeffitsiyenti 75–90 %. Korroziya jarayonida metallar o'zlarining oksid va gidroksidlariga aylanadi. Oksid va gidroksidlar metallga nisbatan barqarordir, shunga ko'ra, termodinamika prinsiplariga binoan bu jarayon o'z-o'zicha boradigan jarayondir.

Masalan, gidrazin-havo elementi:

$$N_2H_4/KOH/havo.$$

Manfiy qutbda nikel, aktivlangan palladiy katalizatori qo'llaniladi. Metanol-havo elementi: ***CH_3OH | kislota*** yoki ***ishqor | havo.***

Manfiy qutbda – platina, palladiy katalizatorlari qo'llaniladi.

Metallarning elektrokimyoviy korroziyasi

Elektrokimyoviy korroziya mexaniznı. Metallar havo, tuz, suv, kislota va ishqor eritmalari ta'sirida yemiriladi. Metallarning, umuman, turli moddalarning tashqi muhit bilan kimyoviy yoki elektro-

kimyoviy ta'sirlanishi natijasida buzilishi va yemirilishiga ***korroziya*** deyiladi.

Korroziya xalq xo'jaligiga juda katta zarar yetkazadi.

Tabiiy sharoitda metallar korroziyaga uchrashi mumkin. Korroziyaning xillari o'zining mohiyati, mexanizmi jihatidan bir-biridan juda keskin farq qiladi. Korroziya fizik-kimyoviy tabiatiga ko'ra ikki xil bo'ladi: kimyoviy korroziya va elektrokimyoviy korroziya.

Kimyoviy korroziya yuqori haroratda metallga noelektrolit suyuqlik-gazlar ta'sir qilganda kimyoviy reaksiya natijasida sodir bo'ladi. Yuqori harorat ta'sirida havoda temirning zanglashi bunga misol bo'ladi. Lekin past haroratda yuqori tezlik bilan boradigan elektrokimyoviy korroziya xili ham juda ko'p tarqalgan. Xalq xo'jaligida ko'p zarar shu xil korroziyadan keladi. Quyida biz faqat elektrokimyoviy korroziya to'g'risida bahs yuritamiz.

Elektrokimyoviy korroziya metallar elektrolit eritmalari muhitida turganda sodir bo'ladi. Korroziya oqibatida oksidlar va gidroksidlar hosil bo'ladi. Shunday qilib, korroziyaning kimyoviy sababi metall oksidi va gidroksidining shu metallga nisbatan barqaror bo'lishidir. Korroziya mexanizmi galvanik element hosil bo'lishidan iborat. Shunday qilib, metallning elektrokimyoviy korroziyaga uchrashi ularda elektr galvanik elementlarning hosil bo'lishi bilan bog'liq.

Metallar ko'pincha sof bo'lmaydi, metall buyumlar esa asosan metall qotishmalaridan tayyorlanadi. Shuning uchun metall yoki metall buyum elektrolit eritmasiga tushirilsa yoki nam havoda qoldirilsa, galvanik elementlar hosil bo'ladi. Metallning o'zi bir qutb bo'lsa, undagi aralashma ikkinchi qutb bo'ladi va shu metallning o'zi qutblarni tutashtiruvchi o'tkazgich vazifasini bajaradi. Natijada galvanik elementlar ishlay boshlaydi. Oksidlanish jarayoni borayotgan qutb anod, qaytarilish jarayoni borayotgan qutb katod deyiladi. Shunga ko'ra, elektrolizda oksidlanish musbat qutbda va qaytarilish manfiy qutbda boradi, galvanik-elementlarda esa aksincha. Shuning uchun ham elektrolizda manfiy qutb katod va musbat qutb anod bo'ladi, galvanik elementlarda aksincha, manfiy qutb anod, musbat qutb esa katod bo'ladi. Bu vaqtda yuqorida ko'rib o'tilganidek, elektromanfiyroq metall manfiy qutb anod bo'lib, metall gidratlangan ion ($Mn^{\cdot}H_2O$) holida eritmaga o'tadi, ya'ni oksidlanadi.

Katodda esa eritmadagi H_3O^+ ioni metalldan elektrodni olib zaryadsizlanadi (qaytariladi):

$$2H_3O^+ + e^- \rightarrow 2H_2O + H_2.$$

Natijada katod maydonida vodorod ajralib chiqadi. Elektron metall yuzasi bo'yicha harakat qiladi va yuqoridagi reaksiya natijasida yuzadan chiqib ketadi. Shunday qilib, korroziya metall yuzasidan elektron ketishi bilan boshlangan.

Metall toza bo'lganda ham uning ma'lum joylari turli fizik-kimyoviy xossaga ega bo'lishi natijasida mikroelement hosil bo'lishi mumkin. Masalan, toza alyuminiy yoki temir tayoqchasi bukilsa, bukilgan joyi anod, bukilmagan joyi esa katod bo'ladi. Temir tayoqchalarning bukilgan joyi ko'proq korroziyalanganini ko'rgan bo'lsangiz kerak. Kristallarning yuzasi anod, kristallarning ichi esa katod bo'ladi. *10.4-rasmda* kislota eritmasiga tushirilgan metallarning korroziyalanish jarayoni tasvirlangan.



10.4-rasm. **Korroziyalanish sxemasi**

Katod jarayonini osonlashtiruvchi moddalarning mavjudligi korroziyani tezlatadi. Masalan, katod qismida vodorod ioni qaytarilayotgan bo'lsa, eritmada mavjud bo'lgan oksidlovchilar (masalan, suvda erigan kislorod) ajralib chiqayotgan vodorod atomi bilan birikib, H^+ ionining qaytarilishini osonlashtiradi (kislorodning qutbsizlanishi).

Yuzadan elektronning ketishini osonlashtiruvchi va elektronni o'ziga oson birlashtiruvchi faktorlar – moddalar korroziyani tezlata-

di. Bunday modda oksidlovchilardir. *Masalan*, eritmada (suvda) doimo kislorod erigan bo'ladi va quyidagi reaksiya boradi

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \quad ....(1).$$

Bu reaksiya bo'yicha kislorodning qaytarilish potensiali OH^- ionining qaytarilish potensialidan musbatroq va demak, «*a*» reaksiya «*b*»ga nisbatan osonroq *(oldin)* boradi.

Demak, elektrokimyoviy korroziya elektr oqimining vujudga kelishi bilan bog'liq ekan. Shunday ekan, korroziya tezligi elektr oqimining miqdoriga, bu esa element qutblaridagi potensiallar ayirmasiga proporsionaldir. Elektrod potensiali ayirmasi anod maydonida vodorod ionining konsentratsiyasiga va vodorodning ajralib chiqish potensialiga, ya'ni vodorodning o'ta kuchlanishiga bog'liq, bu esa anod elektrodning tabiatiga – qaysi metalldan yasalganiga bog'liq.

C_{H^+} ning ortishi va o'ta kuchlanishning kichik bo'lishi bu ayirmani oshiradi. O'ta kuchlanishning kattalashishi esa elektrodning potensialini manfiylashtiradi va natijada potensiallar ayirmasi kamayadi. Shunday qilib, vodorod o'ta kuchlanishining o'zgarishi qarama-qarshi natijaga olib keladi, u ko'paysa, $\Delta\varphi$ kamayadi. Natijada korroziya sustlashadi, lekin elektrodda vodorodning ajralishini qiyinlashtiradi va aksincha. Anod uchastkada qutbsizlantiruvchi *(depolyalizator*, masalan, kislorod) kiritilsa, o'ta kuchlanishning o'zgarishi, sezilarli bo'lmaydi. Shuning uchun qutblanish *(qutblovchi moddalar)* elektrokimyoviy korroziyani susaytiradi, aksincha yuqorida kislorod misolida ko'rib o'tilganidek, *qutbsizlantiruvchi moddalar korroziyani tezlashtiradi.*

Korroziyaning borishiga pH ning qiymati ham katta ta'sir etadi. H^+ ionlari konsentratsiyasining ko'payishi ularning katodda zaryadsizlanishini osonlashtiradi va demak, korroziyani kuchaytiradi.

Metallarni korroziyadan saqlash usullari

Korroziyaga *qarshi kurash* usullarining hammasi metall sirtini elektrolit muhitidan ajratish va mikrogalvanik elementlar elektr oqimini kamaytirishga asoslangan. Biz bu usullarning ba'zilari bilan tanishib o'tamiz.

Korroziyaning borishiga *oksid va gidroksidlardan* iborat korroziya mahsulotlari katta qarshilik ko'rsatadi. Bu mahsulotlar metall sirtida ***yupqa parda*** hosil qiladi. Bu parda metallni yanada korroziyalanishdan saqlab qoladi. Oksid yoki gidroksid pardalarni korroziyadan saqlashni **V.A. Kistyakovskiy** yaxshi tekshirgan. *Masalan*, alyuminiy temirga qaraganda yuqori musbat potensialga ega bo'lganligi uchun temirdan ko'ra osonroq korroziyalanishi kerak. Lekin shunga qaramasdan, atmosferada alyuminiy korroziyaga temirdan ko'ra ancha chidamlidir. Buning sababi shundaki, alyuminiy korroziyalanganda, uning sirti zich oksid parda bilan qoplanadi. Bu parda qalinlashgan sari *(ularning qalinligi 50 - 100 Å ga yetadi)* metall ichiga *havoning kirishi qiyinlashadi*, natijada korroziya to'xtaydi. Bunday pardalar hamma metallarda bo'ladi. Lekin ularni korroziyadan saqlanish xususiyati har xildir.

Metallar *passivlashganda, ularning korroziyaga bardosh berish xususiyati kuchayadi.* Metallarning passivlanishida yuqorida aytib o'tilgan oksid va shu singari pardalarning asosiy rol o'ynashi yaxshi isbotlangan. Metallar passivlashganda, ularning ion holida eritmaga o'tishi qiyinlashadi.

Metallarni korroziyadan saqlashda ***metallni passivlash usuli*** alohida ahamiyatlidir. Metallarni reaksiyaga kirish moyilligini yo'qotishga *(yoki sustlashtirishga)* **passivlanish jarayoni** deyiladi. Passivlashgan metallarning kimyoviy xossalari ham o'zgaradi. Ular reaksiyaga sust kirishadi. Kuchlanishlar qatorida o'z o'rinlarini o'zgartiradi. Passiv holdagi temir mis tuzlari eritmasidan misni siqib chiqara olmaydi. Elektroliz vaqtida xromdan yasalgan anod eritmaga aktiv holda Cr^{3+} kationini, passiv holda esa CrO_4^{2-} anionini beradi. Marganesdan yasalgan anod passivlanish darajasiga qarab, Mn^{2+}, Mn^{4+} yoki MnO_2^- ionini yuboradi.

Metallarni ikki usul bilan kimyoviy va elektrokimyoviy usul bilan passivlashtirish mumkin.

Kimyoviy usul. Ba'zi metallarni (masalan, *temir, nikel, xrom)* konsentrlangan nitrat kislota, bixromat, permanganat, xlorat kabi oksidlovchilar bilan passivlashtirish mumkin. Ba'zi metallar *(xrom, oltin, platina)* sovuqda havodagi kislorod ta'sirida ham passivlanishi mumkin.

Elektrokimyoviy passivlash. Anodga, ya'ni metall elektrodga muvozanat potensialidan katta potensial berilsa, u passivlashishi mumkin. *Masalan*, nikelli elektrodga tashqaridan beriladigan oqimning zichligini oshira borilsa, oqimning kichik zichligida elektrodda Faradey qonuniga muvofiq *Ni* ajralib chiqadi. Oqim zichligi ma'lum darajaga yetganda anodning potensiali keskin oshadi va oqim kuchi kamayadi. Bu vaqtda *Ni* ning eritmaga o'tishi to'xtaydi. Shunday qilib nikel passivlashadi.

Passivlanish sharoitiga muhitning reaksiyasi, unda turli aralashmalarning mavjudligi va temperatura ta'sir ko'rsatadi. *Masalan*, nikel, molibden, volframlarning passivlanishi ishqoriy muhitga qaraganda kislotali muhitda kamroq oqim zichligida sodir bo'ladi, xrom uchun aksincha, *eritmada Cl^- ionining mavjudligi passivlanish vaqtini uzaytiradi (sekin* passivlashadi*)*, aksincha yodat, bromat ionlarining mavjudligi passivlanishni tezlatadi. Haroratning ko'tarilishi passivlanishni qiyinlashtiradi va yuqori oqim zichligini talab qiladi.

Passivlashgan metallni qaytadan aktiv holatga keltirish mumkin. Agar passivlangan metallni katod sifatida ishlatilsa, aktiv holatga o'tadi. Suv ostida, suyultirilgan kislotali eritmada, galloid ionlarini tutgan eritma qaytaruvchi moddalar eritmasi ichida suyuqlanganda, mexanik ravishda metall sirti qirib tashlanganda ham aktiv holatga o'tadi. Isitish o'tish jarayonini tezlatadi.

Korroziyaga qarshi kurashning eng ko'p qo'llaniladigan usuli *korroziyalanishi mumkin bo'lgan metallning sirtini boshqa materiallar bilan qoplashdan iborat.* Bu qoplamalar, asosan, metall sirtini elektrolit muhitidan ajratib, *mikrogalvanik elementlar* hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaydi. Shuning uchun qoplamalar zich bo'lishi, ular korroziyadan saqlanuvchi metall yuzasiga bir tekisda va yaxshi yopishishi kerak. Hozirgi vaqtda turli qoplamalar ishlatiladi.

Qanday qoplamadan foydalanish korroziyalanuvchi metall yoki metall buyumning qaysi sharoitda ishlashiga bog'liq. *Masalan*, turar joylarda ishlatiladigan va zarb yemaydigan, ishqalanmaydigan metall buyumlar laklanadi yoki ularning sirtiga kimyoviy usulda ishlov beriladi: temir buyumlar toblanadi, fosfatlantiriladi, alyuminiy buyumlar esa oksidlantiriladi.

Suyuqlik ichida *(suvda, tuz, kislota va asos* eritmalarida) ishlashga mo'ljallangan metall buyumlar metall va metallmaslar bilan qoplanadi. Suv yoki nam havoda ishlaydigan buyumlar ruxlanadi, sulfat kislota ichida ishlaydigan buyumlar qo'rgoshin bilan qoplanadi, idish-tovoq, sovun zavodi asboblari, umuman, organik moddalar eritmasi va oziq-ovqat mahsulotlari uchun mo'ljallangan buyumlar esa nikellanadi va hokazo.

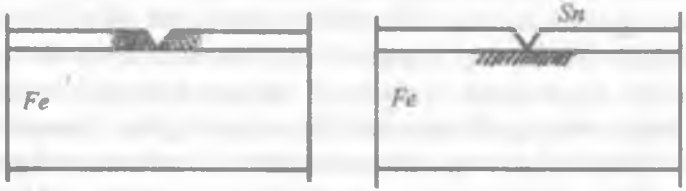
Agar buyumlarni korroziyadan saqlash bilan birga, ularni chiroyli qilish ham kerak bo'lsa, bunday buyumlar nikellanadi, xromlanadi, kumushlanadi va hokazo.

Agar buyumlarni korroziyadan saqlash bilan birga, ularni mexanik ta'sirlarga chidamli ham qilish kerak bo'lsa, bunday buyumlarning sirti xrom bilan qoplanadi.

Metall yoki metall buyumlarni korroziyaga bardosh beradigan materiallar bilan qoplash usullariga to'xtalib o'tamiz.

Bu qoplamalar korroziyadan saqlash tabiatiga ko'ra ikki guruppaga: anod qoplama va katod qoplama gruppalariga bo'linadi. *Anod qoplama* ma'lum muhitda, qoplanayotgan metall qoplanuvchi metallga qaraganda manfiyroq elektrod potensialiga ega bo'ladi, ya'ni kuchlanishlar qatorida qoplanuvchi metallardan yuqorida turadi. *Katod qoplama* esa buning aksidir. Temirni rux bilan qoplash anod qoplamaga, temirni qalay bilan qoplash katod qoplamaga misol bola oladi.

Agar qoplama qoplanuvchi metallni tashqi muhitdan to'la ajratib tursa, bu ikki qoplama orasida prinsipial farq qolmaydi. Lekin qoplamalarning bir joyi yemirilsa va qoplanuvchi metall tashqi muhit bilan bog'lanib qolsa, ular orasida farq hosil bo'ladi. Bu holatni ruxlash va qalaylash misolida tushuntiramiz (*10.5-rasm).*



10.5-rasm. **Katod va anod qoplamalar:**
a — ruxlash (*anod qoplama*); *b* — qalaylash (*katod qoplama*).

Faraz qilaylik anod qoplamada (masalan, ruxlanish) qoplamaning bir joyi ko'chib, qoplanuvchi metall (masalan, temir) nam havo bilan tegishib qolgan bo'lsin. Bu vaqtda xuddi shu joyda mikrogalvanik element hosil bo'ladi. Rux temirga qaraganda elektromanfiy bo'lganligi uchun rux anod qutb, temir esa katod qutb bo'ladi. Natijada rux korroziyalana boshlaydi va rux to'liq yemirilib bo'lguncha temir korroziyalanmaydi. Demak, anod qoplanishida qoplama buzilsa, ya'ni bir oz joy ko'chib ketsa, qoplamaning o'zi korroziyalanib, qoplanuvchi metall korroziyalanmaydi.

Katod qoplashda (qalay bilan qoplanganda) anod qoplashning aksi sodir bo'ladi.

So'nggi vaqtlarda, ayniqsa, kislotali muhitda boradigan korroziyaga qarshi kurashda, jarayonni sekinlatuvchilar *(ingibitorlar)* keng ishlatila boshlandi.

Ingibitorlar ko'pincha, organik moddalardan iborat bo'ladi. Ular kimyoviy tarkiblari jihatidan bir necha gruppaga bo'linadi. Ingibitorlar ta'sir qilish mexanizmi jihatidan ham bir necha gruppaga bo'linishi mumkin. Ularning ba'zilari metallning sirtiga o'tirib yupqa parda hosil qiladi va natijada metallni korroziyadan saqlaydi; ba'zilari metallning hamma sirtiga bir tekis emas, balki faqat katod va anod qismlarigagina adsorbsiyalanadi, ba'zilari esa eriyotgan metall ioni ta'sirida koagulyatsiyalanadi va hokazo.

Korroziyaga qarshi kurashda korroziyalanuvchi metallga turli moddalar qo'shiladi, ya'ni ularga kimyoviy ishlov beriladi. *Masalan,* po'latga xrom va nikel qo'shilsa, po'lat zanglamaydigan bo'ladi.

Qo'shiladigan moddalarning ba'zilari anod fazasining, ya'ni anod vazifasini o'tayotgan metallning termodinamik puxtaligini oshiradi, ba'zilari ularni susaytiradi, ba'zilari katod fazasining sirtini yaxshilaydi. Shuningdek, korroziya mahsulotini metall sirtiga yaxshi yopishtiradi va hokazo.

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Elektroliz qanday jarayon?
2. Faradey qonunlarini bilasizmi?
3. Qutblanishlarning paydo bo'lishini tushuntiring.

4 Kimyoviy qutblanishni qanday yo'qotsa bo'ladi? Konsentratsion qutblanishni-chi?

6 Ajralish potensiali nima?

7 Ajralish kuchlanishi deb, nimaga aytiladi?

8 O'ta kuchlanish hodisasi

9 Elektroliz jarayoning qonunlari

10. Elektroliz jarayonmg qo'llanilishi.

11 Metallarning korroziyalanishi va uning turlari.

12 Nomuvozanat elektrokimyoviy jarayonlar deb, nimaga aytiladi va bu jarayonlarni izohlang

13 Metallarning elektrokimyoviy korroziyasi

14 Metallarni korroziyadan saqlash usullari

15. Akkumulyatorlar va ularning turlari

16 Akkumulyatorlarning ishlash prinsipi

XI bob. KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASI. RASMIY (FORMAL) KINETIKA

Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi – kimyoviy reaksiyalarning tezligiga turli omillarning, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, ularning konsentratsiyasiga, reaksiya berayotgan harorat, katalizatorning ishtirok etish-etmasligini va boshqa bir qancha omillarning ta'sirini o'rganadi.

Reaksiya tezligini oshirish va reaksiyaga xalal beradigan qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish sanoatning *ishlab chiqarish unumini oshirishga*, xomashyodan to'laroq foydalanishga, kam vaqt ichida ko'p mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi.

Ilmiy jihatdan olganda esa kimyoviy reaksiyalar kinetikasini tekshirish reaksiyalarning qanday borishi, ya'ni ularning mexanizmini o'rganishga yordam beradi. Bu esa kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini va ularning tezligini boshqarishga imkon yaratadi. Dastlabki vaqtlarda asosiy e'tibor kimyoviy reaksiyalarni sinflarga ajratishga hamda ularning borishini ifodalaydigan tenglamalarni topishga qaratilgan. Ammo, tekshirishlar oddiy reaksiyalar bilan chegaralanib, bunda reaksiyani murakkablashtiradigan omillar hisobga olinmagan edi. Reaksiyalarni shu tariqa tekshirish fizikaviy kimyo tarixida ***rasmiy kinetika*** nomi bilan yuritiladi. Rasmiy kinetikaning rivojlanishida **Vant-Goff, S. Arrenius, A.V. Rakovskiy** va boshqalarning ishlari muhim ahamiyatga ega.

Kimyoviy reaksiya tezligi

Kimyoviy reaksiyalarning o'zgarmas haroratda *reaksiya tezligi bilan reagentlarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan sohasi* **rasmiy (formal) kinetika** deyiladi.

Reaksiyalar statik va dinamik sharoitlarda olib borilishi mumkin. *Statik sharoitda* reaksiya berk idishda, demak, o'zgarmas hajmda olib boriladi. *Dinamik usulda* esa reagentlar reaksiya borayotgan hajmdan *(masalan, trubkadan)* uzluksiz yuboriladi.

O'zaro ta'sirlanayotgan moddalar molekulalarini aktivlash uchun kerak bo'lgan energiya turiga qarab – *termik, fotokimyoviy va radiatsion* – kimyoviy reaksiyalar xillari mavjud

Termik reaksiyalarda molekulani aktivlash uchun – *issiqlik*, fotokimyoviy reaksiyalarda – *nur (kvant nuri)*, radiatsion kimyoviy reaksiyalarda yadroni parchalanishi natijasida elementar *zarrachalarning nurlanishi* (α, β, γ – nurlanish) energiyalaridan foydalaniladi.

Kimyoviy reaksiyalar bir xil fazalarda borsa – *gomogen*, fazalarni ajratib turuvchi chegaralarda sodir bo'lsa – *geterogen kimyoviy reaksiyalar*, deb ataladi. Amalda reaksiya bir nechta bosqichlarda borishi mumkin *(murakkab reaksiyalarda)* va shunga ko'ra agarda biroita reaksiya bosqichi – gomogen, boshqa bosqichi esa geterogen ravishda borsa, bu xildagi jarayonni – gomogen-geterogen reaksiya deyiladi. *Masalan, KCl* tuzini olishda oldin gaz fazadagi *Cl* va H_2 o'zaro gomogen ravishda reaksiyaga kirishsa va hosil bo'lgan *HCl* kristall holdagi *KOH* bilan geterogen ravishda o'zaro ta'sirlanib *KCl* ni hosil qiladi. Quyidagi reksiyalar gomogen va geterogen ravishda boruvchi reaksiyalardir.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$$

$$Zn(q) + 2H^+(s) \rightarrow Zn^{2+}(s) + H_2(g).$$

Bu reaksiyalardagi tezlik:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} = \frac{d}{d\tau}\left(\frac{n}{V}\right) = \frac{dC}{d\tau}$$

ga teng va gomogen reaksiyalarda [konsentratsiya/vaqt] hajm o'zgarmaydi. Ularda $C = \frac{n}{V}$ ga tengdir.

Kimyoviy reaksiya tezligi deb, vaqt va hajm birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining o'zgarishiga aytiladi.

Kimyoviy reaksiya tezligi vaqt funksiyasi bo'lib, vaqt o'tishi bilan uzluksiz o'zgarib boradi, ya'ni reagentlar **(*A*)** miqdori vaqt oralig'ida **kamayib borsa**, **(*B*)** mahsulot esa **ortib boradi.** Natijada reaksiya tezligi ham har xil vaqtda turlicha bo'ladi.

Shuning uchun hajm o'zgarmasdan boruvchi gomogen reaksiyalardagi haqiqiy tezlik reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentra-

tsiyalarining cheksiz vaqt ichida o'zgargan *cheksiz kichik miqdoriga* teng bo'ladi:

$$v = \frac{dC}{d\tau}; \quad v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{d\tau}$$

bu yerda: v – reaksiyaning kuzatilgan tezligi, m – moddalarning *mol* soni, C – konsentratsiya, τ – vaqt, V – hajm ($C=m/V$ ga teng).

Turli reaksiyalar tezligini *taqqoslash* mumkin bo'lsin uchun tezlik hajm birligida hisoblanadi. Lekin hajm o'zgarmaganda statik tajribalarda hajm (V) ifodasi, odatda, tushirib qoldiriladi.

Agar reaksiyalar hajmi (V) o'zgarishi bilan borsa, u holda tezlik:

$$v = \pm \frac{d}{d\tau}\left(\frac{n}{V}\right) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} - \frac{n}{V^2} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{dC}{d\tau} - \frac{C}{V}\left(\frac{dV}{d\tau}\right)$$

ga teng bo'ladi.

Gaz fazasida boradigan reaksiyalar tezligi:

$$v = \pm \frac{dP}{d\tau} [Pa/s]$$

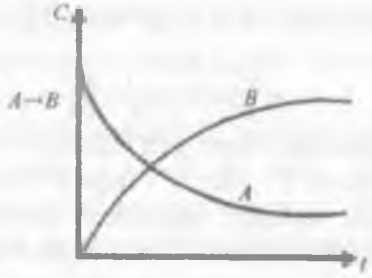
bo'yicha aniqlanadi.

Moddalar ekvivalent miqdorida reaksiyaga kirishgani uchun reaksiya tezligini reaksiyaga kirishuvchi moddalardan yoki reaksiya natijasida hosil bo'layotgan *mahsulotlardan birortasining konsentratsiyasini vaqtga qarab o'zgarishi bilan ifodalash mumkin.* Odatda, qaysi moddaning miqdorini aniq o'lchash *(analiz qilish)* oson bo'lsa, reaksiya tezligi ayni shu modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Lekin reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi vaqt o'tishi bilan *kamayib boradi*, reaksiya natijasida hosil bo'layotgan moddalarning kontsentratsiyasi esa aksincha, ko'payib boradi (*11.1-rasm*). Reaksiya tezligi (v) ikkala holda o'lchanganda ham *musbat qiymatli* bo'lishi uchun dastlabki moddalar konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchaganda $dc/d\tau$ oldiga manfiy (–), reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanganda tezlikni topish tenglamasini oldiga esa musbat ishora (+) qoyiladi. Shunday qilib:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau} \qquad \text{(XI.1)}$$

Reaksiya tezligi moddalarning tabiatiga, haroratga, katalizatorga, konsentratsiya va boshqa faktorlarga bog'liq.



11.1-rasm. **Reaksiyaning kinetik egrilari**

Reaksiya tezligi bilan modda konsentratsiyasi orasidagi bog'lanish **massalar ta'siri qonuni** bilan ifoda etiladi. Bu qonunga **1867**-yilda **Guldberg** va **Vaagelar** quyidagicha ta'rif berishgan.

O'zgarmas haroratdagi kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsional.

Massalar ta'siri qonuniga muvofiq quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsa:

$$aA + bB = dD + gG$$

reaksiyaning tezligi quyidagicha qayd etiladi:

$$v = k[A]^a[B]^b \qquad \text{(XI.2)}$$

bu yerda k – proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, **tezlik konstantasi,** deb ataladi. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalar har birining konsentratsiyalari birga teng bo'lsa, $v=k$ bo'ladi.

Demak, tezlik konstantasi (k) reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining qiymati birga teng bo'lgandagi *reaksiya tezligidir*. Shuning uchun ba'zan *solishtirma tezlik*, deb ham ataladi. Kinetik hisobotlarda «k»ning qiymati topiladi, zarur bo'lsa, ma'lum konsentratsiyada boradigan tezlikni (v), (XI.2) tenglamadan foydalanib hisoblanadi.

(XI.2.) tenglama *ideal va suyultirilgan* eritmalar ishtirokida boruvchi reaksiyalarni tezligini aniqlash imkonini beradi. Agarda reaksiya *konsentrlangan real eritmalar bilan sodir bo'lsa,* unda konsentratsiya qiymati o'rniga modda aktivligi olinadi va bu tenglama

$$v = ka_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B} \qquad \text{(XI.2.a)}$$

ga teng bo'ladi.

Tezlik konstantasining qiymati – reaksiyaga kirishuvchi moddalarning *tabiatiga, haroratga va katalizatorga, erituvchining tabiatiga, pH* bog'liq bo'lib, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasiga (yoki parsial bosimga) bog'liq emas *k ning qiymati turli reaksiyalar tezligini solishtirish imkonini beradi.*

Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflanishi

Kimyoviy reaksiyalarni kinetik jihatdan bir qancha gruppalarga bo'lish mumkin. Bu hol ma'lum reaksiyalar orasida umumiylik borligini ko'rsatadi. Bu umumiylikka sabab moddalarning reaksiyaga kirishish xususiyatlari orasida o'xshashliklar mavjudligidir.

Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflarga ajratilishini (klassifikatsiyasini) dastlab **Vant-Goff** taklif qildi. Vant-Goff klassifikatsiyasida reaksiyaning meyorlar darajasida (normal) borishiga xalal beruvchi va uni murakkablashtiruvchi ta'sirlar *(reaksiya vaqtida chiqadigan issiqlik, avtokataliz, idish devorlarining ta'siri va boshqalar)* hisobga olinmagan.

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan **molekulyarligi va tartibi bilan xarakterlanadi**.

Kimyoviy reaksiya molekulyarligi deganda bitta elementar aktda to'qnashgan molekulalar soni tushuniladi. Molekulyarligi bo'yicha:

– **monomolekulyar (bir);**

– **bimolekulyar (ikki);**

– **trimolekulyar (uch) reaksiyalar uchraydi.**

Tajribada uch molekulali reaksiyalardan yuqori molekulyar reaksiyalar uchramaydi. Chunki uchdan ortiq molekulaning bir vaqtda to'qnashuvi ehtimoldan uzoq.

Odatda, ko'pchilik reaksiyalar bimolekulyar bo'ladi. Ko'pincha reaksiya tenglamasi reaksiyada bir qancha molekula ishtirok etishini ko'rsatadi. Reaksiya tenglamasiga qaraganda reaksiya *ko'p molekulali* bo'lishi kerak edi, lekin haqiqatda ko'p molekulali bo'lmaydi. Tenglamada ko'rsatilgan molekulalarning hammasi bir vaqtda reaksiyaga kirishadi, deb bo'lmaydi. Reaksiya esa *birin-ketin* yoki

parallel boradigan bir qancha oddiy reaksiyalarning majmuidan iborat bo'ladi. Yuzaki qaraganda, reaksiyaning bunday murakkab yo'llar bilan borishi uni sustlashishiga olib keladi, deb o'ylash mumkin, lekin ko'pincha reaksiya tezligi bunday murakkab yo'llar bilan borganda, birdaniga borgandagiga qaraganda ortiq bo'ladi. Quyida statik sharoitda boradigan reaksiyalarning rasmiy kinetikasini ko'rib chiqamiz.

Oddiy reaksiyalar

Agar bir vaqtda bitta reaksiya borsa, oddiy reaksiya deyiladi. Oddiy reaksiyalar *mono-, bi-* va *ko'p molekulali* bo'lishi mumkin.

Monomolekulyar reaksiyalar.

Monomolekulyar reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin: $A \rightarrow B$ yoki $A \rightarrow B+C$.

Bu xildagi reaksiyalarga ba'zi ajralish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta gruppalanishi, izomerlanish reaksiyalari misol bo'la oladi:

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

$$CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CH_3N_2CH_3 \rightarrow 2CH_3 + N_2$$

azometan

va gaz fazada boradigan reaksiyalari monomolekulyar reaksiyalar jumlasidandir. Monomolekulyar reaksiyalarning tezligi:

$$v = k \cdot C$$

bilan ifodalanadi, yoki

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc. \qquad \text{(XI.3)}$$

Bu yerda C – dastlabki modda konsentratsiyasi *(gazlardagi reaksiyalarda konsentratsiya o'rniga parsial bosim olinadi).*

Monomolekulyar reaksiyalarda k ning o'lchami 1/vaqt, ya'ni τ^{-1} bilan ifodalanadi. Demak, k ning son qiymati vaqtning qanday o'lchov birligida olinishiga bog'liq.

k ni topish uchun (XI.3) tenglamani integrallash kerak:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc \quad \text{yoki} \quad -\frac{dc}{c} = kd\tau,$$

bundan,

$$-\ln\frac{C_0}{C} = k\tau + A$$

kelib chiqadi.

Bu yerda A – integrallash konstantasi, τ=0 bo'lganda $A = -\ln C_0$ bo'ladi. C_0 – olingan moddaning dastlabki konsentratsiyasi, C esa t vaqtdagi konsentratsiyaning qiymatini o'rniga qo'ysak:

$$K = \frac{1}{\tau}\ln\frac{C_0}{C};\quad k = \frac{2,3}{\tau}\lg\frac{C_0}{C}.$$

Bundan τ – vaqtdagi konsentratsiya (C)

$$C = C_0 e^{-k\tau}$$

kelib chiqadi.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning miqdorini ularning konsentratsiyasi bilan emas, balki olingan moddalarni *mol* soni bilan ifodalaylik. Reaksiyaning boshlanishida, ya'ni τ=0 bo'lganda, V hajmda *a mol* modda bor, deb faraz qilaylik. τ vaqt o'tgandan so'ng *x mol* modda reaksiyaga kirishgan bo'lsin.

Demak, dastlabki moddaning τ vaqtdagi miqdori (a–x) *mol* ga teng va:

$$C_0 = \frac{a}{V};\quad C = \frac{a-x}{V};\quad \frac{1}{V}\cdot\frac{dc}{d\tau} = \frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{d\tau}$$

bo'ladi.

Bu ifodalarni (XII.3) tenglamaga qo'ysak:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x) \qquad \text{(XI.4)}$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaga hajm (V) kiritilgan emas, demak, monomolekulyar reaksiyalarning tezligi suyultirishga bog'liq bo'lmaydi, ya'ni reaksion aralashma suyultirilsa, tezlik o'zgarmaydi. Boshqacha qilib aytganda, reaksiyadan so'ng olingan moddaning miqdori gazlar uchun umumiy bosimga bog'liq emas.

Amaliy masalalar uchun k ning qiymatini (XI.4) tenglamadan topish ancha qulay. Bu tenglama integrallansa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\frac{a}{a-x};\quad k = \frac{2,3}{\tau}\lg\frac{a}{a-x} \qquad \text{(XI.5)}$$

a va x o'z navbatida, reaksiya uchun olingan va reaksiyaga kirishgan moddaning miqdori

$$x = a(1-e^{-k\tau}) \qquad \text{(XI.6)}$$

Bimolekulyar reaksiyalarga $A+B\rightarrow C$ **yoki** $2A\rightarrow B$ **tipidagi reaksiyalar misol bo'ladi, masalan:**

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

$$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$$

Reaksiya uchun A va B moddalardan a va b *mol* miqdorlarda olingan, deb faraz qilaylik. Agar moddalarning τ vaqt ichida reaksiyaga kirishgan miqdori x *mol* bo'lsa, bu paytda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi

$$\frac{a-x}{V} \quad \frac{b-x}{V}$$

bo'ladi. Bu yerda V – reaksiya uchun olingan moddalarning umumiy hajmi.

Demak, $\frac{1}{v}\frac{dx}{d\tau} = \frac{k^1}{V^2}(a-x)(b-x)$ yoki $\frac{dx}{d\tau} = \frac{k^1}{V}(a-x)(b-x)$.

Demak, bimolekulyar reaksiyalarning tezligi umumiy hajmga teskari mutanosib yoki gaz reaksiyalar uchun umumiy bosimga to'g'ri mutanosibdir.

$$k = \frac{k^1}{v}$$

deb olsak:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x) \qquad \text{(XI.7)}$$

bo'ladi. Bimolekulyar (umuman, ko'p molekulyar) reaksiyalar tezligining suyultirishga bog'liqligi yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdi.

Hajm o'zgarmagandagina k o'zgarmas bo'ladi, uning qiymati (XI.7) tenglamadan topiladi. Agar A va B moddalar *ekvivalent miqdorda olinsa* ($a=b$), (XI.7) tenglama quyidagicha yoziladi

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2.$$

Bu tenglama integrallansa

$$k = \frac{1}{\tau}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right] \qquad \text{(XI.8)}$$

yoki

$$k = \frac{1}{\tau}\cdot\frac{x}{a(a-x)} \qquad \text{(XI.9)}$$

kelib chiqadi.

Agar A va B moddalarning dastlabki *konsentratsiyalari har xil bo'lsa*, (XI.7) tenglama integrallanganda quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b}\left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x}\right]$$

va bu tenglama integrallansa:

$$k\tau = \frac{1}{a-b}[\ln(a-x) - \ln(b-x)] + A$$

kelib chiqadi

A – integrallash doimiyligi

$$A = \frac{1}{a-b}[\ln b - \ln a].$$

Demak,

$$k\tau = \frac{1}{a-b}[\ln(a-x) - \ln(b-x) + \ln b - \ln a]$$

$$k = \frac{1}{\tau}\cdot\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad \text{(XI.10)}$$

(XI.9) va (XI.10) tenglamalardan k ning o'lchamini aniqlash mumkin.

$$[k] = [\tau^{-1}\ c^{-1}]$$

Demak, $k = [\tau^{-1}m^{-1}m^3]$ ya'ni *l/mol*·s bilan ifodalanadi, bunda:

$$c = \frac{m}{V}.$$

Bimolekulyar reaksiyalarning tezligi hajm o'zgarishi *(suyultirish)* bilan o'zgaradi

Uch molekulyar reaksiyalar. Uch molekulali reaksiyalar uch xil ko'rinishda mavjud bo'lishi mumkin, ya'ni

$$3A \rightarrow G + D + \ldots\ldots$$
$$2A + B \rightarrow G + D + \ldots\ldots$$
$$A + B + C \rightarrow G + D + \ldots\ldots$$

Bunday reaksiyalarga

$$A + 2B \rightarrow C \qquad 2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$
$$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

misol bo'la oladi. Lekin bu xil reaksiyalar ko'pincha idish devorlari ishtirokida boradigan jarayonlarda ko'proq uchraydi

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M$$

bu yerda: M – idish devorlari.

Uch molekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasini yuqorida ko'rib o'tilgan usullar yordamida topish mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi o'zaro teng bo'lsa, uch molekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasi

$$k = \frac{1}{2\tau}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]. \qquad \text{(XI.11)}$$

Murakkab reaksiyalar

Yuqorida ko'rib o'tilgan oddiy reaksiyalar orasida ko'pincha bir vaqtning o'zida *bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon, ketma-ket* boradi. Bunday reaksiyalar ***murakkab reaksiyalar,*** deb ataladi.

Murakkab reaksiyalar kinetikasi ta'limotiga ko'ra yonma-yon yoki ketma-ket boradigan oddiy reaksiyalar bir-biriga bog'liq bo'lmaydi, balki har qaysi oddiy reaksiya bir vaqtning o'zida mustaqil (ya'ni, *bir-biriga xalal bermasdan)* boradi degan taxminga asoslangan. Bu taxminga ko'ra, ma'lum sistemada bir vaqtning o'zida bir necha reaksiya borsa, bu reaksiyalarning har biri ham massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi. Sistemada konsentratsiyalarning umumiy o'zgarishi ayrim reaksiyalarda sodir bo'lgan konsentratsiya o'zgarishlari yig'indisiga teng bo'ladi. Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, bu murakkab reaksiyalarning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarining algebraik yig'indisiga, agar ketma-ket borayotgan bo'lsa, eng sekin borayotgan reaksiya tezligiga teng. Murakkab reaksiyalarning xillariga kiruvchi ba'zilarini ko'rib chiqaylik.

Qaytar reaksiyalar. Misol tariqasida chapdan o'ngga ham, o'ngdan chapga ham monomolekulyar ravishda boradigan, ya'ni monomolekulyar qaytar reaksiyalarni tekshirib ko'raylik. quyidagi reaksiyalar monomolekulyar qaytar reaksiyalardir

tiosianat ammoniy tiomochevina

$$NH_4NCS \rightleftarrows (NH_2)_2CS$$

bir-biriga aylanuvchi izomerlar reaksiyasi, masalan:

d – menton ↔ l– menton

Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} B.$$

Bunday reaksiyalarning umumiy tezligi

$$-\frac{dA}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B] \quad \text{yoki} \quad \frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x) - k_2(b+x)$$

bo'ladi. Bu yerda k_1 – to'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi, k_2 – teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

Reaksiya uchun dastlab V hajmda A moddadan a *mol* va B moddadan b *mol* olingan deb faraz qilaylik, t vaqt o'tgandan keyin A moddaning x moli reaksiyaga kirishsin. Bu vaqtda A moddadan $(a-x)$ *mol* qoladi va B moddaning miqdori $(b+x)$ molga teng bo'ladi Demak:

$$\frac{1}{v}\cdot\frac{dx}{d\tau} = k_1\frac{(a-x)}{v} - k_2\frac{(b+x)}{v}$$

yoki yoqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = k_1a - k_1x - k_2b - k_2x =$$

$$= k_1a - k_2b - (k_1+k_2)x = (k_1+k_2)\left[\frac{k_1a-k_2b}{k_1+k_2}\right]$$

Agarda $\frac{k_1a-k_2b}{k_1+k_2} = y$ yoki $y = \frac{k_{x+x}}{k+1}$ (bunda: $K = \frac{k_1}{k_2}$ *muvozanat konstantasi*), deb qabul qilinsa:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1+k_2)(y-x)$$

bo'ladi. Bu tenglama integrallansa:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau}\ln\frac{y}{y-x} \qquad \text{(XI.12)}$$

kelib chiqadi.

Reaksiyani muvozanat qaror topgunga qadar davom ettirib, K orqali uning qiymati topiladi va reaksiya muvozanat holatiga kelganda:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b+x_\infty}{a-x_\infty} \qquad \text{(XI.13)}$$

bo'ladi. Bu yerda K – muvozanat konstantasi, x_∞ – reaksiyaga kirishgan moddaning muvozanat holatdagi miqdori; $(a-x_\infty)$ va $(b+x_\infty)$ moddalarning muvozanat qaror tipgan vaqtidagi konsentratsiyalari Reaksiyani (XI.12) va (XI 13) tenglamalaridan alohida k_1 va k_2 ning qiymatini topish mumkin.

Bimolekulyar qaytar reaksiyalar. Bimolekulyar qaytar reaksiyalarga *murakkab efirlarning ishqorlanishi, vodorod yodidning ajralishi* misol bo'la oladi. Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} C + D.$$

Bunday reaksiyalarning tezligi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)(b - x) - k_2(c + x)(d + x)$$

bo'ladi. Bu yerda: a, b, c, d – reaksiya uchun olingan va reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalarning dastlabki konsentratsiyalari.

Moddalarning dastlabki konsentratsiyasi ekvivalent ($a=b$) miqdorlarda olingan va reaksiyaning boshlanishida reaksiya mahsuloti bo'lmagan, ya'ni $c=0$, $d=0$ bo'lgan, deb faraz qilaylik. Bunday holat tajribada ko'proq uchraydi. Bu holatda yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)^2 - k_2x^2$$

bu tenglama integrallansa:

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a - b} \ln \frac{a(b - x)}{b(a - x)} \qquad \text{(XI.14)}$$

k ning qiymatini aniqlab, a va b larning qiymatlarini $a=b$ sharoitda topish mumkin.

Muvozanat holatida:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x^2}{(a - x)^2} \qquad \text{(XI.15)}$$

bo'ladi. (XI.14) va (XI.15) tenglamalardan k_1 va k_2 ning qiymatlarini topish imkoniyati mavjud.

Tenglama quyidagicha integrallanadi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)^2 - k_2x^2 = k_1a^2 - 2k_1ax - k_1x^2 - k_2x^2 =$$

$$= (k_1 - k_2)x^2 - 2k_1ax + k_1a^2 = (k_1 - k_2)^2\left[x^2 - \frac{2k_1ax}{k_1 - k_2} + \frac{k_1a^2}{k_1 - k_2}\right]$$

bu tenglamada:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 - k_2)\left[x^2 - \frac{2akx}{k - 1} - \frac{ka^2}{k - 1}\right]$$

$K = \frac{k_1}{k_2}$ – *muvozanat konstantasi.*

Bu tenglamaning ildizlari:

$$ab = \frac{k_2 \pm \sqrt{k}}{k-1}$$

bo'ladi.

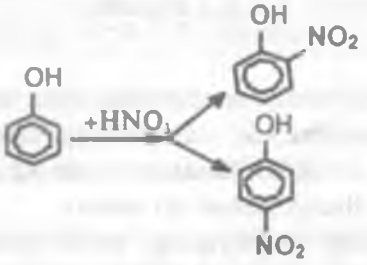
Demak,

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 - k_2)(a - x)(b - x).$$

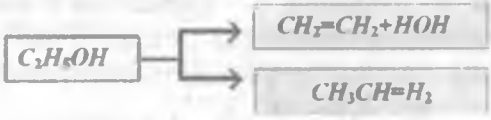
Parallel (*yonma-yon boradigan*) reaksiyalar. Bunda ko'pincha, bitta reagent bir vaqtda ketuvchi bir nechta reaksiyalarda ishtirok etadi. Quyidagi reaksiyalar bunga misol bo'la oladi:



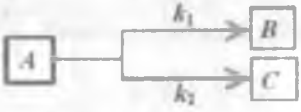
yoki, *masalan*, fenolni nitrolansa *o* va *n* nitrofenol hosil bo'ladi:



Spirt bug'ini yuqori haroratda turli katalizatorlar ishtirokida qizdirilsa:



Bu xil reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:



A moddaning dastlabki miqdori a mol bo'lib, t vaqt ichida x_1 *mol B* modda va x_2 *mol C* modda hosil bo'lgan bo'lsa, olingan moddaning $x_1+x_2=x$ *mol* miqdori reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Natijada τ vaqtda *A* moddadan $(a-x)$ *mol* qoladi.

Demak, B moddaning hosil bo'lish tezligi quyidagicha

$$\frac{dx_1}{d\tau} = k_1 (a - x).$$

C moddaning hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2 (a - x)$$

bo'ladi. A moddaning reaksiyaga kirishish tezligi bu tezliklar yig'indisiga tengdir:

$$\frac{dx}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1 (a - x) + k_2 (a - x)$$

yoki

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(a - x).$$

Bu tenglama integrallansa:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x} \qquad \text{(XI.16)}$$

kelib chiqadi.

Bu tenglamani oddiy monomolekulyar reaksiyaning (XI.5) tenglamasi bilan solishtirsak, ular orasidagi farq shu tenglamaning chap tomonida bir tezlik konstantasi o'rnida ikkita konstanta yig'indisining turishidan iborat ekanini ko'ramiz.

Har qaysi oddiy reaksiyaning tezlik konstantasini aniqlash uchun reaksiya natijasida hosil bo'layotgan moddalar konsentratsiyasining nisbatidan foydalaniladi.

k_1 – qiymati B moddaning, k_2 – qiymati esa C moddaning hosil bo'lish tezligini ifodalaganligi uchun τ vaqtda B va C moddalarning miqdorini o'lchab, quyidagi tenglamani yozish mumkin:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1 (a - x)}{k_2 (a - x)} = \frac{k_1}{k_2} = D = \text{const}. \qquad \text{(XI.17)}$$

Xohlagan vaqtda hosil bo'lgan B va C moddalarning konsentratsiyalarini o'lchab topib, bularning nisbati $\frac{[B]}{[C]}$ dan D ning qiymati aniqlanadi.

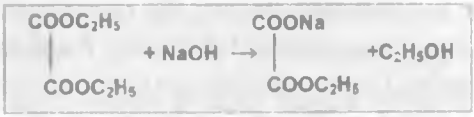
$$\left.\begin{aligned} k_2 + k_1 &= \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x} \\ \frac{k_1}{k_2} &= D \end{aligned}\right|$$

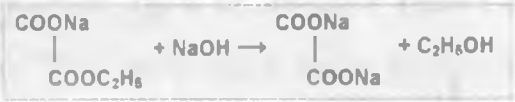
Bu tenglamalarning o'ng tomondagi qiymati tajribadan topiladi

Demak, (XI.16) va (XI.17) tenglamalardan k_1 va k_2 ning qiymatlarini topish mumkin.

Konsekutiv (ketma-ket boradigan) reaksiyalar. Konsekutiv reaksiyalar oraliq moddalar hosil bo'lishi bilan ketma-ket *bir necha bosqichda* boradi va bunday reaksiyalarning tezligi eng sekin boradigan bosqich tezligi bilan o'lchanadi. Bu xil reaksiyalar juda ko'p uchraganligi uchun ular alohida ahamiyatga ega.

Quyidagi reaksiya ketma-ket boradigan reaksiyalarga misol bo'la oladi:





Eng oddiy ketma-ket reaksiya *monomolekulyar reaksiyadir*. «*A*» molekuladan «*B*» molekula hosil bo'ladigan reaksiyani ko'rsak, u tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C.$$

$A \rightarrow B$ va $B \rightarrow C$ reaksiyalarning har qaysisi monomolekulyar. Shunga ko'ra, bu reaksiya *monomolekulyar* deb ataladi. Dastlab, A moddadan a *mol* miqdor olingan (reaksion aralashmada esa B va C moddalar yo'q deb faraz qilaylik). t vaqt ichida x *mol* B modda va y *mol* C modda hosil bo'lsa, u vaqtda A moddadan $(a-x)$ *mol* qoladi, hosil bo'lgan x *mol* B moddadan $(x-y)$ *mol* qoladi, ya'ni:

	$A \xrightarrow{k_1}$	$B \xrightarrow{k_2}$	C
$\tau = 0$	a	0	0
τ	$a-x$	$x-y$	y.

A moddaning reaksiyaga kirishishi, ya'ni B moddaning hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x).$$

B moddaning reaksiyaga kirishishi, ya'ni C moddaning hosil bo'lish tezligi esa:

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2(x-y)$$

bo'ladi. Bu tenglamalarni integrallab, x va y ning qiymatini topamiz:

$$x = a(1 - e^{-k_1 \tau}) \qquad \text{(XI.18)}$$

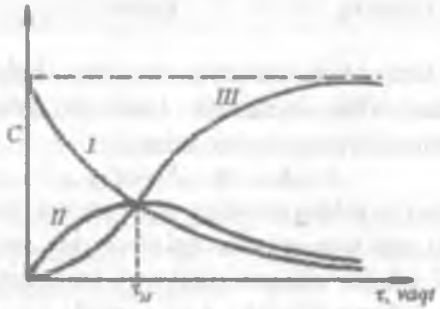
$$y = a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau}\right) \qquad \text{(XI.19)}$$

Demak, τ vaqtda B moddaning miqdori:

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 \tau} + e^{-k_2 \tau}) \qquad \text{(XI.20)}$$

bo'ladi. *11.2-rasmda* tenglamalarning grafigi berilgan.

Rasmdagi *I* egri chiziq *A* modda konsentratsiyasining, *II* egri chiziq *B* modda konsentratsiyasining, *III* egri chiziq esa *C* modda konsentratsiyasining o'zgarishini ko'rsatadi. Rasmdan ko'rinib turibdiki, *B* moddaning (oraliq moddaning) konsentratsiyasi oldin ko'payib, so'ngra kamaya boshlaydi, ya'ni egri chiziq maksimumdan o'tadi.



11.2-rasm. **Ketma-ket boradigan reaksiyalarda moddalar konsentratsiyasini vaqtga bog'liqligi**

(XI.20) tenglamada B moddani vaqt boyicha differensiallab, maksimum miqdori qaysi vaqtga to'g'ri kelishini bilish mumkin. Buning uchun (XI.20) hosilani nolga tenglashtirish kerak:

$$\frac{d(x-y)}{d\tau} = 0.$$

Shundan so'ng quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\tau_m = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

bu yerda: τ_m – *oraliq moddaning eng ko'p (maksimum) to'plangan vaqti.*

Agar $\frac{k_1}{k_2} = r$ deb olinsa, $k_1 = k_2 r$ bo'ladi. k_1 ning bu qiymatini yuqoridagi tenglamaga qo'ysak:

$$\tau_m = \frac{\ln r}{k_2 (r - 1)}$$

kelib chiqadi. k_1 va k_2 ning qiymati (XII.20) tenglamaga qo'yilsa:

$$(x - y)_{max} = \frac{ar}{1 - r}\left[e^{-\frac{r \ln r}{r-1}} - e^{-\frac{\ln r}{r-1}}\right] \qquad (XI.21)$$

bo'ladi. Demak, oraliq B moddaning eng ko'p to'plangan vaqti tezlik konstantalarining mutlaq qiymatlariga emas, balki ularning nisbatiga bog'liq, $\frac{k_1}{k_2} = r$ qanchalik katta bo'lsa, II egri chiziqning maksimumi shunchalik yuqori bo'ladi. Demak, B moddaning yig'ilishi ham shuncha ko'p bo'ladi.

Aksincha, $\frac{k_1}{k_2} = r$ nisbat kichik bo'lsa, ya'ni $B \rightarrow C$ reaksiyaning tezligi $A \rightarrow B$ reaksiyaning tezligiga qaraganda juda katta bo'lsa, B modda juda kam yig'iladi.

Agar ketma-ket reaksiyalar monomolekulyar bo'lmasdan, bimolekulyar yoki har xil molekulyar reaksiyalar aralashmasidan iborat, yoxud qaytar bo'lsa, ularning tenglamasi anchagina murakkablashadi. Odatda, bu tenglamalar *elektron hisoblash mashinalari* (***EHM***) yordamida tekshiriladi.

Yuqorida ko'rib o'tilganidek, parallel va ketma-ket borayotgan reaksiyalar mahsulotlari aralashmasi ma'lum vaqtda analiz qilinsa, uch modda – A, B va C ning mavjudligi aniqlanadi. Bu reaksiyalarning parallel yoki ketma-ket borayotganligini bilish uchun reaksion aralashma reaksiya davomida bir necha bor analiz qilinadi. Agar reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasining nisbati turg'un qolsa, parallel reaksiya borayotgani *(agar ular bir xil tartibli bo'lsa)*, agar reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasi o'zgarsa, ketma-ket tartibli reaksiya borayotganini ko'rsatadi.

Tutash reaksiyalar: bunday reaksiyalar quyidagi sxema bilan ifodalanadi:

$$A + B = C \qquad (1)$$
$$D + B = E \qquad (2)$$

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 *HI* ni ***oksidlanishi*** sodir bo'lsin.

$$H_2SO_4 + 2FeSO_4 + H_2O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2HOH \quad (1)$$

$$2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2HOH \quad (2)$$

I reaksiya *II* reaksiyasiz ham ketadi. Biroq *II* reaksiya, ya'ni *HI* ni oksidlanishi Fe^{2+} ionlarisiz sodir bo'lmaydi. Demak, Fe^{2+} – induktor, H_2O_2 – aktor, *HI* – akseptor. Bunday reaksiyalarni 1905-yilda **N.A. Shilov** o'rgangan.

Oqimda (dinamik sharoitda) boradigan reaksiyalar kinetikasi

Hozir turli kimyoviy reaksiyalar sanoatda deyarli shu usul bilan o'tkaziladi. Bu usulda gaz yoki suyuqlik oqimi quvurdan o'tkaziladi. Quvurning ichi bo'sh yoki unga katalizator donachalari to'ldirilgan bo'lishi mumkin. Reaksiyani bu usulda o'tkazishda formal kinetik tenglamalar o'z kuchini saqlab qoladi. Bunda faqat ikki narsani e'tiborga olish kerak bo'ladi. Birinchidan, kimyoviy reaksiya natijasida reaksiyani hajmi o'zgaradi va reagentlarning reaktor ichida qancha vaqt turganligini – kontakt vaqtini hisoblash kerak. Faraz qilaylik, reaktorda temperatura va bosim o'zgarmas bo'lsin. Reaksiyadan oldin va reaksiyadan keyin molekulalar soni o'zgarmasdan qolsin, demak, reaksion hajm ham o'zgarmasin.

Reaksiya aralashmasi betaraf gazlar bilan suyultirilgan bo'lsa yoki dastlabki olingan moddalarning kamroq qismi reaksiyaga kirishayotgan bo'lsa reksiya vaqtida hajm o'zgarishini e'tiborga olmaslik mumkin. Bunday holda hisob bir oz soddalashadi.

Ko'pincha, dinamik tajribalarda moddalar reaktor ichidan gaz-bug' holida o'tkaziladi. Shunga ko'ra, formal kinetik tenglamalardagi konsentratsiya ifodasi o'rniga parsial bosim qo'yiladi.

Dinamik usulda olib boriladigan reaksiyalarning formal kinetik tenglamasi ***G.M. Panchenkov*** tomonidan berilgan. Biz bu tenglamaning tayyor holdagi ko'rinishini keltiramiz:

$$v = n_{0,i} \frac{dx}{dV}$$

qaytar bo'lmagan reaksiyalar uchun:

$$n_{0,i} = \frac{dx}{dV} k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2}$$

bunda: dV – reaksiya borayotgan reaktor (katalizator) hajmi; $n_{0,i}$ – vaqt birligida reaksion zonaning dastlabki chegarasidan o'tgan i – gazning gramm molekulalari soni; x – reaksion zonaning dastlabki chegarasidan ma'lum bir l – uzoqlikda reaksiyaga kirishgan i – modda miqdori.

Yuqoridagi tenglama monomolekulyar reaksiya uchun yechilsa quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = n_{0,i} \frac{RT}{PV} \ln \frac{1}{1-x}$$

Demak, reaksiyaning kontakt vaqti

$$\tau = \frac{PV}{n_{0,i} RT}.$$

Ko'pincha, soddaroq tajribiy hisoblashlardan foydalaniladi. Kontakt vaqti – reagentlarning reaksion zonada qancha vaqt turganligiga yoki katalizator sirti bilan qancha vaqt tegishib turganligiga, reaktordan o'tayotgan gazning tezligiga teskari proporsional bo'lib, reaktor (katalizator) hajmiga to'g'ri proporsionaldir. Bu vaqtdagi gazning o'tish tezligi v:

$$v = \frac{V_1}{V_2}$$

ga teng bo'ladi. Bu yerda V_1 – vaqt birligi ichida (odatda, bir soat) o'tgan gazning hajmi (ba'zan bu hajm normal sharoitda keltiriladi); V_2 – katalizatorning hajmi – to'g'rirog'i, katalizatorlar o'rtasidagi bo'shliqning hajmi.

Kontakt vaqti $\tau = \frac{\tau^1}{V}$ bo'lib, τ^1 – ma'lum miqdordagi gazning reaktordan o'tgan vaqti.

Reaksiya tartibi

Reaksiya tartibi reaksiya tezligining qaysi darajadagi konsentratsiyasiga bog'liqligini ko'rsatadi. ya'ni reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqanlganiga bog'liq bo'lsa, reaksiya

tartibi o'sha darajani ko'rsatuvchi songa teng bo'ladi. *Masalan*, $V = kC_1^nC_2^m$ bo'lsa, $n + m$ yig'indisi reaksiyaning tartibini bildiradi.

Reaksiyalar ***nol, bir, ikki, uch*** va yuqori tartibli bo'lishi mumkin. Reaksiyalarning tartibi, hatto *kasrli* ham bo'lishi mumkin. Kasr tartib **murakkab** reaksiyalarda uchraydi. Ba'zi geterogen reaksiyalarda reaksiya tezligi konsentratsiyaga bog'liq bo'lmaydi. Ular nolinchi tartibli hisoblanadi va ularda $V=k$ ga teng bo'ladi. Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o'zgarmasa, bunday reaksiya ham nolinchi tartibli bo'ladi. Radioaktiv moddalarning parchalanishi ham nol tartibli reaksiyalardir.

Bundan bir qancha vaqt ilgari reaksiyaning tartibi bilan molekulyarligi bir xil deb, o'ylagan edilar. Lekin ularning ikkalasi ikki xil tushunchadir. Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi ***oddiy bir bosqichli reaksiyalarda mos keladi.*** Misol uchun, murakkab efirning suyultirilgan eritmada gidrolizlanishini ko'rib chiqaylik:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH.$$

Reaksiyada suv ko'p bo'lganligi uchun reaksiya natijasida, uning konsentratsiyasi amaliy jihatdan o'zgarmay qoladi. Shuning uchun reaksiyaning tezligi *faqat efirning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi*. Demak, bu reaksiya ikki molekulyar bo'lib, birinchi tartibli reaksiyadir.

Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o'zgarmasa, bunday reaksiya nol tartibli bo'ladi. Radioaktiv moddalarning parchalanishi ham nol tartibli reaksiyalardir.

Reaksiya tartibini aniqlash usullari

Ko'rinishidan reaksiyalarning kinetik tartibi stexiometrik koeffitsiyentlarining yig'indisidan aniqlash mumkin. Aslida unday emas, **aslida reaksiya tartibi faqat tajriba natijasida topiladi.**

Reaksiya tartibini aniqlash, uning mexanizmini oydinlashtirishga imkon beradi. **Xususiy va umumiy reaksiya tartiblari mavjud.** Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning faqat bittasining konsentratsiyasini o'zgarishi orqali tartibi aniqlansa, *u xususiy reaksiya tartibi*, deyiladi. Xususiy reaksiya tartibi bir necha usullarda aniqlanadi.

1. O'rniga qo'yish usuli (*molekulyar tenglamalarga muvofiq kelish).*

2. Yarim yemirilish davrini aniqlash.

3. Grafik usul.

4. Vant-Goff usullari.

1. O'rniga qo'yish usuli – bu usulning mohiyati shundan iboratki, unda olingan tajriba natijalari, ya'ni konsentratsiyalar qiymati va unga mos keluvchi reaksiya boshlangan vaqt har bir tartibli reaksiyaning kinetik tenglamalariga qo'yib tekshiriladi. Qaysi tartibli reaksiya tenglamasiga mos kelsa, o'sha tartibli bo'ladi. Agar tenglamalardan hech biriga mos kelmasa, reaksiya murakkabroq yo'l bilan sodir bo'layotganligidan dalolat beradi.

«0» tartibli reaksiyalar uchun →

$$k_0 = \frac{1}{\tau}(C_0 - C);$$

I tartibli reaksiyalar uchun →

$$k_1 = \frac{1}{\tau}\ln\frac{C_0}{C} \text{ yoki } k_1 = \frac{2,303}{\tau}\lg\frac{a}{a-x};$$

II tartibli reaksiyalar uchun →

$$k_2 = \frac{1}{\tau}\cdot\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C};$$

III tartibli reaksiyalar uchun →

$$k_3 = \frac{1}{\tau}\cdot\frac{(C_0^2 - C^2)}{2\cdot(C_0^2 \cdot C^2)}$$

kinetik tenglamalar.

2. Yarim ajralish vaqti usuli. Dastlabki moddaning yarmi reaksiyaga kirishgan vaqtni $\pi_{1/2}$ bilan belgilaylik. Unda yuqoridagi tenglamalarga muvofiq quyidagi ifodalar kelib chiqadi:

0 tartibli reaksiyalar uchun: $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{C_0/}{k_0 \cdot 2}$;

Monomolekulyar reaksiyalarda: $\tau_{1/2} = \frac{1}{k}\ln 2$ (yoki $\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$);

Bimolekulyar reaksiyalarda

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k}\cdot\frac{1}{a} = \frac{1}{k}a^{-1} \text{ (yoki } \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}\text{);}$$

Uch molekulyar reaksiyalarda $\tau_{1/2} = \frac{3}{k}a^{-2}$ (yoki $\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2}$).

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki, $\tau_{1/2}$ bilan dastlabki konsentratsiya *(a)* orasida ma'lum bir bog'lanish bor. Bu bog'lanishni

(dastlabki moddalar ekvivalent miqdorda olinganda) umumiy ko'rinishda quyidagicha ifoda qilish mumkin:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \qquad (XI.22)$$

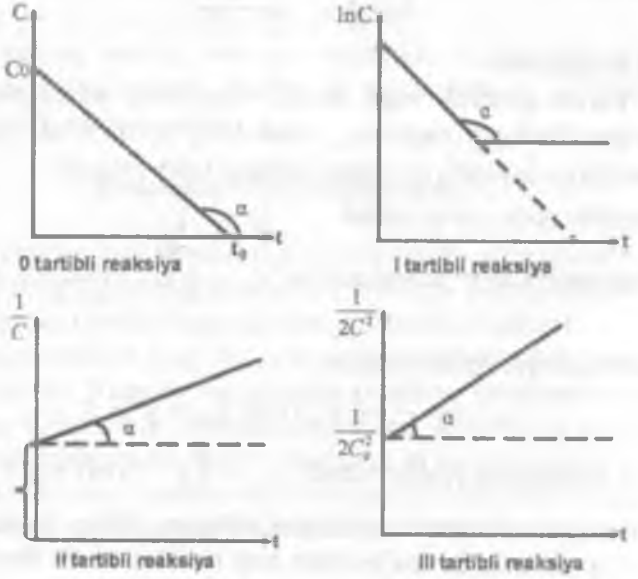
bu yerda n – reaksiya tartibi.

Bu usulda reaksiya tartibi aniqlanganda, moddalarni bir nechta dastlabki konsentratsiyalar bilan tajriba o'tkaziladi. Olingan natijalar yuqorida keltirilgan tenglamalarning qaysi birini qanoatlantirsa, reaksiya shu tartibda boradi. Bu usulda ham grafikdan foydalanish osonroq.

– Agar ordinatalar o'qiga $\tau_{1/2}$ ning qiymati, abssissalar o'qiga esa a ning tegishli darajadagi qiymati qo'yilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'lishi kerak.

– Reaksiya ikkinchi tartibli bo'lsa, abssissalar o'qiga a^{-1} ning qiymati qo'yilganda, koordinatalar boshida boshlang'ich to'g'ri chiziq hosil bo'lishi kerak.

– Agar reaksiya uchinchi tartibli bo'lsa, abssissalar o'qiga a^{-2} ning qiymati qo'yib chiqilganda, ana shunday to'g'ri chiziq hosil bo'lishi kerak.



3. Grafik usul. Grafik usulda konsentratsiyaning turli funksiyalarini vaqtga bog'liqligini ifodalovchi grafiklar tuziladi. Qaysi grafikda bog'liqlik to'g'ri chiziq bilan ifodalansa, xuddi o'sha funksiya *reaksiya tartibini belgilab beradi*.

4. Vant-Goff usuli. Vant-Goff usulida ikki hil boshlang'ich konsentratsiya C_1 va C_2 larda tajriba o'tkaziladi va tezliklari o'lchanadi. Natijalar quyidagi formulaga qo'yiladi

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta C_1}{\Delta t} - \lg \frac{\Delta C_2}{\Delta t}}{\lg C_1 - \lg C_2},$$

bunda n=1 bo'lsa, birinchi tartibli; n=2 bo'lsa, reaksiya ikkinchi tartibli bo'ladi.

Reaksiya tartibini aniqlash reaksiya mexanizmini bilishga yordam beradi. Buni quyidagi misolda ko'rish mumkin.

Vant-Goff ushbu $4AsH_3 = As_4 + 6H_2$ reaksiyani tekshirib, uning birinchi tartibli ekanligini ko'rsatdi. Demak, bu reaksiya bir necha bosqichdan iborat bo'lib, reaksiyaning tezligini $AsH_3 \rightarrow As + 3H_2$ bosqich belgilaydi.

Reaksiyaning kinetik nazariyasi. Reaksiyaning tezligiga haroratning ta'siri

Reaksiya borayotganda harorat ko'tarilgan sari reaksiyaning tezligi orta boradi va bunda reaksiyaning tezlik konstantasi o'zgaradi hamda haroratning ta'siri sezilarli darajada bo'ladi.

Ko'pchilik reaksiyalarda harorat har 10 °C ga ko'tarilganda, reaksiya tezligi 2–4 marta ortadi (***Vant-Goff qoidasi***), ya'ni

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4,$$

bu yerda γ – kimyoviy reaksiya tezligini harorat koeffitsiyenti. Agarda haroratni oshishi $n \cdot 10$ ga teng bo'lsa, u holda $\gamma^n = \frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T}$ bo'lib, bunda n ning qiymati kasrli ham bo'lishi mumkin.

Haroratning reaksiyaga ta'siri miqdoriy jihatdan Vant-Goff- Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi. Vant-Goffning izoxorik-izobarik tenglamasiga ko'ra:

$$\frac{d \ln K}{d\tau} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

bo'ladi. Bu yerda K – muvozanat konstantasi; ΔH – issiqlik effekti; R – gazlarning universal doimiysi. $K = \frac{k_1}{k_2}$ bo'lganligidan issiqlik effekti (ΔH) ni A_1–A_2 ga teng, deb qabul qilsak, u holda izoxorik-izobarik tenglamani quyidagicha yozish mumkin

$$\frac{d \ln k_1}{d\tau} - \frac{d \ln k_2}{dt} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}$$

B_1 va B_2 aniqlikda esa

$$\frac{d \ln k_1}{d\tau} = \frac{A_1}{RT^2} + B_1; \quad \frac{d \ln k_2}{dt} = \frac{A_2}{RT^2} + B_2$$

Umuman

$$\frac{d \ln k}{d\tau} = \frac{A}{RT^2} + B.$$

Bu tenglamada B – o'zgarmas kattalik yoki haroratga bog'liq bo'lmagan ixtiyoriy funksiya.

Arrenius B=0 deb qabul qilib, quyidagi tenglamani chiqaradi.

$$\frac{d \ln k}{d\tau} = \frac{A}{RT^2}$$

Bu tenglama integrallanganda:

$$\ln k = -\frac{A}{RT} + c \quad \text{yoki} \quad \ln k = C - \frac{A}{RT}$$

hosil bo'ladi. Bunda c – integrallash konstantasi.

Bundagi C va A kattaliklar o'rganilayotgan reaksiyaga tegishli o'zgarmas qiymatga ega. Shunga ko'ra $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ bo'ladi. Agar $c = \ln z$ *qabul qilinsa, u holda:*

$$\left.\begin{aligned} \ln k &= \ln z - \frac{A}{RT} \\ \lg k &= \lg z - \frac{A}{2{,}3RT} \end{aligned}\right|$$

Yoki

$$k = z \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \qquad \text{(XI.23)}$$

z – opensial kattalik vaqt va hajm birligidagi effektiv to'qnashishlar soni; A – aktivlanish energiyasi; e – natural logarifm asosi; R – universal gaz doimiysi; T – absolyut harorat.

Tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalaydigan bu tenglama Arrenius–Vant-Goff qonuni, deb ataladi.

Agar bu tenglama ikki xil harorat uchun yozilsa:

$$\ln k_1 = \ln z - \frac{A}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln z - \frac{A}{RT_2}$$

bo'ladi. Birinchi tenglamadan ikkinchi tenglama ayrilsa

$$\left.\begin{aligned} \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \\ \lg \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{2,3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \end{aligned}\right| \qquad \text{(XI.24)}$$

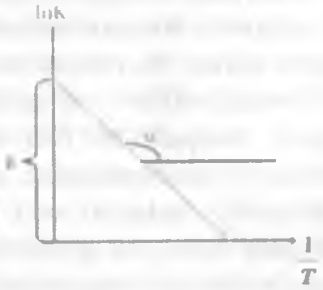
kelib chiqadi. Demak:

$$A = \frac{2,3R \lg k_1 / k_2}{1/T_2 - 1/T_1} \qquad \text{(XI.25)}$$

bo'ladi.

A – aktivlanish energiyasi kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun zarur bo'lgan eng kichik qo'shimcha energiyadir. Aktivlanish energiyasi 1 *g/mol* modda uchun hisoblanadi va joulda o'lchanadi. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi qancha katta bo'lsa, reaksiyaning tezligi shuncha kichik bo'ladi, reaksiya sust boradi, Aktivlanish energiyasi kichik bo'lgan reaksiyalar tez boradi.

(XI.23) tenglamaning grafik ifodasi *11.3-rasmda* berilgan. Abssissalar o'qiga $\frac{1}{T}$ ning qiymati, ordinatalar o'qiga esa turli haroratdagi k ning qiymati qo'yilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'ladi. Bu chiziqning abssissalar o'qi bilan hosil qilgan tangens burchagi α α bo'lsa, demak, bu grafikdan A ning qiymatini hisoblab topish mumkin. Ordinatalar o'qidagi kesma esa **tg** α ga teng bo'ladi. A va z miqdorining fizik ma'nosini Arrenius ochib bergan edi. Bu to'g'rida keyingi paragraflarda bayon etiladi.



11.3-rasm. **Haroratning tezlik konstantasiga ta'siri**

Aktiv to'qnashishlar nazariyasi. Moddalarning reaksiyaga kirishishi uchun birinchi shart, yuqorida aytib o'tilganidek, molekulalar (zarrachalar)ning bir-biri bilan *o'zaro to'qnashishidir*. Vaqt birligida to'qnashishlar sonini hisoblab chiqish mumkin. Gaz molekulalarining o'zaro to'qnashuvini hisoblash oson bo'lganligidan misol tariqasida $H_2+I_2=2HI$ reaksiyasini tekshirib ko'raylik. Agar vodorod va yod bug'ining parsial bosimlari yig'indisi atmosfera bosimiga teng bo'lsa, ular molekulalarining *o'zaro to'qnashish soni* bir sekundda (18 °C da) $5\cdot10^9$ ga yoki taxminan *10^{10} ga teng bo'ladi*. Demak, har bir to'qnashish natijasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lganda edi, bu reaksiya juda tez borib, taxminan 10^{-10} sekundda tamom bo'lar edi. Vaholanki, kuzatilgan tezlik bu tezlikdan bir necha marta kam ekanligini ko'rsatadi. Demak, sodir bo'lgan to'qnashishlarning hammasi ham o'zaro kimyoviy ta'sirga olib kelavermaydi, balki juda kam qismigina kimyoviy reaksiyaga sabab bo'ladi.

Arrenius: *«Normal molekulalar bilan bir qatorda katta energiyaga ega bo'lgan aktiv molekulalar ham mavjud va shunday aktiv molekulalar to'qnashgandagina kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi»*, degan edi. Aktiv molekulalarda ortiqcha energiya bo'lib, ularda katta kinetik energiya yoki katta tebranma energiya yoxud yuqori energetik darajadagi elektronlar bo'ladi va buning hisobiga normal molekulalar aktiv molekulalarga aylanadi hamda kimyoviy to'qnashishlarga sabab bo'ladi. Normal molekulalarning aktiv molekulalarga aylanish jarayoni aktivlanish deb ataladi.

Kimyoviy reaksiyalarga olib kelgan to'qnashishlar effektiv *(unumli)* to'qnashishlar deyiladi. To'qnashishlarning kimyoviy reaksiyalarga olib kelishi uchun bu to'qnashishlarda ma'lum minimum energiya ajralib chiqishi kerak. Bu minimum energiya aktivlanish energiyasi deyiladi. Demak, effektiv to'qnashishlardagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi. Ma'lum minimum energiyasi bo'lgan aktiv molekulalar to'qnashgandagina, aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi va kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi. Aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi uchun to'qnashuvchi molekulalar eng kamida ε energiyasiga (*molekulalarning o'rtacha energiyasidan ortiqcha energiyaga)* ega bo'lishi kerak, deb faraz qilaylik. Boltsman

qonuniga muvofiq energiyasi ε energiyadan ortiq bo'lgan molekulalarning soni *(N)* quyidagiga teng bo'ladi:

$$N = N_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

bu yerda: N_0 – molekulalarning umumiy soni; E – aktiv molekulalarning o'rtacha energiyasi.

1 *ml* hajmda ikki xil gaz molekulalarining soni n_1 va n_2 bo'lsa, bir sekundda bu molekulalarning o'zaro to'qnashishlar soni z quyidagiga teng:

$$z = n_1 \cdot n_2 (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT(M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2}}$$

Umuman:

$$z = \text{const}\, n_1 \cdot n_2$$

bo'ladi.

r_1, r_2 – *gaz molekulalarining radiusi*;

M_1, M_2 – gazlarning molekulyar massasi;

T – mutlaq (absolyut) harorat.

Agar, aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi uchun birinchi gazning molekulalari energiyasi eng kamida ε_1, *ikkinchisiniki esa* ε_2 bo'lishi kerak bo'lsa, Boltsman qonuniga muvofiq birinchi xil gazning aktiv molekulalar soni $n_1 e^{-E_1/RT}$ ga, ikkinchi xil gazning aktiv molekulalar soni esa $n_2 \cdot e^{-E_2/RT}$ ga teng bo'ladi. Demak, gazlar molekulalarining o'zaro effektiv to'qnashishlar soni quyidagicha aniqlanadi:

$$z = \text{const}\, n_1 \cdot n_2 = \text{const}\, n_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} n_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} = \text{const}\, n_1 \cdot n_2 \cdot e^{-\frac{(E_1+E_2)}{RT}}.$$

Agar $E_1 + E_2 = E$ deb qabul qilinsa, u holda:

$$z = \text{const} \cdot e^{-E/RT}$$

bo'ladi. Bu yerda: E – aktivlanish energiyasi (tajribada topilgan, ya'ni emperik aktivlanish energiyasi). Ikkinchi tomondan, effektiv to'qnashishlar soni z reaksiyaning kuzatilgan tezligiga teng bo'ladi. Agar $n_1 = n_2 = 1$ bo'lsa, $z=k$ bo'ladi.

Demak,

$$k = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XI.26)}$$

Bu tenglamani (XI.23) tenglama bilan solishtirsak, $A=E$ va z=const ekanligini ko'ramiz.

A ni aniqlashning yuqorida bayon etilgan usuli E ni aniqlash

uchun ham qo'llaniladi. Odatda, $E=A$ deb olinsa ham haqiqatda A ning qiymatidan E ozroq farq qiladi. Agar molekulalar harakat tezligining temperaturaga bog'liqligi hisobga olinsa

$$A = E + \frac{1}{2}RT$$

bo'ladi. $\frac{1}{2}RT = 1,24$ *kJ/mol* ga teng. E ning qiymati esa 50–200 *kJ/mol* ga teng bo'ladi. Shunga ko'ra, $\frac{1}{2}RT$ ni E ga qaraganda juda kichikligidan, birinchi taxminda uni hisobga olmasa ham bo'ladi.

Ikkita gaz molekulalari orasidagi umumiy to'qnashishlar soni (z) ni aktiv to'qnashishlar qiymati $e^{\frac{E}{RT}}$ ga ko'paytmasi 1 *ml* hajmda 1 sekundda reaksiyaga kirishgan molekulalar soniga, ya'ni reaksiyaning tezlik konstantasiga teng bo'ladi:

$$k = z \cdot e^{-E/RT} \qquad \text{(XI.27)}$$

Bu tenglama Arrenius tenglamasidir. Bu tenglama kimyoviy reaksiyalar tezligiga haroratning ta'sirini miqdoriy ifoda qiladi.

Bu tenglama turli reaksiyalar uchun sinab ko'rilganda, gazlar orasidagi ko'pgina reaksiyalarning (hatto, ba'zi eritmalar ham) bu qonunga yaxshi bo'ysunishi, yuqoridagi nazariya bilan hisoblagan tezlikning tajribada topilgan tezlikka teng kelishi aniqlangan. Lekin shu bilan bir qatorda ba'zi reaksiyalarning bu qonunga bo'ysunmasligi ham aniqlandi. Ba'zi reaksiyalar uchun nazariy hisoblab chiqilgan tezlik tajribada topilgan tezlikka qaraganda bir necha marta, hatto 10^9 marta farq qilishi ma'lum bo'ldi. Bu reaksiyalar uchun (XI.24) tenglamani quyidagicha yozish qabul qilingan:

$$k = pze^{\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XI.28)}$$

Agar $k_0 = pz$ deyilsa, Arrenius tenglamasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{yoki} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad \text{(XI.29)}$$

k_0 – eksponensial oldidagi son, P – kattalik ehtimollik faktor yoki sterik (fazo) faktor *(omili)*, deb ataladi.

Uglevodorod radikallarining vodorod atomi bilan almashish reaksiyasida sterik faktorning 10^{-1}–10^{-4} bo'lishi ko'rsatilgan. Odatda, P ning qiymati birdan kam bo'lib, ko'pchilik almashinish reaksiyalari uchun 0,1–1 orasida o'zgaradi.

Sterik faktor yuqorida bayon etilgan faktorlardan tashqari, kimyoviy reaksiyalarning tezligiga ta'sir qiluvchi boshqa hamma faktorlarning umumiy ta'sirini aks ettiruvchi kattalikdir

Bu faktorlar ichida, to'qnashuvchi molekulalarning to'qnashgan vaqtida bir-biriga nisbatan joylashishi va to'qnashgan holda qancha vaqt turib qolishi alohida ahamiyatga ega bo'lsa kerak, deb faraz qilinadi Bu nazariyaga ko'ra, kimyoviy reaksiyaning sodir bo'lishi uchun reaksiyaga kirishuvchi molekulalar to'qnashganda aktivlanish energiyasining ajralib chiqishigina kifoya qilmaydi. Kimyoviy reaksiya uchun aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi, shuningdek, molekulalar bir-biriga nisbatan ma'lum tartibda joylashgan bo'lishi ham kerak Bu holni misolda ko'rib chiqaylik: $H–C_4H_9Cl$ molekulasi A molekula bilan reaksiyaga kirishayotgan bo'lsin Agar A molekula $H–C_4H_9Cl$ molekulasining metil radikali tomoniga (chap tomonga) kelib urilsa, reaksiya sodir bo'lmaydi, bunday to'qnashish natijasida Cl ning o'rnini A olmaydi. Cl ning o'rnini olish uchun, A molekula $H–C_4H_9Cl$ ning Cl li uchi (o'ng tomoni) bilan to'qnashishi kerak.

Molekulalarning umumiy qutbliligi yoki ulardagi ayrim bog'larning qutbliligi (yoxud elektr zaryadlarning mavjudligi) molekulalarning bir xil qutbli uchlari bilan to'qnashuvi amaliy jihatdan mumkin emas. Aksincha, turli qutbli uchlari bilan uchrashish ehtimoli ko'p va to'qnashgan holda uzoq vaqt turib qolishi mumkin Buning natijasida molekulalarning qayta tuzilish va moddalarning hosil bo'lish ehtimoli ortadi. Molekuladagi atomlar orasidagi bog'larning uzunligi ham ma'lum ahamiyatga ega.

P ning qiymati birga teng, birdan kam va ba'zan birdan ortiq bo'lishi mumkin. Shunga ko'ra, reaksiyalar ham normal, tez va sekin boradigan reaksiyalar, deb yuritiladi. **Boltsman** va **Arrenius** tenglamalaridan quyidagi tenglamani chiqarish mumkin:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a - E}{RT^2}$$

Bu tenglama (XI.29) bilan taqqoslansa, aktivlanish energiyasi aktiv to'qnashishlar energiyasining o'rtacha energiyasi (E_a) bilan hamma to'qnashishlarning o'rtacha energiyasining (E) farqiga teng.

E_a–E lar temperaturaga bog'liq, demak, aktivlanish energiyasi ham temperatura o'zgarishi bilan o'zgarishi kerak. E_a–E lar temperatura bilan bir xil o'zgarganda yoki temperaturaning kichik o'zgarish chegarasidagina aktivlanish energiyasi temperaturaga bog'liq bo'lmasligi mumkin.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi temperaturaga bog'liq bo'lmaganidan, Arrenius tenglamasi kuzatilgan tezlik v ga nisbatan ham o'z kuchini saqlaydi

$$v = v_0 e^{-E/RT} \qquad \text{(XI.30)}$$

bunda:

$$v = v_0 [A]^n (B)^m .$$

Harorat o'zgarishi bilan tezlik qanchalik o'zgarishini bilish uchun yuqoridagi tenglamani temperatura bo'yicha differensiallash kerak:

$$\frac{d \ln v}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$$

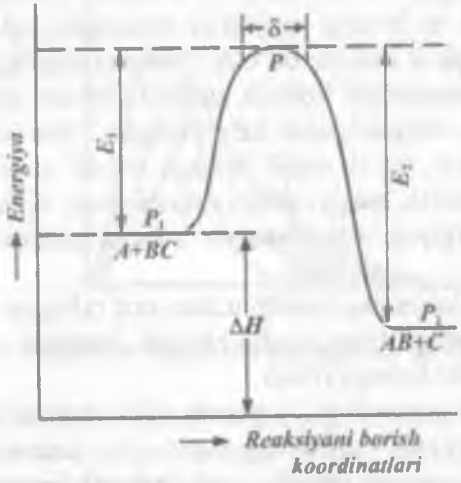
Demak, E qancha katta bo'lsa, harorat o'zgarishi bilan tezlik shuncha keskin o'zgaradi.

Murakkab reaksiyalarda, aktivlanish energiyasi E o'zining yuqorida bayon etilgan oddiy fizik ma'nosini yo'qotadi; bunday hollarda ba'zan E effektiv yoki emperik aktivlanish energiya, deb yuritiladi. Tajribada bevosita topilgan bunday aktivlanish energiyasi murakkab reaksiyadagi tezlikni aniqlovchi (eng sekin boruvchi) reaksiya bosqichining aktivlanish energiyasi bo'ladi.

Ba'zi murakkab reaksiyalar Arrenius qonuniga bo'ysunmaydi. Koordinataning ordinata o'qiga $\ln k$ ni, abssissa o'qiga $\frac{1}{T}$ qiymatlarini qo'yganda ($\ln k - \frac{1}{T}$ koordinatada), to'g'ri chiziq emas, egri chiziq olinadi. Bu esa, k_0, V_0, E larning harorat bilan o'zgarishini ko'rsatadi. Lekin, $\ln k = \frac{1}{T}$ koordinatada turli haroratda egri chiziqdan o'tkazilgan urinmaning og'ishidan topilgan $\operatorname{tg}\alpha$ turli qiymatga ega bo'ladi.

Energiya g'ovi. Yuqorida $\Delta H = A_1 - A_2$ energiya g'ovi, deb qabul qilingan edi. Demak, $A_1 = E_1$ va $A_2 = E_2$ ko'ra $\Delta H = E_1 - E_2$ yoki $E_1 = \Delta H - E_2$ bo'ladi. Bu tenglamadan ko'rinadiki, qaytar reak-

siyalarda to'g'ri va teskari jarayonlar aktivlanish energiyalari orasidagi farq reaksiyaning issiqlik effektiga tengdir *Masalan*, $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI$ reaksiyada to'g'ri reaksiyaning aktivlanish energiyasi $18{,}423 \cdot 10^7$ *J/kkal* (4000 *kal/mol*), teskari reaksiyaning aktivlanish energiyasi esa $16{,}748 \cdot 10^7$ *J/kmol* (40000 *kal/mol*). Tajriba yo'li bilan topilgan issiqlik effektining qiymati 12,561·107 *J/kmol* atrofidadir (30–40 *kkal/mol*). Bu munosabatlar *11.4-rasmda* grafik tarzda ko'rsatilgan Ordinatalar o'qiga sistemaning energiyasi, abssissalar o'qiga esa reaksiyaning koordinati qo'yilgan



11.4-rasm. **Energiya borish davrida energiyani o'zgarishi**

Rasmda E_1 sistemaning reaksiyadan oldingi va E_2 sistemaning reaksiyadan so'nggi energiya darajasi bo'lsin. Agar reaksiya ekzotermik bo'lsa, reaksiya mahsulotining umumiy energiya zaxirasidan kam bo'ladi va sistema yuqori energiya darajasidan past energiya darajasiga (E_2 darajadan, E_1 darajaga) o'tadi. E_2 va E_1 energiya darajalarining farqi esa issiqlik effekti ΔH ga teng P nuqta to'qnashishlar vaqtida kimyoviy reaksiya bo'lishi uchun molekulalarda mavjudligi zarur bo'lgan minimum energiya darajasidir. P va P_1 lar farqi to'g'ri reaksiyaning aktivlanish energiyasini (E_1), $P–P_2$ ning

ayirmasi esa teskari reaksiyaning aktivlanish energiyasi (E_2) ni qiymatini beradi. Shunday qilib, sistema reaksiyadan oldingi holatdan reaksiyadan keyingi holatga kelishi uchun aktivlanish energiyasiga teng energiya g'ovini (E_m) yengishi kerak.

Energiya g'ovidan faqat aktiv molekulalargina osha oladi.

Har qanday kimyoviy reaksiyalarda atomlar va atom gruppalari orasidagi eski bog'lanishlar uzilib, yangi bog'lanishlar hosil bo'ladi. *Masalan*, $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI$ reaksiyadan *H–H* va *I–I* bog'lanishlari uzilib, ularning o'rniga *H–I* bog'lanishlar hosil bo'ladi. *a* nuqtada reaksiyaga kirishuvchi molekulalar bir-biridan uzoq turib, hali reaksiyaga kirishmagan bo'ladi. Lekin bu nuqtada molekulalar ortiqcha energiyaga ega va buning natijasida metastabil holatda, ya'ni termodinamik beqaror holatda bo'ladi. Molekulalarning termodinamik beqaror, ya'ni metastabil holatda turishida davom etishi aktivlanish energiyasining mavjudligidan kelib chiqadi. Shu sababli molekulalarning beqaror, ya'ni stabil holatga o'tishi uchun ular kinetik g'ovni – aktivlanish energiyasini yengishi shart. Kinetik g'ov, ya'ni aktivlanish energiyasi ularni beqaror holatda uzoqroq ushlab turishi mumkin.

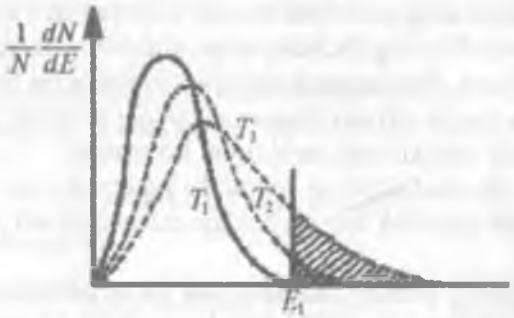
Demak, reaksiyaning borishi uchun sarf qilingan energiya, reaksiyadan so'ng ortig'i bilan ajralib chiqadi. Natijada sistema beqaror holatdan barqaror holatga o'tadi.

Aktivlanish mexanizmi. **Arrenius** aktiv molekulalarni reaksiyaga kirishayotgan molekulalarning maxsus bir tautomer formasi, deb faraz qilgan va ularning tabiatini oydinlashtirib bermagan edi. Aktiv molekulalar tabiatini **D.V. Alekseyev** ochib berdi, u bunda Maksvellning molekulalarning tezlik jihatidan taqsimlanish qonuniga asoslanadi.

Maksvell qonuniga muvofiq, har onda *(qisqa vaqt davomida)* modda molekulalarini o'rta miqdordagi kinetik energiyadan ortiqcha energiyaga ega molekulalar ham mavjud bo'ladi.

Maksvell qonuni grafik tarzda *11.5-rasmda* tasvirlangan. Bu grafikda abssissalar o'qiga molekulalarning kinetik energiyalari (E) qiymati, ordinatalar o'qiga esa ma'lum tezlikka ega bo'lgan molekulalarning soni *(qismi)* $\left(\frac{1}{T}\cdot\frac{dN}{d\varepsilon}\right)$ qo'yilgan. Taqsimlanish qonuni

grafikda uch xil harorat, ya'ni $T_1<T_2<T_3$ uchun berilgan. Aktiv molekulalarning tezligi, ya'ni effektiv to'qnashib, aktivlanish energiyasini ajratib chiqarishi mumkin bo'lgan molekulalarning tezligi ε_1 dan kam bo'lmasligi kerak, deb faraz qilaylik. Grafikdan ko'rinib turibdiki, harorat ko'tarilishi bilan aktiv, ya'ni energiya g'ovini yenga oladigan molekulalarning soni ortadi. Bu molekulalar reaksiyaga kirishgan sari ularning soni kamayib, reaksiya tezligi susayishi kerak edi, lekin, aksincha, ularning to'qnashishlari natijasida ajralib chiqqan issiqlik normal molekulalarni aktivlashtiradi. Demak, haroratning ko'tarilishi molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasini kuchli ravishda ortishiga olib keladi.



11.5-rasm. **Maksvellning taqsimot qonuni**

Molekulalarning kimyoviy reaksiyaga kirishuvi uchun energiyaning qaysi turi va qanday formada bo'lishi kerak, degan savol tug'iladi. Molekulaning ichida aktivlanish energiyasining ma'lum bir shakli yo'q.

Aktivlanish energiyasi – molekulaning kimyoviy reaksiyaga kirishuvi uchun to'qnashish vaqtida o'rtacha energiyaga ega bo'lgan molekula energiyasidan ortiqcha kinetik energiya miqdoridir. Aktiv molekulalarda ortiqcha energiya turli shaklda bo'lishi mumkin, *masalan:*

1) ilgarilanma va aylanma harakatning yuqori energiyali bo'lishi;

2) molekulani tashkil qilgan atom va atom gruppalari tebranma harakati energiyasining yuqori bo'lishi;

3) elektronlarning yuqori energiya darajasida bo'lishi mumkin.

Har xil reaksiyalar uchun bu energiya shakllarining ahamiyati har xil bo'ladi. Monomolekulyar reaksiyalarda atomlarning tebranma harakat energiyasi alohida ahamiyatga ega. Lekin bu masala hali yaxshi o'rganilgan emas.

Molekulalarning ilgarilanma va aylanma harakatlarining kinetik energiyasini harorat ta'siri ostida oshirish mumkin. Elektronlarga nur yuttirish yoki ularni yuqori energiya darajasiga ko'tarish yo'li bilan shu elektronlar harakatini yuqori energiyali holatga keltirish mumkin. Atomlarda valent bog'lanishlar uzilgan vaqtda elektronlarning energiyasi ortishi mumkin, *masalan,* vodorod va xlor molekulalari atomlarga ajratilganda bu hol sodir bo'ladi. Atomlar idish devorlariga urilganda ham bunday aktivlanish vujudga keladi.

Ba'zi mualliflarning fikricha, aktiv molekulalarning normal molekulalardan farqi ularning maxsus kvant holatida bo'lishidir.

Yuqorida bayon etilgan fikrlar reaksiyani tezlatish uchun asosan quyidagi tadbirlarni ko'rish kerakligini ko'rsatadi:

1. Aktiv molekulalarning sonini ko'paytirish, asosan reaksiyaning haroratini oshirish, nur va boshqa xil energiyani yuttirish bilan erishiladi.

2. Energiya g'ovining balandligini, ya'ni aktivlanish energiyasini kamaytirish katalizator yordamida amalga oshiriladi.

3. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini molekulalardan ko'p kinetik energiya talab qilmaydigan bir qancha mayda aktivlanish energiyalariga katalizator yordamida parchalash bilan erishiladi.

Aktiv to'qnashishlar nazariyasi monomolekulyar reaksiyadagi aktivlanish sababini tushuntirishda muhim ahamiyatga ega, chunki u monomolekulyar reaksiyaning mexanizmini tushunishga yordam beradi. Monomolekulyar reaksiyaning tezligi haroratning o'zgarishi bilan o'zgaradi va bu o'zgarish *Arrenius–Vant-Goff qoniniga* bo'ysunadi. Ikkinchi tomondan, ularning aktivlanish energiyasi bimolekulyar reaksiyalarning aktivlanish energiyasi bilan teng, ya'ni deyarli bir xil qiymatga ega. Bularning hammasi monomolekulyar reaksiyalar ham to'qnashishlar natijasida sodir bo'lishini ko'rsatadi. Demak, reaksiya borishi uchun zarur tebranma harakat energiyasi bor molekulalarning bir-biri bilan to'qnashishi natijasida hosil bo'ladi, deb faraz qilishga to'g'ri keladi. Lekin bunday vaqtda reaksiyaning tezligi konsentratsiyaning ikkinchi darajasiga bog'liq bo'lishi

kerak, vaholanki, monomolekulyar reaksiyalar birinchi tartibli reaksiyalar bo'lib, reaksiyaning tezligi konsentratsiyaning birinchi darajasiga bog'liqdir.

Bu ziddiyatning sababi quyidagicha jarayon uch bosqichda boradi:

1. *Aktivlanish:* $A + A \xrightarrow{k_1} A^* + A$. Bunda aktivlangan A^* molekula hosil bo'ladi.

2. Aktivlangan molekulaning boshqa molekulalar bilan to'qnashishi natijasida o'z aktivligini yo'qotishi (*aktivsizlanish*)

$$A^* + A \xrightarrow{k_2} A + A.$$

3. Aktiv molekulaning *parchalanib*, reaksiya mahsulotlarini hosil qilishi

$$A^* \xrightarrow{k_3} B + C + \ldots$$

Statsionar sharoitda aktiv molekulalarning konsentratsiyasi o'zgarmas bo'lganligi uchun uning hosil bo'lishi va yo'qolish tezligi teng bo'ladi

$$k_1[A]^2 = k_2[A][A^*] + k_3[A^*].$$

Bu tenglamadan:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

ga teng bo'lib, bu reaksiyaning tezligi:

$$-\frac{dA}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3[A]^2}{k_2[A] + k_3} \qquad \text{(XI.31)}$$

bo'ladi.

To'qnashishlar natijasida hosil bo'lgan aktiv molekulalar o'sha ondayoq parchalanmasdan, ma'lum vaqt mavjud bo'lib turadi. Agar aktiv molekulalarning mavjud bo'lish vaqti birin-ketin keladigan ikki to'qnashish orasidagi vaqtdan ko'p bo'lsa, ular parchalanishga ulgura olmasdan, ikkinchi to'qnashishda aktivligini yo'qotadi. Bu vaqtda agar $k_2 \geq k_3$ bo'lsa:

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3}[A] = k_1[A]$$

bo'ladi.

Aktiv molekulalarning soni konsentratsiyaga proporsional bo'ladi va natijada reaksiya birinchi tartib bilan boradi.

Agar, aksincha, aktiv molekulalarning mavjud bo'lish vaqti ikki to'qnashish orasidagi vaqtdan kam bo'lsa, aktiv molekulalarning ko'pchiligi ikkinchi to'qnashishga yetmay, aktivsizlanishga ulgura olmasdan ajralib ketadi. Bunday holda aktivlanish eng sekin boruvchi jarayon bo'lib, reaksiyaning umumiy tezligi aynan shu jarayonga bog'liq. Tezlik to'qnashishlar soniga va konsentratsiyaning kvadratiga proporsional bo'ladi hamda reaksiya ikkinchi tartib bilan boradi:

$$k_1 \geq k_2[A] \quad \text{va} \quad -\frac{dA}{dt} = k_1[A]^2.$$

Demak, aktivsizlanish va parchalanish tezliklarining nisbatiga qarab, monomolekulyar reaksiyalar birinchi, ikkinchi yoki kasrli tartib bilan borishi mumkin.

Reaksiyaning tartibi konsentratsiya o'zgarishi bilan o'zgarishi mumkin. Moddalarning konsentratsiyasi ortishi bilan aktiv molekulalarning parchalanish ehtimolligi kamayadi. Shuning uchun yuqori konsentratsiyada monomolekulyar reaksiyalar birinchi tartibda boradi va konsentratsiya kamayishi bilan sekin-asta ikkinchi tartibga o'tadi.

O'tkazilgan tajribalar yuqoridagi mulohazalarning to'g'riligini isbotlaydi. *Masalan*, azot *(V)*-oksidning ajralish reaksiyasi ko'pgina mualliflar tomonidan tekshirilgan:

$$2N_2O_5 \rightarrow O_2 + 2N_2O_4 \rightarrow 4NO_2.$$

Bu reaksiya *0,005 mm simob ustunidan* past bosimda ikkinchi tartibli bo'lishi tasdiqlangan.

Reaksiyani gazlar aralashmasida olib borish ham reaksiyaning tartibiga ta'sir qiladi, chunki aralashgan gazlarning molekulalari aktivsizlanish to'qnashishlarida ishtirok etib, reaksiyaning ikkinchi tartibga o'tishiga yo'l qo'ymaydi. Yuqorida ko'rsatilgan vaqtlarning nisbatiga konsentratsiya va betaraf gazlar mavjudligidan tashqari ta'sir qiladigan boshqa omillar bo'lib, uni o'tar holat nazariyasi tushuntirib beradi.

O'tar holat nazariyasi. Aktiv to'qnashishlar nazariyasi kimyoviy kinetikaning ko'pgina masalalarini tushunishga yordam beradi. Lekin, ba'zan bu nazariya bilan olingan natijalar tajribada olingan natijalarga zid keladi va ayni masalalarni yetarli aniqlikda tushuntira olmaydi. *Masalan*, tez va sekin boradigan reaksiyalarni tushun-

tirishda yaxshi asoslanmagan qo shimcha nazariyadan va (XI.28), (XI.29) tenglamalardagi sterik faktor, energiyaning molekulalarning erkinlik darajalari bo'yicha taqsimlanish nazariyalaridan foydalaniladi.

Bundan tashqari, *to'qnashish nazariyasi* to'qnashish jarayonining mexanizmini, ya'ni to'qnashish vaqtida qanday qilib kimyoviy reaksiya sodir bo'lishini tushuntira olmadi, kimyoviy reaksiya o'zgarishlarni haddan tashqari soddalashtirdi va natijada, ko'pgina xatoliklarga yo'l qo'ydi.

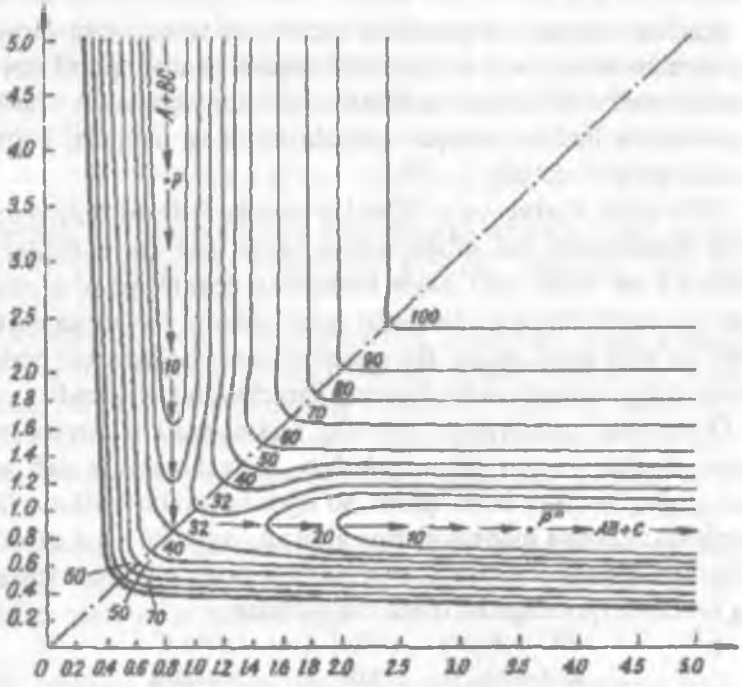
1935-yilda ***Eyring*** va u bilan bir vaqtda ***Polyani*** kimyoviy kinetika masalalarini hal qilish uchun yangi usul taklif etdilar. Bu nazariya *o'tar holat* yoki **aktiv kompleks nazariyasi**, deb ataladi. Aktiv to'qnashishlar va o'tar holat nazariyalarini bir-biriga qaramaqarshi qo'yish kerak emas. Bu nazariya asosli bo'lgan bir hodisani tushuntirishga intiladi va bir-birining kamchiligini to'ldiradi.

O'tar holat nazariyasiga muvofiq, reaksiyaga kirishuvchi molekulalar dastlab bir-biri bilan birlashib, aktiv kompleks deb ataladigan oraliq birikma hosil qiladi, so'ngra bu oraliq birikma (aktiv kompleks) reaksiya mahsulotlariga ajraladi. Agar BC va A moddalar reaksiyaga kirishib, AB va C mahsulotlar hosil qilsa, bu reaksiyaning borishini quyidagicha ifodalash mumkin:

$BC + A$	$\leftrightarrow$	$[CBA]$	$\leftrightarrow$	$AB + C$
dastlabki moddalar		aktiv kompleks		reaksiya mahsulot

Reaksiya natijasida B–C bog'lanish uzilib, A–B bog'lanish hosil bo'ladi. Lekin, bu jarayon birdaniga bormaydi. BC molekula A atomiga yaqinlashgan sari B va C atomlar orasidagi masofa uzayib, B–C bog'lanish bo'shashib boradi. Xuddi shu vaqtning o'zida A va B atomlar bir-biriga yaqinlasha boradi, ya'ni A–B bog'lanish hosil bo'la boshlaydi. Ma'lum bir paytda B atom bir vaqtning o'zida ham BC ham AB molekulaga qarashli bo'ladi, ya'ni A–B–C kompleksi hosil bo'ladi. Atomlar oralig'i o'zgargan sari sistemaning energiyasi ham o'zgara boradi. Bu jarayonni fazoviy koordinatalar sistemasida ko'rsatish mumkin. Buning uchun ikki o'qqa A–B va B–C bog'lanishlari oralig'ining o'zgarishini, bu o'qlarga tik bo'lgan o'qqa esa energiyaning o'zgarishini qo'yish kerak. Agar energiya qiymatining

o‘zgarishi *A–B* va *B–C* bog‘lanishlari oralig‘ining o‘zgarishi qo‘yilgan koordinata o‘qlari tekisligiga tushirilsa *11.6-rasmda* ko‘rsatilgan grafik hosil bo‘ladi.



11.6-rasm. ***BC+A=AB+C* reaksiyaning energetik kartasi**

Rasmdagi o‘qlar reaksiyaning yo‘nalishini, raqamlar esa sistemaning har xil holatdagi energiyasini ko‘rsatadi. Bu grafikni shunday tushuntirish mumkin: tog‘li joyni ko‘z oldingizga keltiring. Tog‘ eng usti pastlashib va yana yuqorilashib borsin, ya’ni egarga o‘xshash bo‘lsin. Tog‘ning ikki tomoni chuqur soylik bo‘lsin. Agar tog‘ oshib, tog‘ning bir tomonidan ikkinchi tomoniga o‘tish kerak bo‘lsa, albatta, tog‘ning eng past joyi – egarning o‘rtasi bosib o‘tiladi. Tog‘ning eng past joyi orqali o‘tsak ham o‘tish vaqtida, baribir tog‘ning tepasida bo‘lamiz. Sistemaning reaksiyadan oldingi holatidan so‘nggi holatga kelishi ham xuddi tog‘ oshib o‘tishga o‘xshaydi (tog‘ning balandligi sistemaning energiyasiga o‘xshasa, tog‘ning

ikki tomonidagi soy sistemaning oldingi va so'nggi holatiga o'xshaydi. Sistema ham reaksiyadan oldingi holatdan reaksiyadan keyingi holatga o'tishda energiyaning eng pastini bosib o'tadi. Demak, sistemaning yo'li p–p'–p'' bo'ladi (p – sistemaning reaksiyadan oldingi holati; p'' – sistemaning reaksiyadan keyingi holati). p–p'–p'' yo'lida eng yuqori nuqta p' nuqtadir. Demak, sistema reaksiyaga kirishganda uning energiyasi ortib, eng yuqori qiymatga yetgandan so'ng yana kamaya boshlaydi. Sistema erishgan eng yuqori qiymatli energiya aktivlanish energiyasidir.

Reaksiyaning kuzatilgan tezligi *p–p'–p'' yo'lidagi komplekslarning konsentratsiyasiga va ularning harakat tezligiga proporsionaldir. Demak,*

$$v = kC_1 \cdot C_2 = \bar{v}C^* \cdot l \qquad \text{(XI.32)}$$

bo'ladi. Bu yerda: C_1 va C_2 moddalarning dastlabki konsentratsiyalari;

C^* – aktiv komplekslarning bir chiziq bo'yicha konsentratsiyasi;

$\bar{v}$ – aktiv kompleksning o'rtacha harakat tezligi;

l – transmission koeffitsiyent, ya'ni *aktiv komplekslarning reaksiya mahsulotiga aylangan qismi*. Aktiv komplekslar o'ng tomonga (p'' sohasiga) siljib, reaksiya mahsuloti hosil qilishi, ularning bir qismi yana p sohasiga siljib, dastlabki moddalarga aylanishi mumkin. (XI.32) tenglamadan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$k = l\frac{C^*}{C_1 \cdot C_2}\bar{v} = lk^* \cdot v.$$

Bu yerda: K^* – aktiv kompleks hosil bo'lish reaksiyasining $BC + A \leftrightarrow [CBA]^*$ muvozanat konstantasi. Termodinamikadan va gazlarning kinetik nazariyasidan foydalanib, tenglamadagi kattaliklarning qiymatlarini topsak, bu tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$k = l\frac{RT}{\eta}e^{\Delta G^*/RT} \qquad \text{(XI.33)}$$

Shunday qilib, tezlik konstantasining qiymati Gelmgols energiyasining (yoki Gibbs energiyasining) aktiv kompleks hosil bo'lishidagi o'zgarishiga bog'liq. Agar ikki reaksiyada ΔG^* bir xil bo'lsa, bu reaksiyalarning tezligi ham teng bo'ladi. Termodinamikaning II qonuniga ko'ra:

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

bo'lganligi uchun

$$k = l\frac{RT}{n}e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} \qquad \text{(XI.34)}$$

bu – o'tar holat nazariyasining asosiy tenglamasidir.

(XI.29) va (XI.33) tenglamalardan

$$E = RT^2\frac{d\ln k}{dT} = RT^2\left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta G^*}{R}\cdot\frac{1}{T^2} - \frac{1}{RT}\cdot\frac{d\Delta G^*}{dT}\right) =$$

$$= RT + \Delta G^* + T\Delta S^* = \Delta H^* + RT.$$

Demak: $E = \Delta H^* + RT$; $\Delta H^* = E - RT$.

Shunday qilib, aktivlanish entalpiyasi tajribada topilgan aktivlanish energiyasidan (E dan) RT ga farq qiladi (298 °K da RT=2,48 *kJ/mol* yoki 0,592 *kkal/mol*)

ΔH^* ning bu qiymatini (XII.34) tenglamaga qo'ysak:

$$k = l\frac{RT}{n}e^{\Delta S^*/T} \cdot e^{-E/RT} \qquad \text{(XI.35)}$$

(XI.28) va (XI.35) tenglamalardan quyidagi ifoda kelib chiqadi

$$k = pZ \cdot e^{-E^*/RT} \qquad \text{(XI.36)}$$

Demak, sterik faktor (omil) (P)ning qiymati aktiv kompleks hosil bo'lish reaksiyasida entropiyaning o'zgarishiga bog'liq. Shunga ko'ra, p – entropiya faktori, deyiladi. Shularni e'tiborga olgan holda

$$pZ = \frac{RT}{n}e^{\Delta S^*/R}$$

bo'ldi. Bu bog'liqlik yuqoridagi fikrni tasdiqlaydi.

Reaksiyada entropiyaning o'zgarishi. Shunday qilib, o'tar holat nazariyasi sterik faktorning ma'nosini tushuntirib berdi va uni hisoblashga imkon yaratdi. Oddiy reaksiyalar uchun bu xil hisoblashlar yaxshi natija beradi

Shuningdek, o'tar holat usulining tenglamasi kimyoviy reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tuzilishiga bog'liq. Agar aktiv kompleksning tuzilishi ma'lum bo'lsa, statistika usulida ΔS^* ni hisoblash imkoniyati yaratiladi.

Nihoyat, E spektr usulida yoki boshqa bir usulda o'lchansa, u holda reaksiyaning tezligini nazariy yo'l bilan hisoblab chiqish mumkin.

O'tar holat usuli bir qancha afzalliklarga egaligiga qaramasdan uning ba'zi kamchiliklari ham bor. Masalan, entropiyani va boshqa kattaliklarni hisoblab chiqish ancha murakkab. Bu usulda murakkab

reaksiyalarni tekshirish juda qiyin va aniq miqdoriy natijalar olib bo'lmaydi. Bu usul vositasi bilan faqat oddiy reaksiyalar tezligini hisoblab chiqish mumkin. *Masalan*, N_2O_5 ning ajralish reaksiyasi tezligi hisoblanganda yaxshi natijalar olingan. Kvant mexanikasi qonuniga muvofiq sistemaning dastlabki to'la energiyasi nolinchi energiyadan (E_0) kam bo'lishi mumkin emas:

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_k} n \cdot \nu_i$$

ν_i – *atomlarning nol haroratdagi tebranish chastotasi,*

n_k – *sistema tebranma harakatining erkin darajasi umumiy soni*

Xuddi shunday aktiv kompleksning ham tebranma energiyasi E_0 dan kam bo'lishi mumkin emas:

$$E_0^* = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_k} n \cdot V_i^* .$$

E_0^* – aktiv kompleksning nol energiyasi. Demak, aktiv kompleksning jami energiyasi $E_0 = E + E_0^*$ dan kam bo'lish mumkin emas. Agar dastlabki holatda sistema E_0 dan kam energiyaga ega bo'lsa, energiya to'siqdan o'ta olmaydi. Reaksiya sodir bo'lmaydi. Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun sistemaga qo'shimcha energiya (E) berish kerak:

$$E = E_0^* + E_a \qquad \text{(XI.37)}$$

E_a – *reaksiyaning chin aktivlanish energiyasi*. Agar sistemaning holatiga qarab, sistemaning energiyasi *p–p'–p"* bo'yicha o'zgarishini grafikda ifoda qilinsa, *11.6-rasmda* keltirilgan grafik olinadi. Energiya g'ovining fizik ma'nosi oydinlashadi.

Zanjir reaksiyalar

Barcha kimyoviy reaksiyalar mexanizmiga qarab ikki gruppaga bo'linadi:

1 *Molekulyar reaksiyalar* – reagentlar, ya'ni reaksiyaga kiruvchi moddalar bir-biri bilan bevosita ta'sirlashib aktiv kompleks hosil qilish orqali reaksiya mahsulotini beradi.

2 *Zanjir reaksiyalar* – deganda erkin atomlar, radikallar, yoki boshqa **aktiv zarrachalar** ishtirokida sodir bo'ladigan, ayrim elementar aktlarda 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. Semenov, R.X. Freydlina, S. Ginshelvudlar tomonidan o'rganilgan. Bunday reaksiyalar tezligi ko'pgina *(aktiv markazlar konsentratsiyasiga, nur intensivligiga, zanjir uzunligiga)* omillarga, hatto, idish turiga *(diametriga)*, yot moddalarga ham bog'liq. Reaksiyalar to **aktiv zarracha yo'qolguncha** davom etadi.

Zanjir reaksiyalarda reagentlar bevosita ta'sirlashmaydi, ya'ni reaksiyaga kirishmaydi. Reaksiya boshlanishi uchun eng avvalo, ***aktiv markaz***, deb atalgan modda hosil bo'lishi kerak.

Zanjir reaksiyalar to'g'risidagi qonun va ularni borishi mexanizmini bilishdan bahslashishdan avval *radikal* va *ozod valentlik* tushunchalari bilan tanishaylik. Atom va molekulalarning tashqi orbitalida juftlangan elektronlar bilan bir qatorda juftlanmagan *(yakka)* elektronlar bo'lishi mumkin. Mana shunday yakka elektronga ega bo'lgan moddalarga radikal *(yoki ozod radikal)* deyiladi. Radikallar zaryadlangan (*ion radikal)* bo'lishi mumkin.

Masalan: H, N, O, galloidlar, ishqoriy metallar juftlashmagan yakka elektronga egalar. Ba'zan bunday atomlar ozod atom, deb ataladi. Kvant mexanika nazariyasiga muvofiq valentlik yakka elektronlar soniga teng. Bu xil valentlik ozod valentlik deyiladi. Demak, radikallar ozod valentlikka egadirlar. Radikal neytral molekula sistemasida elektronlar soni toq bo'ladi. Reaksiyadan so'ng ham shu toq sonlik saqlanib qoladi va natijada reaksiyalarda hosil bo'lgan moddalarning bittasi yakka elektronni birlashtiradi. Shunga ko'ra, bu xil reaksiya natijasida ozod valentlik yo'qolmaydi *(ozod valentlarning yo'qolmaslik prinsipi)*. Simvol ustidagi nuqta (*H*) moddaning radikalligini ko'rsatadi.

Masalan:

$$Cl_2 + \dot{H} = HCl + \dot{Cl}$$

$$CH_4 + \dot{O}H = H_2O + \dot{C}H_3.$$

Ozod radikallarni mavjud bo'lish davomiyligini *(vaqti)* tirlicha bo'lib va bu holat uning tabiatiga bog'liqdir. Jumladan, metil radi-

kalini ($\dot{C}H_3$) mavjud bo'lish vaqti sekundning yuzdan bir ulushiga, trifenilmetil radikaliniki – $(C_6H_5)_3\dot{C}$ esa sekundga tengdir.

Zanjir reaksiyalar ozod radikallarni vujudga kelii bilan boshlanadi. Masalan, etanni krekinglanishida ikkita bir xildagi radikal hosil bo'ladi:

$$C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}H_3.$$

Uksus aldegidini kislorod bilan oksidlanishi zanjir reaksiyasi esa ikkita – turli radikallarni paydo bo'lishi bilan boradi:

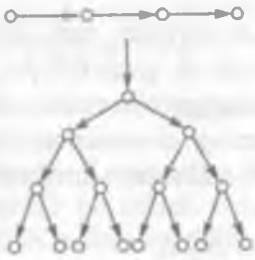
$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3\dot{C}O + H\dot{O}_2.$$

Radikallar neytral yoki zaryadlangan (ion radikal) bo'lishi mumkin. Agar suv (H_2O) α bog'i uzilish bilan dissotsialansa, H^+ va OH^- ionlari hosil bo'ladi, agarda β bog'i bo'yicha dissotsialansa, radikallar $\dot{H}$ va $\dot{O}H$ hosil bo'ladi: $H:\ddot{O}:/\overset{\alpha}{\dot{H}}:H:\ddot{O}\cdot/\cdot\overset{\beta}{\dot{H}}$.

Valenti to'yingan zarracha bir elektronni birlashtirsa yoki bersa, *ion-radikal* hosil bo'ladi $SO_3^{2-} - e^- \rightarrow \dot{S}O_3$ juftlanmagan elektron bitta bo'lsa, monoradikal $(H,\dot{O}H)$, ikkita bo'lsa, $(\cdot\dot{O}\cdot,\cdot\dot{S})$ *biradikal* deyiladi. Odatda, radikallar, ya'ni yakka elektronlar soni *nuqta bilan* ishoralanadi. Radikallarning mavjudligi tajribada (*EPR qurilmasi yordamida*) isbot qilingan.

Radikallar valenti to'yinmagan zarralar bo'lganligidan reaksion aktiv bo'ladilar, valenti to'yingan moddalar bilan reaksiyaga oson kirishadilar, ya'ni reaksiyaning aktivlanish energiyasi juda kichik bo'ladi. Qarorli radikallar ham mavjud. Dastlabki moddalarning reaksiya mahsulotlariga, ozod radikallar ishtirokida va ozod valentlik saqlangan holda, bir qancha reaksiyalarning tartibi qaytarilishi bilan boradigan jarayonga ***zanjir reaksiyalar*** deyiladi.

Zanjir reaksiyalarni tarmoqlanmagan va tarmoqlangan turlari mavjud, ya'ni



– tarmoqlanmagan zanjir reaksiyasi.

– tarmoqlangan zanjir reaksiyasi sxemasi.

Zanjir reaksiyalar ko'p tarqalgan, masalan, hamma oksidlanish, yonish, portlash, kreking, polimerlanish, galogenlash va hokazolar zanjir reaksiyalardir. Zanjir reaksiyalarning nazariyasi asosan *N.N. Semenov* va uning ilmiy maktabi tomonidan yaratilgan.

N.N. Semenovning nazariyasiga muvofiq hamma zanjir reaksiyalar uch bosqichni o'z ichiga oladi: zanjirning hosil bo'lishi, zanjirning davom etishi, zanjirning uzilishi.

Aktiv markazlarning hosil bo'lishi

A. Idish ichida. Valentligi to'yingan molekuladan ozod radikallarni hosil bo'lish reaksiyasiga zanjirning hosil bo'lishi (ba'zan zanjirning boshlanish) deyiladi.

Aktiv markazlar ikki joyda – ***hajm ichida gomogen ravishda, idish devorlarida esa geterogen ravishda hosil bo'lishi mumkin.***

Aktiv markazlarning *hajm ichida hosil bo'lish reaksiyalari*, ko'pincha, issiqlik va nur ta'sirida boradigan gomogen jarayon natijasida yuz beradi. Aktiv markazlar, asosan, molekulalarning dissotsialanishi natijasida hosil bo'ladi. *Masalan, Na* molekulasi 373 °*K* (100 °C)da *Na* atomlariga batamom ajraladi. *Na* atomining tashqi orbitalida yakka elektron bor. Agar molekulada bir qancha bog'lanish bo'lsa, dissotsialanish eng bo'sh bog'lanishning uzilishi bilan boradi. *Masalan*, C_2H_6 molekulasida *C–C* bog'lanishning energiyasi $335{,}52 \cdot 10^6$ *J/kmol C–H* bog'ning energiyasi esa $410{,}33 \cdot 10^6$ *J/kmol*. Shuning uchun C_2H_6 molekula *C–C* bog'ning uzilishi bilan dissotsialanib, $2CH_3$ radikal hosil qiladi (agar *C–H* bog'i uzilganda edi, C_2H_5 va *H* radikallar hosil bo'lar edi). Issiqlik ta'sirida molekulalarni dissotsialantirib, aktiv markazlar hosil qilish uchun yuqori temperatura, ya'ni juda katta energiya kerak bo'ladi, demak, bu jarayon ko'pincha, juda qiyin boradi.

Aktiv markazlar *fotokimyoviy reaksiyalar* sodir bo'lishi natijasida ham hosil bo'lishi mumkin, ayniqsa, qisqa to'lqinli nurlar ta'sirida molekulalar erkin atom radikallariga dissotsialanishi mumkin.

Ba'zan, zanjir aktiv markazlarning dissotsialanishi natijasida emas, balki ikki molekulaning o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida ham hosil bo'lishi mumkin:

$$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}_2H_5.$$

Bunday jarayonlar aktiv markazlarning dissotsialanishidan ko'ra osonroq boradi. Elektrolit eritmalarida valentligi to'yingan ionlar elektron berib yoki elektron biriktirib olib, erkin radikallar hosil qiladi

$$SO_3^{2-} - e \rightarrow SO_3^-$$

va hokazo.

B. Aktiv markazlarning idish devorlarida vujudga kelishi. Hosil bo'layotgan aktiv markazlar, ya'ni atom va radikallar idish devorlari bilan to'qnashib, devorlarda tutiladi ***(adsorbsiyalanadi).*** Bu tutilish natijasida radikal bilan devor orasida koordinatsion va hatto valent bog'lanish vujudga keladi. Bu reaksiyani shartli ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:

$$Cl + devor \rightarrow |C|$$

bu yerda: |C| devorda tutilgan radikal

Lekin, bu jarayonning aksi yuz berishi, ya'ni devorda tutilgan radikallar hajmga ajralib chiqishi ham mumkin. Bu jarayon quyidagi sxema holida ifodalanadi:

$$Cl_2 \rightarrow |Cl| + Cl$$
$$|Cl| \rightarrow Cl.$$

Shunday qilib, aktiv markazlar idish devorlarida geterogen ravishda hosil bo'lishi mumkin.

Gaz fazada boruvchi quyidagi reaksiyalarda aktiv ozod radikallarni hosil bo'lishi yuqoridagi sxema bo'yicha sodir bo'ladi:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$
$$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$$
$$Cl_2 \rightarrow Cl + Cl.$$

Odatda, devorlarda radikallarning qayta vujudga kelish tezligi hajmdagi tezlikka qaraganda katta bo'ladi. Shuning uchun, devor yaqinida reaksiya tez boradi va temperatura idish ichidagi temperaturaga qaraganda yuqori bo'ladi. Aktiv markazlarning devor yuzasida hosil bo'lish jarayoniga qo'shimcha moddalar ham ta'sir qiladi.

Zanjirning uzilishi

A. Hajmda. Zanjirning uzilishi reaksiyasida aktiv markazlar *(ozod valentlik)* yo'qoladi. Atom va radikallarning bir-biri bilan o'zaro birikish reaksiyasi ***rekombinatsiya,*** deb ataladi. Rekombina-

tsiya natijasida radikallar yo'qolib, ularning o'rniga *barqaror molekulalar* hosil bo'ladi. Odatda, rekombinatsiya uchinchi zarracha *(molekula)* ishtirokida boradi. Bu uchinchi zarracha rekombinatsiya vaqtida chiqqan energiyani yutib olib rekombinatsiya natijasida hosil bo'lgan molekulaning barqaror holga kelishiga sabab bo'ladi. Bu jarayon quyidagicha yoziladi:

$$\dot{Cl} + \dot{Cl} + M \rightarrow Cl_2 + M \quad \text{yoki} \quad \dot{O}H + \dot{H} \rightarrow H_2O,$$

bu yerda: M – uchinchi zarracha.

Zanjirning uzilishi odatda, bir qancha *(eng kamida ikkita)* erkin radikal (R_1 va R_2) ishtirokida boradi. Demak, eng kamida uch xil rekombinatsiya bo'lishi mumkin:

1) $2\dot{R}_1 \rightarrow (R_1)_2$; 2) $2\dot{R}_2 \rightarrow (R_2)_2$; 3) $\dot{R}_1 + \dot{R}_2 \rightarrow R_1 \cdot R_2$.

Masalan, $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ reaksiyada zanjir H va Cl aktiv markazlar yordamida o'sadi. Demak, bu reaksiya vaqtida quyidagi uch xil rekombinatsiya bo'lishi mumkin:

1) $\dot{H} + \dot{H} \rightarrow H_2$; 2) $\dot{Cl} + \dot{Cl} \rightarrow Cl_2$; 3) $\dot{H} + \dot{Cl} \rightarrow HCl$.

Qanday rekombinatsiyasini ustun holda borishi, asosan radikallarning reaksiya vaqtidagi konsentratsiyasiga, ularning diametriga va sterik faktoriga bog'liq. Qanday rekombinatsiya ustun ravishda borishiga qarab, yig'indi reaksiya tezligining umumiy qiymatini reagent konsentratsiyasiga bog'liqligi va reaksiyaning aktivlanish energiyasi har xil bo'ladi.

Agar zanjirda uzilish reaksiyasining tezligi erkin radikallar konsentratsiyasining birinchi darajasiga proporsional bo'lsa, to'g'ri chiziq bo'yiga uzilish *(zanjirning devorda uzilishi, o'zgaruvchan valentli ion ta'sirida uzilishi)* agar erkin radikallarning konsentratsiyasiga nisbatan ikkinchi tartibli bo'lsa, kvadrat ravishda rekombinatsiyada uzilish reaksiyasi deyiladi.

Ingibitor ta'sirida zanjirning uzilishi. Agar sistemada qo'shimcha moddalar bo'lsa, zanjir faqat rekombinatsiya natijasidagina emas, qo'shimcha moddalar ta'sirida ham uzilishi mumkin. Demak, qo'shimcha moddalarning molekulalarida oson uziluvchi bog'lanish bo'lsa, zanjirning radikallari bu molekulalar bilan reaksiyaga kirishib, natijada kam aktiv yangi radikallar hosil bo'ladi. Bu radikallarning reagent molekulalari bilan reaksiyaga kirishish tezligi rekombinatsiya tezligidan kichik bo'ladi. Ular boshqa radikallar

yoki idish devorlariga to'qnashib yo'qoladi va zanjirning davom etishida ishtirok etmaydi, natijada zanjir uziladi. Bunday qo'shimcha moddalar kuchli ingibitorlar deyiladi. Ba'zan bu ta'sirlanishda hosil bo'ladigan radikal reaksiyani davom ettiradigan radikalga nisbatan noaktiv bo'ladi, ya'ni ular zanjirni bir qadar davom ettirishi mumkin, bunda zanjir butunlay to'xtamasa ham bir qadar sekinlashadi. Bunday radikallar kuchsiz ingibitorlar deyiladi.

Ingibitorlar juda oz miqdorda qo'shilganda ham reaksiya tezligi sezilarli darajada kamayadi. H_2+Cl_2 fotokimyoviy reaksiyada O_2 – molekulasi ingibitor bo'ladi. O_2 – molekulasi zanjir radikali ($\dot{H}$) bilan reaksiyaga kirishib, aktivligi kam HO_2 radikalini hosil qiladi. Aralashmada 1 %li O_2 ning bo'lishi reaksiya tezligini bir necha ming marta kamaytiradi. Bu reaksiyaning tezligini Cl_2 O_2 ga qaraganda kuchliroq kamaytiradi. O_2 – zanjirining sekin boruvchi bosqichidagi (bo'g'ini) aktiv markazni, ya'ni reaksiya zonasida bo'lgan kam konsentratsiyali H ni yo'qotadi. HCl esa zanjirning tez boruvchi bosqichidagi aktiv markazni va reaksiya zonasida konsentratsiyasi ko'p bo'lgan Cl ni yo'qotadi.

B. Aktiv markazlarning idish devorlarida geterogen ravishda yo'qolishi. Zanjirning idish devorlarida uzilishi birin-ketin boradigan *ikki jarayon natijasida sodir bo'ladi:*

- aktiv markazlarning idish devorlari tomon diffuziyalanishi va devorlarda tutilishi. Bu jarayonlarning qaysi biri aniqlovchiligiga (sekin borishiga) qarab, zanjirning geterogen uzilishi reaksiyasining kinetik sohasida (agar idish devoridagi jarayon sekin borsa);
- diffuzion sohasida (agar radikallarning idish ichida urinishi sekin borsa) borishi mumkin.

Kinetik sohada uzilish tezligi erkin radikallarning devor bilan reaksiyaga kirishish tezligiga bog'liq bo'ladi. Bu asosan idish devorlarining qanday materialdan yasalganligiga va ularning holatiga, hamda qanday modda eritmasi bilan ishlov berilganiga bog'liq. Agar uzilish diffuzion sohada borsa, reaksiya tezligiga idish diametri ta'sir ko'rsatadi.

H_2+Cl_2 reaksiyasi borayotgan bo'lsin. Idish qancha keng bo'lsa zanjirning idish devorlariga diffuziyalanib borishi uchun shuncha ko'p vaqt ketadi. $\dot{H}$ va Cl atomlari devorlarga borib yetguncha shun-

cha ko'p $Cl+H_2$ va $H+Cl_2$ reaksiyalari sodir bo'ladi. Diffuziyalanish vaqti idish diametrining kvadratiga bog'liq bo'lgani uchun reaksiya tezligi ham idish diametrining kvadratiga to'g'ri proporsionaldir.

H_2+Cl_2 aralashmasining bosimi ortgan sari zanjirning hajmda uzilishi devordagi uzilishga nisbatan tezlasha boshlaydi.

Agar idishning diametri katta bo'lsa va bosim oshganida devorlardagi uzilishlar soni kamayadi, aksincha, hajmdagi uzilishlar soni esa ko'payadi.

Zanjirning davom etishi. Zanjirning davom etish mexanizmiga qarab zanjir reaksiyalar ikki gruppaga bo'linadi:

1. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar.
2. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalar.

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Bu reaksiya quyidagicha boradi:

$$\left.\begin{aligned} Cl_2 + h\nu &= \dot{Cl} + \dot{Cl} \\ \dot{Cl} + H_2 &= HCl + \dot{H} \end{aligned}\right\}$$ zanjirning hosil bo'lishi;

$$\left.\begin{aligned} \dot{H} + Cl_2 &= HCl + \dot{Cl} \\ \dot{Cl} + \dot{H}_2 &= HCl + \dot{H} \end{aligned}\right\}$$ zanjirning davom etishi.

va hokazo.

Zanjirni davom etishida birin-ketin boradigan reaksiyalar to'plami – ***zanjir bo'g'i*** (zvenosi) deyiladi. Zanjirning hosil bo'lish jarayoni bo'g'inlarning ko'p marotaba *takrorlanishidan* tashkil topadi va har qaysi reaksiyalar zanjir bo'g'inlaridan iborat bo'ladi. Zanjirning vujudga kelishida hosil bo'lgan har qaysi erkin radikalga to'g'ri kelgan bo'g'inlarning o'rtacha soniga, ya'ni radikal hosil bo'lganidan to uzilguncha sodir bo'lgan reaksiya bo'g'inlarining soniga zanjirning uzunligi deyiladi. Eng oldin hosil bo'lgan aktiv markaz biror reaksiyada, yo zanjirni davom etishiga yoki zanjirning uzilishiga olib keladi. Aktiv markazning zanjirni davom etish reaksiyasiga kirishib o'z o'rniga boshqa bir yangi aktiv markaz hosil qilishiga qarab zanjirning uzunligi

$$l = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta}$$

ga teng bo'ladi. bunda: α – zanjirni davom ettirish ehtimolligi, β – zanjirning biror bo'g'inidagi uzilish ehtimolligi: bu ehtimollarning yig'indisi birga teng bo'ladi: $\alpha+\beta=1$.

Ikkinchidan zanjirning davom etishi va uzilishi ehtimolliklari bu reaksiyalarning tezligiga proporsionaldir. Shunga ko'ra zanjir uzunligi zanjirning davom etish tezligini uzilish tezligi qiymati nisbatiga teng bo'ladi

$$L = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{v_{davr}}{v_{uz}},$$

bu yerda v_{davr} – zanjirni davom etish tezligi;

v_{uz} – zanjirni uzilish tezligi

Bodenshteynning statsionar konsentratsiya usuli Bir necha bosqich bilan boradigan reaksiyalar tezligini hisoblashda har qaysi bosqichga xos differensial tenglama tuzishga to'g'ri keladi. Bu *differensial tenglamalar* to'plamini integrallash ancha murakkab va ularni yechish ham mumkin emas. Bunday murakkab reaksiyalarda differensial tenglamalar to'plamini soddalashtirish uchun taqribiy usul taklif qilingan. Bu usul Bodenshteynning statsionar *(vaqt bo'yicha o'zgarmaydigan)* konsentratsiya usulidir.

Bu usul reaksiyaga kirishish xususiyati kuchli, oraliq moddalar hosil qilish bilan boradigan, birin-ketin sodir bo'luvchi yoki birin-ketin parallel boruvchi murakkab reaksiyalar uchun qo'llaniladi. Hamma katalitik va zanjir reaksiyalar mana shunday reaksiyaga oson kirishuvchi oraliq moddalar hosil qilish bilan sodir bo'ladi.

Bu xil murakkab reaksiyalarda reaksiya boshlangandan keyin ko'p vaqt o'tmasdanoq, oraliq moddalarning hosil bo'lish tezligi v_0 va yo'qolish tezligi $v_{yo'q}$ tenglashadi, reaksiya davomida oraliq moddalarning konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi, bu konsentratsiya statsionar konsentratsiya deyiladi. Oraliq modda R – konsentratsiyasining vaqt bo'yicha o'zgarishi

$$\frac{dR}{d\tau} = v_0 - v_{yo'q} \qquad \text{(XI.38)}$$

bo'ladi. Statsionar holatda:

$$\frac{dR}{d\tau} = v_0 - v_{yo'q} = 0.$$

Demak: $v_0 = v_{yo'q}$.

v_0, $v_{yo'q}$ lar dastlabki moddalar va oraliq modda konsentratsiyasiga bog'liq bo'lganligi uchun $v_0 = v_{yo'q}$ tenglamasi oraliq modda konsentratsiyasini (o'lchash qiyin yoki butunlay mumkin

emas) dastlabki moddalar konsentratsiyasi bilan ifodalashga yordam beradi

Bu usulning yana bir yaxshi tomoni shundaki, u differensial tenglamalar to'plamini bitta differensial tenglamaga keltirishga hamda differensial tenglamani algebraik tenglamalar bilan almashtirishga imkon beradi

Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kinetikasi

Radikallar zanjir reaksiyalariga kirishganda har bir bo'g'inda yo'qolgan har bir aktiv markaz o'rniga boshqa bitta yangi aktiv markazning hosil bo'lishi bilan boradigan zanjir reaksiyalar tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar deyiladi Masalan, H_2+Cl_2 va har bir bo'g'inda bitta Cl o'rniga bitta H hosil bo'ladi yoki aksincha, boshqa aktiv radikal hosil bo'ladi.

Zanjir reaksiyalar tezligi avvalgi paragraflarda ko'rsatilgan molekulyar reaksiyalarda bayon etilgan kinetik tenglamalarga bo'ysunadi. Misol tariqasida fosgenning hosil bo'lish reaksiyasini ko'rib chiqaylik, ya'ni

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2.$$

O'tkazilgan tajribalar natijasida bu reaksiya tezligini quyidagi tenglama bo'yicha borishi aniqlangan:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2]^{\frac{3}{2}}.$$

Bu reaksiyani tarmoqlanmagan zanjir reaksiya, deb reaksiya quyidagi bosqichlarda boradi, deb faraz qilib tushuntirish mumkin:

$$Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}l + M \qquad \text{(a)}$$

$$CO + \dot{C}l \xrightarrow{k_2} C\dot{O}Cl \qquad \text{(b)}$$

$$C\dot{O}Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + \dot{C}l \qquad \text{(d)}$$

va hokazo.

Zanjirning uzilishi quyidagi reaksiyalar natijasida sodir bo'lishi mumkin:

$$C\dot{O}Cl \xrightarrow{k_4} CO + \dot{C}l \qquad \text{(e)}$$

$$\dot{C}l + \dot{C}l + M \xrightarrow{k_5} Cl_2 \qquad \text{(f)}$$

«d» reaksiyaga muvofiq reaksiya tezligi:

$$\frac{d[COCl_2]}{d\tau} = k_3[COCl][Cl_2] \qquad (g)$$

ikkinchi tomondan:

$$\frac{[Cl]^2}{d\tau} = k_1[Cl_2][M] + k_3[COCl][Cl_2] + k_4[COCl] - \\ -k_2[CO][Cl] - k_5[Cl]^2 \qquad (h)$$

va bundan

$$\frac{d[COCl]}{d\tau} = k_2[CO][Cl] - k_3[COCl][Cl_2] - k_4[COCl] \qquad (i)$$

kelib chiqadi.

Reaksiya boshlangandan bir oz vaqt o'tgach, jarayon statsionar holatga keladi va **Bodenshteyn prinsipiga** muvofiq:

$$\frac{d[Cl]}{d\tau} = 0; \quad \frac{d[COCl]}{d\tau} = 0 \qquad (j)$$

bo'ladi.

(j) va (g) tenglamalar qo'shilsa, aktiv markazlarga xos bo'lgan (j) va (g) differensial tenglamalar algebraik tenglama bilan almashtiriladi:

$$k_1[Cl_2][M] = k_5[Cl]^2[M].$$

Bundan

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[Cl_2]$$

va (g) tenglamadan

$$[COCl] = \frac{k_2[Cl][CO]}{k_3[Cl_2] + k_4}$$

bu tenglamaga (Cl) qiymati qo'yilsa. aktiv markaz (oraliq modda) $COCl$ ning konsentratsiyasini dastlabki moddalar konsentratsiyasi orqali ifodalash mumkin bo'ladi:

$$[COCl] = \frac{k_2[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[Cl_2]}{k_3[Cl_2] + k_4}.$$

($COCl$) bu qiymat «g» tenglamaga qo'yilsa:

$$\frac{d[COCl_2]}{d\tau} = \frac{k_2k_3[CO]\sqrt{k_1/k_2[Cl_2]^3}}{k_3[Cl_2] + k_4}.$$

ya'ni reaksiya tartibi CO ga nisbatan birinchi, Cl_2 ga nisbatan 3/2 ga teng bo'lgan yuqoridagi tajribada olingan tenglamaga ega bo'lamiz

Tarmoqlangan zanjir reaksiyalar

Ba'zi bir zanjir jarayonlarning ayrim bo'g'inlarida reaksiya aktiv markazlarning ko'payishi bilan boradi (bitta aktiv markaz o'rniga ikki va undan ko'p aktiv markaz hosil bo'ladi, ya'ni zanjir tarmoqlanadi).

Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarni ilk bora 1926-yilda ***N.N. Semenov*** va uning shogirdlari fosforning oksidlanish reaksiyasi tajribasida tekshirdilar. Bu xil zanjir reaksiyalarning nazariyasini asosan *N.N. Semenov* va uning shogirdlari yaratdilar.

Ko'pgina oksidlanish (yonish, portlash) reaksiyalari tarmoqlangan zanjir reaksiyalari mexanizmi bilan boradi. Vodorodning yonishi (oksidlanishi) bunga yaqqol misol bo'la oladi. Bu reaksiyaning borishi past bosimda (bir necha 10 mm simob ust.da) quyidagi mexanizm bilan borishi mumkin ekanligi aniqlangan:

a) $H_2 + O_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{H} + \dot{O}H$ – zanjirni hosil bo'lishi;

b) $\dot{H} + O_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{O}H + \dot{O}$ – zanjirning tarmoqlanishi;

d) $\begin{matrix} \dot{O} + H_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{O}H + \dot{H} \\ \dot{O}H + H_2 \xrightarrow{h\nu} H_2O + \dot{H} \end{matrix}$ – zanjirning davom etishi;

e) $\begin{matrix} \dot{H} + O_2 = \dot{O}H + \dot{O} \\ \dot{O} + H_2 = \dot{O}H + \dot{H} \end{matrix}$ – zanjirning tarmoqlanishi;

f) $\dot{H} + M \xrightarrow{h\nu} \frac{1}{2} H_2$ – zanjirning devorda uzilishi;

g) $\dot{H} + O_2 + M \xrightarrow{h\nu} \dot{H}O_2 + M$ – zanjirning hajmda uzilishi.

Keltirilgan bu mexanizm reaksiya tajribada tekshirib ko'rilganda kuzatilgan hodisalarni tushuntirib berdi.

$\dot{H}O_2$ – radikali sust holdagi aktiv radikal bo'lib, zanjirni davom ettira olmaydi. Shunga ko'ra, HO_2 radikalini hosil bo'lishini zanjirning uzilishi deyish mumkin. Zanjirning bir bo'g'inida $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{O}$ reaksiyasi boradi, bu bo'g'inda bitta H aktiv markaz o'rniga ikkita aktiv markaz va H dagi bitta ozod valentlik o'rniga uchta ozod valentlik, bitta OH da va ikkita O da hosil bo'layapti.

Ikkita ozod valentlikni, ya'ni ikkita aktiv markazning hosil bo'lishi, ikkita zanjirning hosil bo'lishiga, ya'ni zanjirning tarmoqlanishiga olib kelayapti. Go'yo bir zanjir ikki zanjirga tarmoqlanayapti.

I zanjir	*II zanjir*
$\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{H} + \dot{O}$	$\dot{O} + H_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{H}$
$O\dot{H} + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$	$O\dot{H} + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$
$\dot{H}_2 + O_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{O}$	$\dot{H} + O_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{O}$
$O\dot{H} + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$	$\dot{O} + H_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{H}$

Agar zanjirning o'sishida biron-bir bo'g'in ekzotermik holatda borsa, reaksiya mahsulotining «g'alayonlanishi» natijasida parchalanish ikkita aktiv markazning yoki bittadan radikal va molekula hosil qilishi bilan ham zanjir tarmoqlanishi mumkin. Masalan,

$$\dot{F} + CH_3I \rightarrow HF + C\dot{H}_2I$$
$$C\dot{H}_2I + F_2 \rightarrow CH_2IF^* + \dot{F}$$

Bu zanjir reaksiyaning ikkinchi bosqichida 374 *kJ/mol* issiqlik ajraladi va

$$CH_2IF^* \rightarrow CH_2I + F$$

reaksiyasi boradi.

Yuqorida qayd etilgan parchalanish reaksiyasi sodir bo'lmagan taqdirda esa g'alayonlanish energiyasi boshqa molekulaga berilib, tarmoqlanish sodir bo'lishi mumkin. $H_2 + F_2$ reaksiyasida $H + F_2 \rightarrow HF^* - 476\ kJ/mol$ energiyani F_2 yoki H_2 berishi mumkin. Bu vaqtda

$$HF^* + F_2 \rightarrow HF + \dot{F} + \dot{F}$$

Yoki

$$HF^* + H_2 \rightarrow HF + H_2^*$$
$$H_2^* + F_2 \rightarrow HF + \dot{H} + \dot{F}$$

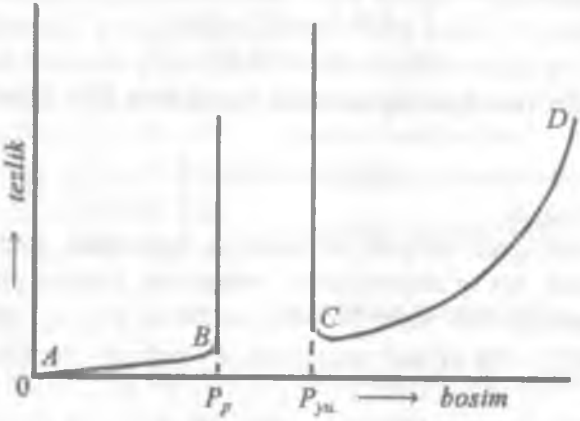
beradi.

Demak, aktiv markaz ishtirokida tarmoqlanish reaksiyasida zanjirning tarmoqlanishi, barqaror mahsulotlarning ozod radikallar hosil qilishiga *zanjirning buzilishi* deyiladi.

Tarmoqlanish zanjir reaksiyalarida erkin radikallarining konsentratsiyasi tobora orta boradi va reaksiya tezlashadi. Bunday uzluksiz

tezlanish natijasida reaksiya alangalanadi *(yoki portlaydi)*. Bu kuzatishlarda alangalanishning pastki va yuqorigi chegarasi muhim rol o'ynaydi.

Alangalanishning pastki va yuqorigi chegarasiga to'g'ri kelgan bosimdan past yoki yuqorida reaksiya sekin boradi, bu bosimlar orasida esa reaksiya shiddatli borib, alangalanish tez boradi, hatto portlash hodisalari yuz beradi. *Masalan, 11.7-rasmda* ko'rsatilganidek, bosim P_p kam bo'lganda reaksiya sekin boradi *(AB egri chiziq)*. Bosimning qiymati P_p ga yetganda *reaksiya juda tez borib*, alangalanish yuz beradi. Bosim P_{yu} dan yuqorida reaksiya sekin boradi, bosim P_{yu} da esa reaksiya shiddatli borib, alangalanish sodir bo'ladi. Demak, bosim P_p–P_{yu} orasida alangalanish – **portlash ro'y** beradi. Shunday qilib, P_p alangalanishning pastki chegarasi, P_{yu} alangalanishning yuqori chegarasidir.



11.7-rasm. **Tarmoqlangan zanjir reaksiyasi tezligi bosimga bog'liqligi**

Bu chegaralar turli sharoitda zanjirning tarmoqlanish ehtimoli bilan uzilish ehtimolining turlicha bo'lishiga asoslangan. Reaksiyaning tezligi shu ikki ehtimollikning nisbatiga bog'liq. Agar zanjirning uzilish ehtimolligi tarmoqlanish ehtimolligidan ko'p bo'lsa, tarmoqlanish uzoqqa bormaydi va reaksiya tarmoqlanmaydigan reaksiyalar kabi sekin va ohista boradi. Bu hodisa past bosimda kuzatiladi, chunki past bosimda aktiv markazlarning devorlarga diffuziyasi osonlashadi, natijada devorlarda uzilish kuchayadi. Bosim

ortganda bunday uzilish qiyinlashadi, tarmoqlanish kuchayib, reaksiya tezlashadi. Past bosimda idish devorlarida bo'ladigan uzilishlar asosiy rol o'ynaganligi uchun bosimning pastki chegarasi idish devorlariga bog'liq bo'lib, idish diametrining kvadratiga teskari proporsionaldir.

Yuqori bosimda uzilishlar asosan hajmda yuz beradi. Shuning uchun yuqori bosim chegarasiga idish devori ham ta'sir qiladi va yuqori chegaraning qiymati faqat sistemadagi qo'shimcha moddalarning mavjudligi va uning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Odatdagi portlashga reaksiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik sabab bo'ladi. Bunday portlash issiqlik portlashi, deb ataladi. Issiqlik portlashining mohiyatini dastlab *Vant-Goff* tushuntirib bergan, bu hodisaning matematik nazariyasi esa *N.N. Semenov* tomonidan yaratilgan.

Issiqlik portlashi yuqorida aytib o'tilgan zanjir portlashidan o'z mohiyati jihatidan farq qiladi. Zanjir portlashi reaksiya natijasida chiqqan issiqlik ta'siridan emas, balki zanjirning tarmoqlanishi va reaksiyaning birdaniga o'z-o'zidan tezlanishi natijasida yuz beradi. Agar reaksiya vaqtida hosil bo'layotgan issiqlik biror yo'l bilan tashqariga chiqarib turilsa, ya'ni aralashma temperaturasi o'zgarmay saqlansa, reaksiyaning o'z-o'zidan izotermik tezlashib, katta tezlikka ega bo'lishi va portlashning yuz berishi turgan gap. Shunday qilib, zanjirning portlashiga issiqlik sabab bo'la olmaydi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, issiqlik va zanjir portlashlarini bir-biriga qarshi qo'yish va ularga alohida-alohida portlashlar, deb qarash to'g'ri emas. Ular orasidagi munosabatni *N.N. Semenov* tekshirgan va ularning bir-biri bilan bog'liq ekanligini aniqlagan.

Kimyoviy reaksiyalar tezligiga erituvchilarning ta'siri

Erituvchilarning kimyoviy reaksiya kinetikasiga ta'sirini aniqlash maqsadida turli xil erituvchi yoki erituvchilar aralashmasida bir nechta reaksiyalar olib borilib, ularning kinetik tabiati aniqlandi. Bu tekshirishlar natijasida ba'zi reaksiyalar gaz muhitidan erituvchi muhitiga ko'chganda, bir erituvchi turidan boshqa erituvchi turiga o'tganida asosiy kinetik tabiatini o'zgartirmasligi aniqlandi, ya'ni

gaz holatda va ayrim erituvchilarda Arrenius tenglamasidagi (XI.28), (XI.29) $K_0^\ddagger$ ning qiymati taxminan bir xil bo'lgan.

Ko'pchilik reaksiyalar erituvchi ta'sirida o'z tezligini o'zgartiradi. Reaksiyaning kinetikasini xarakterlovchi asosiy kattaliklar va K_0, E – ham o'zgaradi, natijada reaksiya tezlashadi yoki sekinlashadi.

Erituvchilarning reaksiya tezligiga ta'sirini ularning biror fizik xossasi bilan bog'lashga urinish erituvchilarning turlicha ta'sir etish sabablarini to'la-to'kis tushuntirib bera olmadi.

Erituvchilarning ta'sirini o'rganishda erituvchi muhitida dastlabki moddalarning o'zaro ta'sirlanishini va aktiv kompleksning tashqi muhit bilan ta'sirlanishini e'tiborga olish kerak. *O'tar holat nazariyasi* tenglamasida:

$$K = l\frac{RT}{\eta}e^{-\Delta G_0^\circ / RT}$$

bunda: ΔG_0° aktiv kompleks bilan dastlabki moddalar (1 *mol* bo'lganda) *Gibbs funksiyasining farqi*. Real sistemalar uchun:

$$G = G_0 + RT\ln a = G_0 + RT\ln C + RT\ln\gamma.$$

Bu yerda ΔG_0 – aktivlik koeffitsiyenti $\gamma = 1$ bo'lgandagi va eritma tarkibiga bog'liq bo'lmagan termodinamik o'zgarmas miqdordir va C=1 bo'lganda:

$$G = G_0 + RT\ln\gamma$$

va bu tenglamalardan

$$k = l\frac{RT}{\eta}\cdot e^{-\Delta G_0^\circ / RT - \gamma_1\gamma_2/\gamma^\circ} = k_0\frac{\gamma_1\gamma_2}{\gamma^\circ}$$

Bunda: k_0 – *dastlabki va aktiv kompleksning* $\gamma = 1$ muhitdagi tezlik konstantasi. Demak, erituvchilarning ta'siri dastlabki va aktiv kompleksning termodinamik aktivlik koeffitsiyentlarini γ – erituvchidagi qiymatiga bog'liq. Shunday qilib, erituvchilarning reaksiya tezligiga ta'sirini aniqlash, dastlabki va aktiv kompleksning ma'lum erituvchidagi γ ni aniqlashdan iborat.

Erituvchilarda boradigan reaksiyalarning yana bir xususiyati yacheyka effektining mavjudligidir. Bu effekt quyidagilardan iborat: dastlabki, masalan, ikki modda bir-biriga yaqin turgan erituvchi molekulalarining o'ramiga *(qarmog'iga)* go'yo yacheykasiga tushadi. Dastlabki moddalar bunday yacheykada bo'lganlarida, birdaniga

bir-biridan uzoqlasha olmaydilar va natijada vaqt birligida to'qnashishlari ham ko'p bo'ladi, ya'ni reaksiya tezligi oshadi. Bu ikki zarrachaning yacheykadan chiqib ketish va yacheykaga kirish ehtimoli teng. Demak, reaksiya tezligiga erituvchining ta'siri bo'lmaydi. Umuman yacheyka effektivligining mavjudligi turli o'zgarishlarning sodir bo'lishiga sabab bo'ladi.

Fotokimyoviy reaksiyalar

Nur ta'sirida boradigan kimyoviy reaksiyalar ***fotokimyoviy reaksiyalar,*** *deb ataladi.* Fotokimyoviy reaksiyalar moddalarning hamma agregat holatlarida sodir bo'lishi mumkin. Fotokimyoviy reaksiyalar keng tarqalgan reaksiyalar bo'lib, o'simliklarda quyosh nuri ta'sirida boradigan turli fotosintez jarayonlari, lyuminessensiya jarayonlari va bo'yoqlarning quyosh nuri ta'sirida o'z rangini yo'qotishi fotokimyoviy reaksiyalardir. Fotokimyoviy reaksiyalar turli xil bo'ladi. Masalan, nur ta'sirida moddalardagi sintez (*fosgen yoki HCl ning hosil bo'lishi*) parchalanishi (H_2O_2 ning parchalanishi), oksidlanishi, qaytarilishi va boshqa reaksiyalar fotokimyoviy yo'l bilan borishi mumkin.

Biror fotokimyoviy reaksiyaning boshlanishi uchun birinchi shart nurning yutilishidir, ya'ni nur (***hν***) yutilishi natijasidagina reaksiya sodir bo'lishi mumkin.

Fotokimyoviy reaksiyalarning asosiy qonuni miqdor qonuni bo'lib, u Eynshteynning kvant ekvivalentlik qonunidir. Bu qonunga ko'ra yutilgan har bir foton $P_f = h\nu$ bir molekulani o'zgartiradi, boshqacha aytganda, nur ta'sirida kimyoviy reaksiyaga kirishgan har bir molekula bir kvant energiyani yutadi. Molekulaning o'zgarishi kimyoviy yoki fizikaviy bo'lishi mumkin. Shunday qilib, bir *mol* modda fotokimyoviy reaksiyaga kirishganda yutilgan nur energiyasining miqdori:

$$E = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda}$$

bo'ladi. Bu yerda: N_A *– Avagadro soni;* ***h*** *– Plank konstantasi,* λ – to'lqin uzunligi (sm hisobida); s – nur tezligi (*sm/s*); ν – tebranish chastotasi (s^{-1}).

Shunday qilib, molekulalarga yutiladigan energiya miqdori nur *(elektromagnit tebranishlar)* to'lqinining uzunligiga teskari proporsionaldir. To'lqin uzunligi kichik bo'lgan nurlar energiyasini kimyoviy aktivligi katta bo'ladi. Demak, yutilgan energiyadagi fotonlarning soni fotonlar energiyasiga yoki nurning chastotasiga, yoxud nurning to'lqin uzunligiga bog'liq. Shuning uchun, to'lqin uzunliklari har xil nurlar ta'sirida boruvchi fotokimyoviy reaksiyalarning mexanizmi tekshirilganda reaksiyaga kirishgan moddalarning miqdorini yutilgan energiyaning miqdoriga nisbatan hisoblash bilan kifoyalanish to'g'ri emas. Energiyaning miqdorini hisobga olish bilan birga energiya miqdori bir xil bo'lgan fotonlarning sonini ham hisobga olish kerak.

Fotokimyoviy reaksiyalarning ko'pi Eynshteyn qonuniga bo'ysunadi. Lekin ba'zi reaksiyalarning bu qonunga bo'ysunmasligi aniqlangan. Bu xil reaksiyalarda bir kvant energiyaning bir molekulani emas, bir necha molekulaning reaksiyaga kiritilganligi, ya'ni reaksiyaga kirishgan molekulalarning soni yutilgan kvantlar sonidan ko'pligi ma'lum bo'lgan. Shuning uchun kvant energiyaning molekulalarni reaksiyaga kiritish xususiyati kvant unumi bilan o'lchanadi. Yutilgan bir kvant energiya ta'sirida kimyoviy reaksiyaga kirishgan molekulalarning soni kvant unumi deb ataladi, ya'ni:

$$\varphi = \frac{\textit{reaksiyaga kirishgan molekulalarning soni}}{\textit{yutilgan nurning kvantlar soni}}$$

bu yerda: φ – kvant unumi.

Demak, kvant unumi birga teng bo'lsa, reaksiya Eynshteynning ekvivalentlar qonuniga bo'ysungan bo'ladi. Lekin, ba'zan, kvant unum birdan katta yoki birdan kichik bo'lishi mumkin. Masalan, $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ reaksiyada φ=0,23. Kvant unumning birdan kichik bo'lishiga sabab hosil bo'lgan radikallarning rekombinatsiyasi va dezaktivatsiyasi (ayniqsa, suyuqlikda)dir. Yutilgan kvant faqat aktiv markaz hosil qilishga sarf bo'lishi mumkin, so'ngra aktiv markaz zanjir reaksiyani boshlab yuboradi. Zanjirning uzunligiga qarab, kvant unumi ham har xil bo'lishi mumkin.

Shunday qilib, fotokimyoviy reaksiyalar ikki bosqichda boradi. Bu bosqichlar birlamchi va ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalar, deb ataladi. Birlamchi fotokimyoviy reaksiyaning birinchi bosqichi

bevosita nur ta'sirida boradi. Ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalar esa «*qorong'i*» reaksiyalar bo'lib, reaksiyaning ikkinchi bosqichidir, bu reaksiyalarning borishida nur ishtirok etmaydi.

Masalan, H_2+Cl_2 reaksiyasidan $Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$ reaksiya jarayoni birlamchi, zanjirni hosil bo'lishi reaksiyasi esa ikkilamchi reaksiyadir. Eynshteynning ekvivalentlar qonuni faqat birlamchi fotokimyoviy reaksiyalar uchungina xosdir.

Ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyaning yana biri fotofizikaviy jarayon bo'lib, nur yutib g'alayonlangan dastlabki moddalar qaytadan nur chiqarib *(flyuoressensiya yoki fosforessensiya)*, barqarorlashib, kimyoviy reaksiyaga qayta kirishmasligi mumkin.

Noizotermik sharoitda boradigan reaksiyalar

Yuqorida kimyoviy reaksiyalar kinetikasining qonun va tenglamalarini keltirib chiqarishda, reaksiyani borish jarayonida harorat o'zgarmasdan (izotermik) qoladi, deb faraz qilindi. Laboratoriyada termostatda reaksiyani olib borish bilan bunga bir qadar erishish mumkin.

Ma'lumki, ko'pchilik reaksiyalar *ekzotermik* – issiqlik ajratish bilan boradi, agar reaksiyada chiqayotgan issiqlikni tashqariga (atrofga) o'tkazilmasa, sistemada harorat muntazam ko'tarila boradi. Demak, jarayon o'zgaruvchan haroratda – *noizotermik sharoitda* boradi. Haroratning uzluksiz ko'tarilishi natijasida alangalanish yoki portlash sodir bo'lishi mumkin. Sanoat korxonalaridan chiqayotgan issiqlikni tashqariga olish mumkin emas *(bunga bir qadar erishilsa ham)*. Shunga ko'ra, bu sharoitda reaksiya kinetik jihatdan ancha murakkab bo'ladi va kinetik tenglamalar ham anchagina murakkablashadi.

Reaksiya *endotermik bo'lsa*, ya'ni issiqlik yutish bilan borsa, aksincha, reaksiyani davom etishi uchun tashqaridan issiqlik berib turish kerak bo'ladi, bu ham bir onda bo'ladigan tadbir emas.

Bu masalalar anchagina murakkab bo'lganligidan shularnigina eslatish bilan kifoyalanamiz.

Topokimyoviy reaksiyalar

Qattiq moddalarning yuza sirti chegarasida boradigan geterogen reaksiyalarda *(ba'zan gaz va suyuqlik bilan birga)* sodir bo'luvchi jarayonlar ***topokimyoviy reaksiyalar*** bo'lib, ko'pgina sanoat tarmoqlaridagi jarayonlarning asosini tashkil qiladi *(silikat, sopol, sement, g'isht, chinni, oyna, ohak, bo'r, olovga chidamli materiallar olishda, metallurgiyada va hokazo)*.

Topokimyoviy reaksiyalar gomogen sistemada *(gaz va suyuqlik sistemalarida)* boradigan reaksiyalardan o'zining borish sharoiti, mexanizmi bilan tubdan farq qiladi Shunga ko'ra gomogen sistemalar uchun xos bo'lgan qonun va kinetik tenglamalar topokimyoviy reaksiyaga to'g'ri kelmaydi, avvalo, yuqori temperaturada borishligi, ko'p bosqichli bo'lishligi, yangi fazalarning hosil bo'lishi va moddalarning bu fazalar bo'yicha reaksiya davomida turlicha taqsimlanishi kabi xususiyatlari bilan farqlanadi. Bu xil murakkablik, ular uchun umumiy qonun va kinetik tenglama chiqarishga imkon bermaydi

Topokimyoviy reaksiyalar bir qancha alomatlarga *(fazasi, tabiati, zichligi va h.k.)* qarab turlicha sinflanadi, *masalan*, fizik ko'rsatkichlariga qarab quyidagicha sinflanadi:

a) qattiq moddalar o'rtasida bevosita boradigan reaksiyalar – polimorf aylanishlar, sement, oksid va silikatlarning qattiq fazada reaksiyaga kirishishi;

b) gaz holidagi moddalar ishtirokida boradigan reaksiyalar – karbonat, sulfat va oksidlarning gaz ajratib dissotsialanishi;

d) suyuq fazada boruvchi reaksiyalar – suyuqlanmalar hosil qilishi bilan boruvchi reaksiyalar.

Qattiq, suyuq va gaz holida boruvchi reaksiyalar. Masalan, *PbO* ning qaytarilishi

$$PbO\ (\text{suyuqlanmada}) + CO_{(gaz)} = Pb_{(qat)} + CO_{2(gaz)}.$$

Bu reaksiyalarning hammasi birin-ketin boradigan bir qancha bosqichdan iborat bo'ladi. Bu bosqichlarning tezligi umumiy jarayonning tezligini belgilaydi. Jarayonning tezligi eng sust boruvchi bosqichning tezligiga tengdir. Topokimyoviy reaksiyalar quyidagi bosqichlar bilan boradi:

1) kimyoviy reaksiya;

2) reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning reaksiya zonasiga tashqaridan kelishi *(tashqi diffuziya)* va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning ikkita qattiq modda *(kristall)* o'rtasida hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti orqali o'tishi *(ichki diffuziya);*

3) suyuqlik yoki gaz ishtirokida boradigan reaksiyalarda bug'lanish va haydalish *(sublimatsiya).*

Agar jarayonning tezligi kimyoviy reaksiya tezligi bilan o'lchansa (teng bo'lsa) – jarayon kinetik oblast *(soha)*da, agar diffuziya tezligi bilan o'lchansa, jarayon diffuziya oblastida borayapti, deyiladi. Jarayonning kinetik tenglamasi, belgilovchi *(reaksiya yoki diffuziya tezligi)* oblastning kinetik tenglamasi bilan ifodalanadi. Topokimyoviy reaksiyalarning o'ziga xos tomonlaridan biri, ularni yuqori temperaturada borishidir. Qattiq holdagi moddalar *(masalan,* oksid tuz aralashmasi) aralashmasi qizdirilganda, komponentlarning suyuqlanish temperaturasidan pastda ham reaksiya boshlanadi, biroz yuqorida ham reaksiya boshlanadi va davom etadi. Yana biri, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning bo'lakchalari o'lchami va shakli, aniqrog'i ularning tegib turgan yuza *(sath)* larining o'lchami reaksiya tezligiga juda katta ta'sir ko'rsatadi.

Yuqorida aytib o'tilgandek, qattiq moddalar aralashmasini fizik kimyoviy o'zgarish jarayoni, qator oddiy kimyoviy, fizikaviy-elementar o'zgarishlardan *(bosqichlardan)* iborat bo'ladi. Topokimyoviy jarayon masalan, modda bo'laklarining siljishi, uning tuzilishini va agregat holatini o'zgarishi, kimyoviy tarkibining o'zgarib turishi va hokazo bosqichlaridan iborat. Bu bosqichlardan kimyoviy reaksiya, diffuziya, haydash *(sublimatsiya),* bug'lanish, suyuqlanish, kristallanish jarayonlari katta ahamiyatga ega bo'lib, reaksiya tezligiga ta'sir qiladi. Bunday o'ta murakkab jarayonning kinetik tenglamalarini ifoda qilish ancha qiyin. Shunga ko'ra, topokimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamasida, jarayon soddalashtirgan holda tasavvur etib beriladi. Lekin, hatto bunday holatlarda ham berilgan tenglamalar murakkab bo'lib ancha noaniq bo'ladi.

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Kimyoviy kinetika. Kimyoviy reaksiya tezligi va unga ta'sir etuvchi omillar.
2. Massalar ta'siri qonuni. Tezlik konstantasi.
3. Kimyoviy reaksiyalar tartibi va molekulyarligi.
4. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalari.
5. Oddiy va murakkab reaksiyalar.
6. Reaksiya tartibi, deb nimaga aytiladi?
7. Reaksiya tartibini aniqlash usullari.
8. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri.
9. Aktivlanish energiyasi.
10. Aktivlanish energiyasini hisoblash usullari.
11. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o'rganishning amaliy ahamiyati.
12. Arrenius tenglamasini izohlang undan aktivlanish energiyasini topish mumkinligini ko'rsating.
13. Aktiv to'qnashishlar nazariyasi mohiyatini keltiring.
14. O'tar holat nazariyasi mohiyatini keltiring.
15. Zanjir reaksiyalar oddiy reaksiyalardan nima bilan farq qiladi?
16. Zanjir reaksiyalarini amalga oshish mexanizmini tushuntiring.
17. Zanjir reaksiyalar bosqichlarini izohlang.
18. Kimyoviy reaksiyalar tezligiga erituvchining ta'siri.
19. Fotokimyoviy reaksiyalar.
20. Kvant unumi nimaga teng?
21. Topokimyoviy reaksiyalar.
22. Topokimyoviy reaksiyalarni sinflanishi.

XII bob. KATALIZ. KATALITIK REAKSIYALAR VA ULARNING AHAMIYATI

Kataliz jarayoni sanoat miqyosida muhim o'rin tutuvchi kimyoviy reaksiyalar tezligini oshirish (ayrim holatlarda pasaytirish) imkoniyatini yaratadi. Bunda reaksiya mahsulotlarini yuqori unumdorlik bilan olish vaqti qisqaradi, shu bilan birga korroziyalanish jarayonlariga olib keluvchi ayrim reaksiyalar tezligi pasayadi.

Kataliz grekcha so'z bo'lib, uning ma'nosi *parchalanish – buzilish* demakdir. Lekin, katalizator tushunchasi butunlay boshqa ma'noni bildiradi. *Reaksiyani tezlatuvchi* ***moddalar katalizator,*** *deb katalizatorlar ishtirokida boruvchi reaksiyalar esa* ***katalitik reaksiyalar*** *va bunday reaksiyalarning borish hodisasi* ***kataliz,*** *deb ataladi.* Katalizator mahsulot tarkibiga kirmaydi va reaksiyadan so'ng qayta to'la holda ajralib chiqadi.

Kataliz hodisasi tabiatda juda ko'p bo'lib turadi. O'simlik va hayvon organizmida ko'pgina jarayonlar biokatalizatorlar *(fermentlar)* ta'sirida boradi. Bunday katalizatorlar qadimgi zamonlardan ma'lum bo'lib, ulardan kishilar o'z ehtiyojlari uchun (masalan, xamirni achitish, uzum va mevalarni bijg'itib spirtli ichimliklar tayyorlash, sirka olish va boshqalar uchun) foydalanganlar.

XVII asrda kimyo fani taraqqiy etishi natijasida sanoat maqsadlari uchun sun'iy katalizatorlar topildi.

Hozirgi vaqtda katalizdan kimyo sanoatining deyarli hamma sohasida keng foydalaniladi. Katalizatorlar yordamida yangi moddalar hosil qilishga muvaffaq bo'lindi, texnologik jarayonlar soddalashtirildi, sanoat uskunalarining texnika iqtisodiy ko'rsatkichlari anchagina ko'tarildi. Katalizatorlar kimyoviy reaksiyalarda ko'p marotaba qatnashishi mumkin va uning ma'lum kichik miqdori katta massaga ega moddani o'zgarishiga, ya'ni undan mahsulot hosil bo'lishiga olib keladi. Kataliz hodisasini tekshirishda olingan natijalar kimyo sanoatining talablariga bevosita javob bergani uchun kataliz hodisasiga qiziqish juda kuchaydi va bu sohada anchagina

muvaffaqiyatlarga erishildi. Sun'iy kauchuk hosil qilish, vodorod va azotdan ammiak olish, sun'iy usullar bilan spirt, polimerlanish jarayonlari yordamida turli plastmassalar olishda, yoqilg'i sanoatida va kreking sanoatida, shuningdek, sanoatning boshqa tarmoqlarida keng ravishda katalizatorlardan foydalaniladi. Hozir kimyo sanoatining katalizator ishlatilmaydigan tarmog'i juda kam.

Yaqin vaqtgacha asosan kataliz jarayonning amaliy tomoniga ahamiyat berib kelingan edi, faqat so'nggi vaqtlardagina uning nazariyasiga alohida ahamiyat berila boshlandi. XII bobda reaksiyaning tezligi aktivlanish energiyasiga teskari proporsional ekanligi ko'rib o'tilgan edi.

Demak, katalizatorlarning reaksiyalar tezligini oshirishiga asosiy sabab, ***katalizator ishtirokida reaksiya aktivlanish energiyasining kamayishidir*** (yoki uning maydalanishidir). **Arrenius** tenglamasida, aktivlanish energiyasi (E):

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

darajada, shunga ko'ra uning ozgina kamayishi tezlikning (K) juda ko'p marta oshishiga olib keladi.

Aktiv kompleks nazariyasiga muvofiq (XI.36):

$$k_1 = l\frac{RT}{\eta}e^{\Delta S^{\circ}/R}$$

va entropiyaning aktiv kompleks hosil bo'lishdagi o'zgarishini oshirishi hisobiga ham reaksiya tezlashadi.

Kataliz ishtirokida boradigan reaksiyalarni, ya'ni katalitik reaksiyalarning sinflanishi *(klassifikatsiyasi)* katalitik reaksiya borgan sohaga va reaksiya mexanizmiga qarab ikki xil bo'ladi.

Kataliz reaksiya borgan sohaga ko'ra *gomogen* va *geterogen* (kontakt) katalizatorga bo'linadi. Gomogen katalizda reagentlar va katalizator *bir muhitda*, bir xil agregat holatda bo'ladi. *Masalan*, efirlarning ishqorlanish reaksiyasida reagent efir, katalizator kislota – suyuqlik, nitroza usuli bilan HNO_3 olishda esa reagent ham, katalizator ham gazdir.

Geterogen katalizda reagentlar va katalizator *turli muhitda*, turli agregat holatda bo'ladi. *Masalan*, ammiakning sintez reaksiyasi ($3H_2+N_2=2NH_3$)da reagentlar gaz holatda, katalizator (Fe, Pt) esa qattiq holatda bo'ladi. Amalda eng ko'p tarqalgan kataliz geterogen

kataliz bo'lib, kimyo sanoatida taxminan 80 % mahsulot shu usulda olinadi

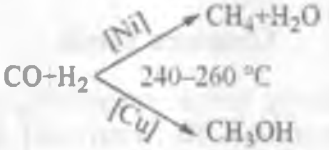
Kataliz reaksiyaning borish mexanizmiga qarab, kislota-asos va oksidlanish-qaytarilish kataliziga bo'linadi. Ko'pchilik gomogen katalizlar «*kislota-asos kataliz*» *mexanizmi*, ya'ni proton almashinishi bilan, geterogen kataliz esa, asosan oksidlanish-qaytarilish kataliz, ya'ni *elektron almashinish mexanizmi* bilan boradi.

Katalizning umumiy prinsiplari

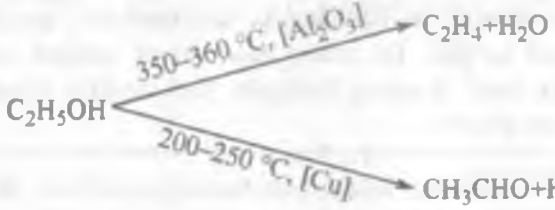
Kataliz hodisasi bir nechta umumiy prinsipga ega. Quyida shulardan ayrimlari bilan tanishamiz.

Katalizatorlar tanlash *(selektivlik)* xossasiga ega. Hamma kimyoviy reaksiyalar uchun umumiy katalizator bo'lmaydi.

Ma'lum katalizator ma'lum reaksiyani yoki reaksiyalar gruppasini, agar reaksiya bir qancha yo'nalishlar bilan borsa, ma'lum yo'nalishnigina tezlatadi. Katalizatorning bu xossasi kerakli reaksiya yo'nalishini tezlatib qo'shimcha reaksiyalarning borishiga yo'l qo'ymaydi. *Masalan*, suv gazi ($CO+H_2$) reaksiyasida qanday katalizator ishlstilishiga qarab quyidagi mahsulotlar hosil bo'ladi



Harorat o'zgarishi katalizator selektivligi ham ta'sir etishi mumkin, misol uchun:



Selektivlik katalizatorning tabiati *(tarkibi)*ga bog'liq bo'lish bilan birga, g'ovakligi, zarrachalarining o'lchami va shu kabi boshqa

xossalariga bog'liqdir. Katalizator selektivligi $A + B \rightarrow D + G$ reaksiyasi uchun (agarda D – asosiy mahsulot deb qabul qilinsa) quyidagiga teng bo'ladi:

$$H_{sel} = \frac{v_D}{(v_A + v_B)},$$

bunda: v_D, v_A, v_B lar D, A, B – moddalarga nisbatan katalitik reaksiya tezligi.

Katalizatorlar reaksiyaning muvozanati konstanta qiymatini o'zgartirmaydi. Katalizatorlar nazariy yo'l bilan hisoblab topilganiga qaraganda ko'p mahsulot hosil qilishga yordam bermaydi, ya'ni reaksiya unumini o'zgartirmaydi. Faqat kerakli unumni qisqa vaqt ichida olishga yordam beradi.

Katalizator ta'sirida qaytar *(to'g'ri va teskari)* reaksiyaning tezlanishi. Bunday katalizatorlar reaksiya muvozanatini siljitmasdan ularning to'g'ri va teskari reaksiyalarining tezligini bir xilda oshiradi. Masalan:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH.$$

Bu reaksiya bosim ostida turli katalizatorlar (ZnO, $Cr_2O_3 \cdot 8ZnO$, $8ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ va boshqalar) ishtirokida olib boriladi. Ular yuqori bosimda reaksiyani chapdan o'ngga, past bosimda esa o'ngdan chapga tomon tezlatadi.

Gomogen kataliz

Gomogen katalizning borish mexanizmi katalizning kimyoviy nazariyasi bilan tushuntiriladi. Bu nazariya ba'zan ***oraliq birikmalar nazariyasi,*** deb ham aytiladi. Bu nazariyaga muvofiq, gomogen katalizda jarayonning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasining maydalanishidir. Jarayon birin-ketin boradigan qator jarayonlardan iborat bo'lib, bunda beqaror bir qancha oraliq moddalar hosil bo'ladi. Bu oraliq moddalarni hamma vaqt ajratib olib bo'lmasa ham, ularning borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Faraz qilaylik:

$$A + B \xrightarrow{kt} C$$

reaksiyasi ***kt*** – katalizator ishtirokida boradigan bo'lsin. Bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi.

a) reagentlardan bittasi katalizator bilan ***birikma*** *beradi:*

$$A + kt \leftrightarrow [Akt];$$

b) bu akt oraliq birikma ikkinchi komponent bilan ***aktiv kompleks*** *hosil qiladi:*

$$[Akt] + B \rightarrow [(AB)^* kt];$$

d) aktiv kompleks ajralib ***mahsulotni*** *(C) beradi*

$$[(AB)^* kt] \rightarrow kt + C.$$

Agar katalizator ishtirokisiz hosil bo'lgan aktiv kompleks katalizator mavjudligida hosil bo'lgan aktiv kompleksga o'tganda issiqlik ajralsa, ya'ni:

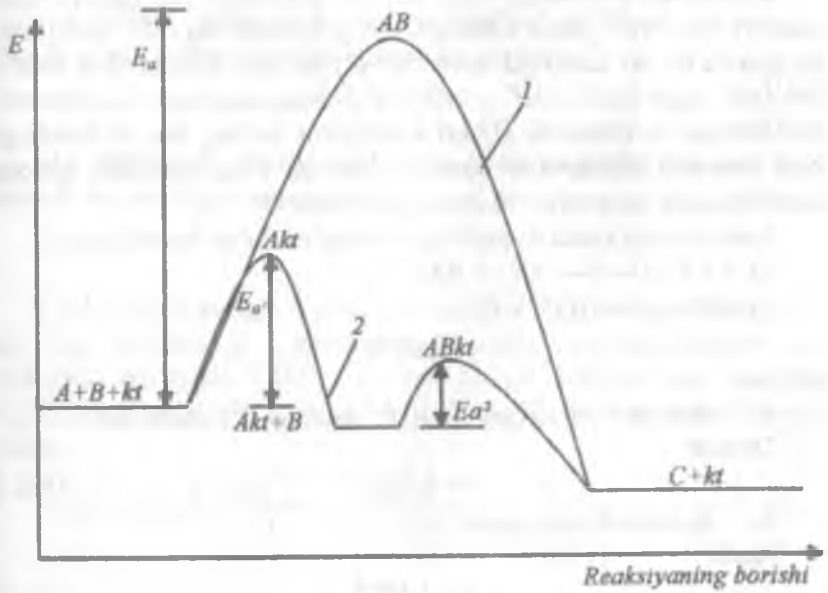
$$(AB)^* + kt \rightarrow (AB)^* kt - Q$$

ekzotermik bo'lsa, katalizator mavjudligida aktivlanish energiya ΔE kamayadi *(12.1-rasm).*

Agar bunda, masalan T=300 °C da ΔE = 10000 *kal/mol* bo'lsa, tezlik

$$e^{\frac{(E-10000)RT}{e^{-E/RT}}} = e^{10000/1,98\,300} = 2,5 \cdot 10^3$$

marotaba oshadi.



12.1-rasm. **Aktivlanish energiyasining pasayishi:**
1 – katalizator ishtirokisiz boruvchi reaksiya; 2 – katalizator yordamida boruvchi reaksiya

12.1-rasmda katalizatorsiz va katalizator ishtirokida boruvchi reaksiyalarda energiyaviy to'siqning (*baryer*) o'zgarishi keltirilgan. Undan ko'rinib turibdiki, katalizatorsiz boradigan reaksiyani aktivlanish energiyasi (E) doimiy ravishda $E_1+E_2<E$ holatda bo'ladi. Agarda $E_1 = E_2 = \frac{1}{2}E$ deb hisoblansa, reaksiyani ikkala bosqichdagi tezlik konstantasi qiymati o'zaro teng bo'lib, *Arrenius* tenglamasiga ko'ra:

$$k_1 = k_2 = A \cdot e^{-E/2RT}$$

bo'ladi va katalizatorsiz boradigan reaksiyaning tezlik konstantasini

$$k = A_1 e^{-E_1/RT}$$

deb qabul qilsak hamda $A \approx A_1$ bo'lsa, u holda

$$\frac{k_1}{k} = e^{E/2RT}$$

tenglamaga ega bo'lamiz. Demak, agarda $E_1+E_2>E$ hamda $E_2<E_1$ bo'lgan holatlarda ham reaksiya tezligi ortar ekan.

Kislota-asos katalizi. Agar kislota katalizator bo'lganda faqat oksoniy ioni H_3O^+, asos katalizatorda gidroksid ion OH^- katalizator bo'lganda bu xil katalizga spetsifik (o'ziga kos) kislota-asos kataliz deyiladi. Agar H_3O^+, OH^- – tashqari dissotsialanmagan kislota-asos molekulasi va erituvchi (H_2O) katalizator bo'lsa, bu xil katalizga ham umumiy ***kislota-asos kataliz, deyiladi.*** Faqat spetsifik kislota-asos katalizni bahs etish bilan chegaralanamiz.

Kislota-asos katalizi quyidagi mexanizm bilan boradi:

a) $A + H_3O \xrightarrow{k_1} AH^+ + H_2O$

b) $AH^+ \xrightarrow{k_2} H_3O^+ + C$

$$k_1 \gg k_2$$

bo'ladi.

A – substrat *(reaksiyaga kiruvchi modda)*, C – mahsulot.

Demak:

$$v = k_2[AH^+] \qquad \text{(XII.1)}$$

k_2 – chin tezlik konstanta.

Agar

$$a = \frac{[AH^+]}{[A]} \qquad \text{(XII.2)}$$

bo'lsa,

$$v = k_2 a[A] = k_e[A] \qquad \text{(XII.3)}$$

bunda: k_{ef} – effektiv tezlik konstanta bo'lib, uni tajribada topiladi k_{ef} dan k_2 ni quyidagicha topiladi Reaksiyani turli konsentratsiyali kislotada (H_2SO_4) olib boriladi va olingan natijalar uchun (XII.3) tenglamadagi aktivlik koeffitsiyentini hisobga olinsa,

$$A + H_3O^+ \leftrightarrow AH^+ + H_2O$$

reaksiya uchun

$$k_2 = \frac{a_{AH^+} \cdot a_{H_2O}}{a_{H_3O^+} \cdot a_A} = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_3O^+}} \cdot \frac{\gamma_{H_2O}}{\gamma_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_{AH^+}}{\gamma_A},$$

bo'ladi.

γ, γ_{AH^+} ionlashmagan va ionlashgan asosning aktivlik koeffitsiyenti yoki

$$\frac{[AH^+]}{[A]} = k_2 \cdot \frac{a_{H_2O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}} = k_2 h_0 \qquad \text{(XII.4)}$$

bunda:

$$h_0 = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}}$$

kuchsiz kislota uchun reaksiya muhitini pH ko'rsatsa, kuchli kislotalar uchun reaksiya muhitini H_0 – ko'rsatadi:

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} \qquad \text{(XII.5)}$$

$$H_0 = -\lg h_0 \qquad \text{(XII.6)}$$

H_0 – **kislotalik funksiyasi** ba'zan ***Xammet funksiyasi,*** deb ham ataladi, suyultirilgan eritmalarda $a_{H_2O} = 1$, $\gamma = 1$, $a_{H_3O^+} = C_{H_3O^+}$ teng.

Demak,

$$H_0 = \text{pH}.$$

(XII.3) tenglamaga a ning qiymatini *(XII.2)* tenglamadan olib qo'yilsa, dastlabki A – moddaning reaksiya vaqtidagi miqdori uni reaksiya kirishgan (AH^+) va reaksiyaga kirishmagan miqdori yig'indisiga tengligini $[A=(AH^+)+(A_r)]$ va (XII.4) tenglama e'tiborga olinsa:

$$k_{ef} = k_0 = k \cdot \frac{[AH^+]}{[A]} = \frac{[AH^+]}{[AH^+]+[A_r]} = \frac{1}{1+\frac{[A_r]}{[AH^+]}} = \frac{1}{1+\frac{1}{k_2 h_0}} =$$

$$= \frac{k_2 h_0}{k_2 h_0 + 1} = k k_2 h_0$$

va $\lg k_{ef} = \lg k k_2 + \lg h_0$ yoki

$$\lg k_{ef} = \lg B - H_0 \qquad \text{(XII.7)}$$

kuchsiz kislotalar uchun

$$\lg k_{ef} = \lg B - \text{pH}. \qquad \text{(XII.8)}$$

Tajribalarning ko'rsatishicha, ma'lum muhitda *(kislotaning ma'lum konsentratsiyasida)* γ_A / γ_{AH} nisbatining qiymati asos A ning tabiatiga bog'liq emas. Shunday qilib h_o – *qiymati, asosan muhitning xossasiga bog'liq* h_0 – qiymati qancha katta bo'lsa, $(AH^+)/(A)$ nisbati qiymati ham shunchalik katta bo'ladi, ya'ni ma'lum asos kuchliroq protonlashgan bo'ladi. Shunday qilib, h_0 – qiymati muhitning proton berish qobiliyatini xarakterlaydi. Shunga ko'ra h_0 ni muhitning kislotaliligi deyiladi.

Agar reaksion aralashmaga kislota bilan birga shu kislotaning tuzi qo'shilsa, katalitik effekt ortadi. Vaholanki, tuz ta'sirida kislotaning dissotsialanishi kamayishi natijasida vodorod ionlari ham kamayib, pirovardida katalitik aktivlik kamayishi kerak edi. Bu hodisa ikkilamchi tuz effekti deyiladi. Kislota shu kislotaning tuzi qo'shilganda anion ko'payadi, demak, kislota anioni ham katalizatordir.

Reaksion aralashmaga kislota bilan bir qatorda boshqa kislotaning tuzi qo'shilganda ham katalitik effekt ortadi. Bu hodisa birlamchi ***tuz effekt*** deyiladi. Bu hodisaga sabab tuz qo'shilganda eritmaning ion kuchi ortadi. H_3O^+ ning termodinamik aktivligi oshadi, aktiv massalar qonuniga binoan tezlik oshadi.

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} marotaba oshadi.

Shu bilan bir qatorda, ularning ahamiyatli xossalaridan biri substratini *(reaksiyaga kirishayotgan moddaning)* tuzilishiga nisbatan juda yuqori tanlovchanlik xossasidir; ko'p hollarda, bir ferment bitta ma'lum moddaning reaksiyaga kirishini tezlatadi, ularning boshqa hosila moddalarini va gomologlarini hosil bo'lishini tezlatmaydi.

Reaksiya ferment katalizatorining maxsus uchastkalaridagi aktiv markazlar yordamida boradi.

Fermentlarning yuqori molekulali birikmalari *oqsillar bo'lib*, bir-biri bilan ***peptid*** (amid) bog' bilan bog'langan aminokislotalardan iborat. Aktiv markazlar turli bioorganik moddalarning radikallaridan iborat bo'lib, bir-biriga yaqin joylashgan, *adsorbsiyalangan substrat molekulalari* bilan bir vaqtda birdaniga ta'sirlanishi qulay holatda joylashgan bo'lib, aktiv markazlarning soni juda ko'p bo'ladi.

Fermentlarning ko'pchiligi *oqsillardan tashqari* boshqa moddalar ham saqlaydi. *Masalan*, oksidlovchi fermentlar tarkibiga *temirning organik birikmalari;* boshqa fermentlar tarkibiga *mis, rux, marganes, xrom* kabi elementlarning kompleks birikmalari kiradi. Shunisi e'tiborliki, agar oqsildan, *masalan*, temir saqlovchi temir birikmasini ajratilsa, ular alohida holda *katalizatorlik xususiyatini bermaydi*. Fermentlarning 2 ta xususiyati mavjud: *birinchidan kimyoviy reaksiyalarni juda katta tezlikda sodir bo'lishini ta'minlasa, ikkinchidan ular tanlab (spetsifik) ta'sir etadi. Masalan*, vodorod peroksidini temir ionlari (Fe_2^+) ishtirokida parchalanishi 56 *kmol/Me* bo'lsa, katalaza ishtirokidagi uning tezligi $3,5\times10^7$ bo'ladi. Ya'ni tezlik qariyb million marta ortadi.

Fermentativ katalizning yana bir muhim tomoni, uning **pH *muhitga sezgirligidir*** Fermentlar pH ning tor doiradagi qiymatida faol bo'lib, mo'tadil qiymatdan pastda ham, yuqorida ham ular faolligi pasayadi. Ko'pgina fermentlar pH=7 ga yaqin bo'lganda yuqori samarali bo'ladi. Chunki organizmdagi hujayra ichidagi va tashqarisidagi suyurliklar pH 7 ga yaqin bo'ladi. Lekin, ayrim fermentlar mavjudki, ular *kuchli kislotali* yoki *kuchli ishqoriy* muhitda ham faollik namoyon qiladi. Muhitni o'zgarishi fermentni ta'sirini pasaytirishi yoki butunlay beqaror holatga keltirishi mumkin.

Odatda, kimyoviy reaksiya tezligi harorat ortishi bilan ortadi. Fermentativ reaksiyalarda esa harorat ortishi bilan tezlik *maksimumga chiqib*, so'ngra keskin pasayadi. Xuddi shu haroratda fermentlar ta'siri so'nadi.

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. Shu sxemaning mexanizmi quyidagichadir.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [ES] \xrightarrow{k_2} E + P \qquad \text{(XII.9)}$$

bunda: E – ferment, S – substrat *(reaksiyaga kirishuvchi modda)* bilan o'zaro ta'sirlanib ***ES*** – kompleksini k_1 tezlik konstantasida hosil qiladi. ES – yuqori reaksion moyillikga ega bo'lgan kompleks bo'lib, P – mahsulot va dastlabki ferment (S)ga K_s tezlik konstantasi bo'yicha parchalanadi. K_s ning ma'lum kichik qiymatlarida $[ES]$ kompleksining konsentratsiyasi muvozanat holatdagi qiymatga yaqinlashadi, u holda muvozanat konstantasi qiymatini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$K_s = \frac{C_{ES}}{C_E \cdot C_S} \qquad \text{(XII.10)}$$

bu yerda: C_E, C_S, C_{ES} – (XII.9) reaksiyani birinchi bosqichida muvozanat qaror topgandagi konsentratsiyalar. Fermentning umumiy miqdori E_{umum} bo'lsa, unda:

$$E_{umum} = E + [ES] \qquad \text{(XII.11)}$$

bo'ladi.

(XII.10) tenglamadagi K_s – *Mixaelis konstantasi,* deb ataladi. Ya'ni reaksiyaga kirishib, kompleksdagi (ES) va ozod holdagi *(reaksiyaga kirishmagan)* miqdori (E)ning yig'indisiga teng.

Agarda ferment va substratning boshlang'ich miqdorlari – E_0 va S_0 bo'lsa, amalda $S_0 > E_0$ bo'ladi. U holda $E_0 = E_{umum}$ ga teng bo'lib qoladi.

Yuqoridagi tenglamalardan:

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{k_s + [S]}$$

kelib chiqadi. Ferment substrati kompleksining ajralish tezligi esa:

$$v = k_2[ES] = \frac{k_2[E_0][S]}{k_s + [S]}$$

ga teng bo'ladi.

Reaksiya boshlarida S ning kam reaksiyaga kirishganini va tajriba uchun belgilangan boshqa substrat ko'p miqdorda olinganini e'tiborga olib ($S_0 - S = S_0$), ya'ni $[S] = [S_0]$, deb qabul qilinishi mumkin (S_0) substratning umumiy (tajriba uchun olingan miqdori) va

$$v = \frac{k_3[E_0][S_0]}{k_s + [S_0]} \qquad \text{(XII.12)}$$

ga teng bo'ladi.

(XII.12) tenglama, (XII.9) sxema bo'yicha boradigan fermentativ reaksiya tezligi, substrat va fermentlarning dastlabki olingan miqdori bilan o'zgarishini ifoda qiladi va (XII.12) tenglama bu xildagi katalitik reaksiyada ahamiyatli kattaliklar bo'lgan k_2 va k_3 ni hisoblashga imkon beradi. Reaksiya tezligiga (v)ga reagentlarning miqdoridan *(konsentratsiya)* tashqari tajriba sharoitida mavjud har xil omillar ta'sir qiladi. *Masalan*, muhitni pH sistema ingibatorlar (reaksiyani sekinlatuvchilar), aktivatorlar (reaksiyani tezlatuvchilar) mavjudligi, (XII.9) sxemada 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 olinadi. Tezlik konstantasi (k) ham, muvozanat konstanta (K) to'g'risida ham shu mulohazalarni qaytarish mumkin. Agar k_2, k_3 – effektiv tezlik bo'lsa, (XII.12) tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$v = \frac{k_{kat}[E_0][S_0]}{k_{mex} + [S_0]} \qquad \text{(XII. 13)}$$

Bunda: k_{kat} – katalitik tezlik konstantasi, k_{max} – maksimal tezlik konstantasi.

Bu tenglama fermentativ katalizning asosiy tenglamasi bo'lib ***Mixaelis–Menten tenglamasi*** *deyiladi.*

Tezlik o'lchami $[k_{kat}(E)_0]$ ko'paytmasi reaksiyaning maksimal tezligi – v_{max} deyiladi, $(S_0) > k_{max}$ bo'lganda $v = v_{max}$ bo'ladi. Demak

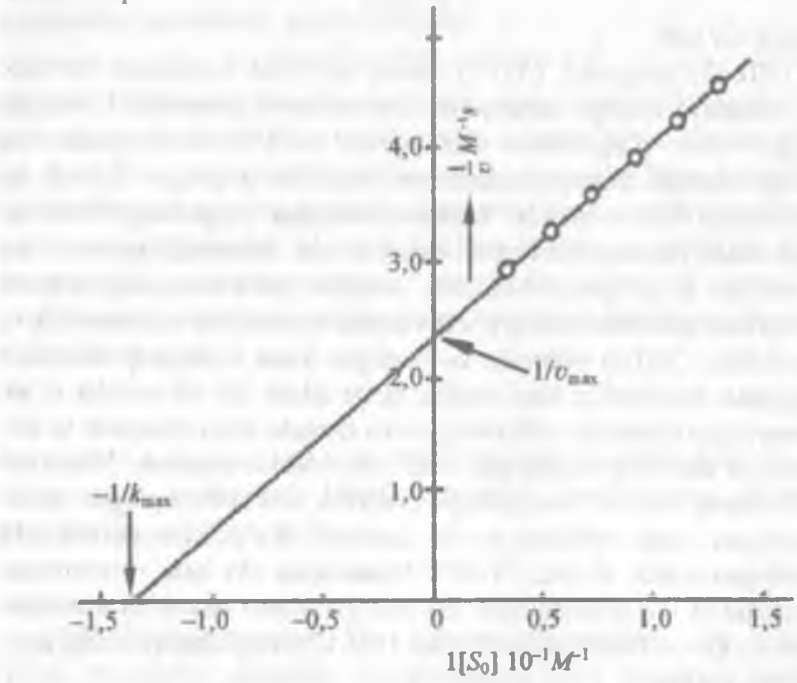
$$v = \frac{v_{max}[S_0]}{k_{mex} + [S_0]} \qquad \text{(XII. 14)}$$

bu tenglamani to'g'ri chiziqli tenglama holiga keltirish mumkin:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{k_{mex}}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S_0]}$$

Ordinata o'qiga $1/v$ ni va abssissa o'qiga $\frac{1}{[S_0]}$ ni qo'yib, *12.2-*

rasmda ko'rsatilgan diagramma olinadi. Shu usul bilan v_{max}, k_{max} larni aniqlash mumkin



12.2-rasm. **Mixaelis–Menten tenglamasi bo'yicha grafik usulda v_{max} va k_{max} larni aniqlash**

Geterogen katalitik jarayonlar Bu xildagi jarayonlarda ko'pincha *katalizator qattiq modda*, reagentlar esa *suyuq* yoki *gaz* (bug') holda bo'ladi. Jarayon fazalar chegarasida boradi, shunga ko'ra, kataliz asosan birin-ketin boradigan quyidagi uch jarayondan iborat bo'ladi:

1. Dastlabki moddalarning katalizator yuzasiga so'rilishi – adsorbsiya;

2. Katalizator yuzasidagi reaksiyalar;

3. Mahsulotlarni katalizator yuzasidan hajmga desorbsiyalanish yoki aktiv markazlarning bo'shashi.

Bu jarayonlarning qaysi biri sekin borsa, umumiy jarayon tezligi shu bosqichning tezligiga teng bo'ladi. Bu bosqichga chegara-

lovchi – belgilovchi *(limitlovchi)* bosqich deyiladi. Odatda, ikkinchi bosqich *(kinetik soha)* chegaralovchi bo'lishga intiladi qaysi bosqichning chegaralovchi bo'lishligi katalizatorning xossasiga *(aktivligiga)* va reaksiya sharoitiga bog'liq

Bunday katalitik jarayonlarga ***ammiak sintezi, ammiakni azot kislotasigacha oksidlash, gidrogenizatsiya reaksiyasi, degidrogenizatsiya, organik moddalarni oksidlash*** misol bo'ladi Katalizator yuqori disperslangan holda bo'lishi kerak Shuning uchun katalizator sifatida g'ovak moddalar qo'llaniladi Katalizator yuqori haroratda va keskin sovutish usuli bilan tayyorlanadi Ko'pincha katalizator sathiga promotorlar o'tkaziladi

Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri

Haroratning ta'siri Katalitik reaksiyaning unumiga nisbatan ***Vant-Goffning*** izoxora – izobara tenglamasi bu tenglamadan chiqadigan xulosalar o'z kuchini saqlab qoladi. Lekin harorat katalizatorning aktivligiga ta'sir qiladi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlash sharoitiga qarab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum harorat chegarasida eng katta aktivlikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qancha ko'p aktiv bo'lsa, uning past temperaturadagi aktivligi shuncha katta bo'ladi va haroratning katalizator aktivligiga ta'siri keskinroq seziladi Jarayon haroratini katalizator normal ishlaydigan ish haroratidan oshishi, uning aktivligini kamaytiradi va hatto uni butunlay passiv qilib qo'yadi. Shuning uchun katalitik reaksiyalarda haroratning o'zgarib turishi va ayniqsa, haddan tashqari ko'p oshib ketishi katalizator uchun xavflidir. Shunga ko'ra reaksiya natijasida, ayniqsa, ekzotermik reaksiyalarda issiqlikning keraksiz qismini reaksiya muhitidan chetlatish *(chiqarib turish)* kerak bo'ladi Ko'pincha katalizator ma'lum haroratdan pastda uncha aktiv bo'lmaydi

Ba'zan harorat minimum ish haroratidan oshganida katalizatorning aktivligi uzluksiz oshmaydi, balki ma'lum haroratdan so'ng *aktivlik o'zgarmas bo'lib qoladi.* Bu hol gidrogenlash reaksiyalarida ko'p uchraydi.

Katalizatorning aktivligi namoyon bo'ladigan minimum harorat katalizatorlarning qanday usullarda tayyorlanganligiga va reaksiyani borish mexanizmiga bog'liq.

Bosimning ta'siri. Bosim o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarning unumi, umuman, *Le Shatele prinsipiga* bo'ysunadi. Lekin, geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonning birinchi bosqichi adsorbsiyalanish bo'lgani uchun bosim o'zgarishi bilan reaksiyaning tezligi, binobarin, katalizatorning aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalarda effektiv konsentratsiya gaz muhitidagi gazlarning parsial bosimiga emas, balki ularning katalizatorga adsorbsiyalangan konsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbsiyalanish to'yinguncha bu konsentratsiya osha borgani sababli, to'yinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyaning tezligi ham osha boradi. Shuning uchun bosimning o'zgarishi faqat molekulalar sonining o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarning (masalan, $3H_2+N_2=2NH_3$) tezligini emas, hatto molekulalar soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarning tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbsiyalanish to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi konsentratsiya o'zgarmaganligi uchun yuqori bosimda reaksiya tezligini o'zgartirmaydi.

Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligining o'zgarishi 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 reaksiyaning yo'nalishini ham o'zgartirishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II)-oksidi orasida boradigan reaksiya bunga misol bo'la oladi. Reaksiya oksidli katalizatorlar ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yuqori bosimda esa yuqori molekulali spirtlar hosil bo'ladi.

Katalizatorlarni maydalanganlik darajasining ta'siri. Ma'lum miqdordagi katalizator donachalarining 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 kontakt zahar, ba'zan esa, antikatalizator) deb ataladi. Tipik zaharlarga *Br* birikmalari, HCN, As, PH_3, AsH_3, As_2O_3, P_2O_5, CO, H_2S, $HgCl_2$, $HgBr_2$ lar misol bo'la oladi.

Katalizatorning zaharlanishi 4 xil bo'lishi mumkin: 1. Qaytar zaharlanish; 2. Qaytmas zaharlanish; 3. Kummulativ 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 katalizator qattiq yopishganligidan, bu usul hamma vaqt ham yaxshi natijalar beravermaydi. *Ikkinchi usul* – zahar qanday bo'lmasin biror modda bilan kimyoviy reaksiyaga kiritilib, zahar bo'lmagan, yomon adsorbsiyalanuvchi moddaga aylantirilishi mumkin. *Masalan*, H_2O_2 ni *Pt* katalizator ishtirokida parchalanish reaksiyasida *CO* gazi zahardir. Bu zahar ishtirokida reaksiya oldin tez susayib, so'ngra sekinasta o'z-o'zidan yana tezlasha boshlaydi. Buning sababi, H_2O_2 ning parchalanishidan hosil bo'lgan kislorodning *CO* ni CO_2 ga oksidlanishidir. CO_2 esa yomon adsorbsiyalanadi, CO_2 katalizator uchun zahar emas, CH_4 ga aylantirish yo'li bilan ham (CH_4 zahar emas) *CO* ni yo'qotish mumkin.

Qaytmas zaharlanishda katalizatorning aktivligi butunlay yo'qoladi. Zaharlangan katalizatorning aktivligini qaytadan tiklab bo'lmaydi. *Masalan*, H_2S ва PH_3 – gazlari katalizatorlarni qaytmas zaharlaydi.

Ba'zan reagent tarkibidagi ozgina zahar ham katalizatorning aktivligini keskin pasaytiradi. Bu xil zaharlanish ***kummulativ*** yoki *yig'ilib boradigan zaharlanish*, deyiladi. *Masalan*, H_2O_2 ni *Pt* katalizatori ishtirokida parchalashda, katalizatorni yod zaharlaydi *(vaqt o'tishi bilan reaksiya tezligi kamaya boradi)*.

Ba'zan katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo'shimchalar 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 benzol xlorid platina katalizatori ishtirokida gidrogenlanganda tulol hosil bo'ladi. Lekin bu reaksiya bir qancha bosqich bilan boradi.

$$C_6H_5COCl \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CHO \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_2OH$$
$$\xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_3.$$

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 *(yuzaning)* hamma joy bir xil tabiatga ega emasligini, ya'ni bir jinsli bo'lmasdan, turlicha aktivlikka ega bo'lgan aktiv markazlar mavjudligini, *yuzaning ko'p jinslihgini* 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 qilishidan iborat. *Masalan, Ni* katalizatorning aktivligi 0,000005 *g HCN* ta'sirida ikki baravar kamayadi. 0,00003 *g HCN* ta'sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizatori ishtirokida metil spirtni gidrogenlashda CS_2, $CHCl_3$, Br_2, $HgCl_2$ lar zahardir. 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_2 dan 0,016; HgI_2 (yoki $Hg(Cl_2)$dan 0,00022. Zaharning birinchi ulushi katalizatorning aktivligini 70–80 % kesadi. Bu chegarada aktivlikning kamayishi to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha boradi:

$$\frac{A_{zahar}}{A_0} = \alpha \cdot C \qquad \text{(XII.15)}$$

bu yerda: A_0, A_{zahar} – katalizatorning oldingi va zaharlangandan keyingi aktivligi, α – zaharlanish koeffitsiyenti, C – zahar konsentratsiyasi. Zaharning so'nggi ulushlarida aktivlik asta-sekin o'zgaradi.

Zaharlarda ham katalizatorlardagi singari tanlovchanlik *(saylash)* 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. Masalan, temir guppasi katalizatorlari uchun gidrogenlash reaksiyasida vismut birikmalari zahar, boshqa reaksiyalarda esa, masalan, temir (II)-oksid katalizatori ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha oksidlashda zahar emas, balki promotor (aktivlovchi) dir.

Harorat ko'tarilishi bilan zaharlarning ta'siri pasayadi. Masalan, V_2O_5 katalizator odatdagi haroratda mishyak birikmalari zahari ta'siridan juda tez zaharlanadi, lekin 500 °C da kuchli zahar As_2O_3

ta'siriga bardosh beradi. Umuman, ***yuqori haroratda, masalan, 700–1000 °C dan yuqorida zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi.***

Qilingan hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, katalizatorning aktivligini tamomila yo'q qiluvchi zaharlarning miqdori, ba'zan katalizator yuzasida monomolekulyar qavat *(bitta molekula qalipdagi parda)* hosil qilishga ham yetmaydi.

Aktiv markaz nazariyasiga muvofiq *zaharlanishning asosiy sababi* zaharning katalizatordagi *aktiv markazlarga mustahkam adsorbsiyalanib*, ularni qoplab qo'yish va katalizator bilan *kimyoviy birikmalar hosil qilishidir*. Shunday ekan, zahar bilan 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. *Masalan*, zahar CO ning ko'pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorbsiyalanishi aniqlangan. G'ovak platinaga adsorbsiyalangan 5 sm^3 CO dan 250 °C da nasos yordamida atigi 0,3 sm^3 CO ni bug'latib chiqarish mumkin bo'lgan.

Oltingugurt birikmalari bilan Ni katalizatorining zaharlanishi NiC ning hosil bo'lishi natijasidir. Ni ning C ga moyilligi shu qadar kuchliki, nikel katalizatori oltingugurtni uning istalgan birikmasidan ajratib chiqarib, o'ziga biriktirib oladi.

Promotorlar. Ko'pincha, katalizatorlarning aktivligi turli qo'shimchalar ta'sirida oshadi. Bu qo'shimchalar *aktivlovchilar* yoki *promotorlar*, deyiladi.

Reaksiya borishi uchun katalizatorning aktivligini oshirish maqsadida qo'shiladigan qo'shimchalar *promotorlar*, deb bu jarayon esa *promotorlash*, deb ataladi. Masalan, seriy va toriy moddalari gidrogenlovchi katalizator emas, lekin ularning har biriga nikel 5 %dan qo'shilganda, CO_2 ni CH_4 ga aylantiradi va katalizatorning aktivligini 10 marta oshiradi. Nikelga Al_2O_3 dan 14,5 % qo'shib tayyorlangan katalizator CO ning metangacha gidrogenlanish jarayonini 15 marta oshiradi.

Aktivlovchi qo'shimchalar, o'z holicha asosiy (*aktivlanuvchi*) katalizator singari katalizator bo'lishi ham mumkin. Sanoatda ko'-

pincha, katalizatorlarning ma'lum nisbatlarda olingan aralashmasi ishlatiladi. Bunday aralashmadan tayyorlangan katalizator aralash katalizator deyiladi. Aralash katalizatorning aktivligi uni tashkil qilgan katalizatorlar aktivligining yig'indisidan ortiq bo'ladi. Masalan, vodorodni natriy xlorid bilan oksidlashda osmiy oksidi va palladiy aralashmasi katalizator bo'la oladi. Agar ma'lum og'irlikdagi osmiy oksidning aktivligi bir va shu og'irlikdagi palladiyning aktivligi 3 deb qabul qilinsa, bulardan hosil bo'lgan aralash katalizatorning aktivligi 15 ga teng bo'ladi.

Shuni ham uqtirib o'tish kerakki, qo'shimcha ta'sirida aktivlangan katalizatorlarni, promotorlangan katalizator bilan aralash katalizatorga bo'lish juda ham to'g'ri emas. Chunki ular orasidagi farqni bilish va qaysi katalizator muhimroq ahamiyat kasb etayotganini aniqlash mumkin emas.

Promotorlar ikki gruppaga – ***struktura hosil qiluvchilar va modifitsiyalovchi promotorlarga*** bo'linadi. Struktura hosil qiluvchi promotorlar faqat yuqori konsentratsiyada ta'sir qiladi. *Masalan, Ni* katalizatori ishtirokida fenolni siklogeksanga aylantirish uchun 20 %li soda eritmasi qo'shilgandagina promotorlanish yaxshi boradi. Strukturalar hosil qiluvchi promotorlar katalizatorning tuzilishini yaxshilaydi, xususan, katalizatorning muvozanat tuzilishini (vaqt o'tishi bilan buzilmaydigan qarorli tuzilishni) mustahkamlaydi, kristallarning amorflanishiga to'sqinlik qiladi, yuzaning ko'p jinsliligini saqlaydi, solishtirma yuzani ko'paytiradi. Masalan, ammiak sintezida Fe_3O_4 katalizator va Al_2O_3 promotordir. Reaksiyadan so'ng, Fe_3O_4 ning g'ovak zarrachalardan iborat bo'lishini va ular kristallarining bir-biriga birlashishiga yo'l qo'ymaydigan Al_2O_3 pardalari bilan qoplanganligi kuzatilgan.

Modifitsirlovchi promotorlar juda kam miqdorda ta'sir qiladi. ***S.Z.Roginskiyning fikricha***, bu xil promotorlar ta'sirida katalizator yuzasida kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi va ko'p jinslilik hosil bo'ladi. Natijada, aktiv markazlarning soni ortadi. har qanday katalizator ham hech qachon sof bo'lmaydi, uning yuzasida ma'lum miqdorda boshqa modda (masalan, gazlar) hamma vaqt adsorbsiyalangan bo'ladi va bu modda aktivlovchi rolini o'ynaydi. Agar katalizator nasos bilan yaxshi tozalansa va uning yuzasidan

adsorbsiyalangan gazlar chiqarib tashlansa, uning aktivligi yo'qoladi.

Aktivlikning oshishi faqat qo'shimchaning tabiatigagina emas, balki uning *miqdoriga ham bog'liq*. Ko'pincha asosiy katalizatorning aktivlanishi uchun qo'shimchaning konsentratsiyasi ma'lum minimumdan kam bo'lmasligi kerak. Masalan, H_2O_2 ning parchalanishida Fe_2O_3 katalizatorining aktivligi kamida 2 % Al_2O_3 qo'shilgandagina eng ko'p bo'ladi. Fenolning *Ni* katalizatori ishtirokida siklogeksanga gidrogenlanishi Na_2CO_3 dan 20 % qo'shilgandagina tezlashadi. Agar Na_2CO_3 miqdori bundan ko'p bo'lsa, aksincha, katalizatorning aktivligi kamayadi. Ortiqcha olingan qo'shimchaning katalizator aktivligini kamaytirishi quyidagi misolda aniq ko'rinadi. Aromatik aldegidlarni platina katalizatori ishtirokida spirt va uglevodorodlargacha gidrogenlashda Fe_2O_3 dan 0,00001 *mol* miqdorda qo'shish reaksiyani ancha tezlatadi, agar Fe_2O_3 ning miqdori bundan oshsa, reaksiyaning tezligi ancha kamayadi. Lekin minimum miqdor qoidasiga doimiy rioya qilinmaydi. Aktivlanish hodisasi turlicha holatda kuzatiladi: qo'shimcha miqdor oshishi bilan aktivlik egri chizig'i minimum va maksimumdan o'tadi, shuningdek, bir tekis ko'tarilish, bir tekis pasayish va hokazo hodisalar kuzatiladi. Bu murakkab hodisaning zaharlanish va promotorlanishini S.Z. Roginskiy *modifikatsiyalanish* deb atadi.

Yuqorida, katalizator mavjudligida reaksiyaning tezlanishiga asosiy sabab *aktivlanish energiyasining kamayishi deyilgan edi*. Katalizatorlar aktivligining turli qo'shimchalar ta'sirida o'zgarishiga sabab, aktivlanish energiyasi (E) bilan bir qatorda *Arrenius tenglamasidagi* (XII.29) eksponensial oldidagi sonning (k_0) o'zgarishi ekanligi aniqlandi.

Katalizatorning aktivligi o'zgarganda, E ning kamayishi bilan bir qatorda Arrenius tenglamasi (XII.36)dagi k_0 ning qiymati ortadi, bir effekt ikkinchi effekt bilan qoplanadi. Bu hodisa kompensatsion (qoplanish) effekti deyiladi. Bu miqdorlar quyidagi tenglama bo'yicha o'zgaradi:

$$\Delta \lg k_0 = \frac{\Delta E}{\text{const}} = \frac{\Delta E}{RT_c} \qquad \text{(XII.16)}$$

Biror T_c haroratda E ning kamayishi k_0 ning ko'payishi bilan

to'la qoplanadi, ya'ni tezlikka E va k_0 larning ta'siri qarama-qarshi bo'ladi va bir xil qiymatli bo'ladi va bunday katalizatorning aktivligi o'zgarmaydi. Aktivlik egri chizig'ining minimumdan maksimumga o'tishiga sabab E va k_0 ning qarama-qarshi tomonga o'zgarishidir.

Aktivlanish jarayoni murakkab bo'lib, uning hamma sabablarini oddiy usulda aniqlab bo'lmaydi, chunki ular ko'p effektli katalizda keng tarqalgan hodisa bo'lishiga qaramasdan, hali uning sababi nazariy jihatdan to'liq tushuntirilganicha yo'q.

Yoyuvchilar

Ko'pincha katalizatorlar g'ovak materiallar (*moddalar*) yuzasiga *surtilgan* – yoyilgan holda qo'llaniladi. Bunday g'ovak moddalar katalizator yoyuvchilari yoki tregerlar, deb ataladi. Katalizatorlardan bunday foydalanilganda:

1) *katalizator tejaladi* (tejamlilik *Pt, Pd, Os, Au* kabi qimmatbaho metallarni katalizatorlar sifatida ishlatish ayniqsa muhimdir);

2) katalizator bir joyda to'planib turmay *yoyilgan*, ya'ni tarqalgan holda bo'ladi. Natijada katalizator yuzasi kattalashadi;

3) reaksiya jarayonida *cho'kib qolmaydi*;

4) katalizatorning mexanik mustahkamligi ortadi va suyuqlanganda bir-biriga *yopishishi qiyinlashadi*,

5) yoyilgan katalizatorlar *zaharlanishga kamroq moyil bo'ladi*.

Yoyuvchilar ma'lum reaksiyalar uchun *inert* yoki o'z holicha katalizator bo'lishi mumkin. Yoyuvchi sifatida ko'pincha *tuproq, asbest, ko'mir, metallar, metall oksidlari singari g'ovak moddalar* ishlatiladi.

Ma'lum reaksiya va katalizator uchun yoyuvchi tanlashda yoyuvchining tabiatini va uning xossalarini e'tiborga olish kerak. Bundan bir qancha vaqt ilgari yoyuvchi katalizatorni faqat yoyadi xolos, deb faraz qilinar edi. So'nggi vaqtlarda ***I.E. Abadurov*** ishlari natijasida yoyuvchining katalizatorga fizik-kimyoviy ta'siri va buning natijasida *katalizator aktivligining oshishi* tasdiqlangan. *I.E.Abadurovning* fikricha, yoyuvchi ta'sirida katalizator aktivligining oshishiga sabab **yoyuvchi katalizatorning atom va molekula-**

larini deformatsiyalaydi, ularni qutblantiradi va tashqi maydon potensialini o'zgartiradi. I.E. Abadurovning ishlari ma'lum reaksiya va katalizator uchun yoyuvchini nazariy hisoblash, uni tanlashga imkon beradi.

Yoyuvchi ta'sirida katalizator tabiati hamda jarayonning yo'nalishi o'zgarishi mumkin. *Masalan*, mis katalizatori etil spirtni vodorodsizlantirib *(degidrogenlab)*, asetaldegidga aylantiradi. Xuddi shu mis ko'mirga yoyilganda spirtni etilen bilan suvga parchalaydi.

Katalizatorning eskirishi. Reaksiya davomida har qanday katalizatorning aktivligi o'zgaradi, ya'ni aktivlik oshadi yoki ko'pincha, kamayadi, shuningdek, bora-bora butunlay passivlashadi, ya'ni *katalizatorlar abadiy ishlamaydi*. Katalizatorni ko'pga chidaydigan qilish amaliy ahamiyatga ega. Vaqt o'tishi bilan katalizator aktivligining kamayishiga *katalizatorning eskirishi* deyiladi.

Vino spirti *ZnO* katalizatori ishtirokida degidrirlanganda vaqt o'tishi bilan *ZnO* ning bir qismi qaytarilishi natijasida uning aktivligi ortadi. Platina ishtirokida siklogeksan benzolgacha gidrirlanganda qo'shimcha moddalar polimerlanib, katalizator sirtiga adsorbsiyalanishi natijasida *Pt* ning aktivligi kamayadi. *NiO* katalizator ishtirokida *CO* ni CO_2 gacha oksidlanganda *NiO* kristall panjarasida ortiqcha kislorodning ko'payishi natijasida katalizatorning aktivligi kamayadi va hokazo.

Shunday qilib, katalizatorning eskirishiga bir qancha sabablar bor. *Masalan*, reaksiya vaqtida hosil bo'ladigan qo'shimcha moddalar katalizator sirtiga adsorbsilanishi, katalizatorning kimyoviy tarkibi va kristall tuzilishi (ayniqsa, yuqori haroratda) o'zgarishi mumkin va hokazo.

Geterogen kataliz nazariyasi

Kataliz hodisasi katta amaliy ahamiyatga ega. Yuzaki qaraganda tushunish qiyin bo'lgan hodisalarning yuz berishi oqibatida kataliz hodisasining nazariyasini o'rganish zaruriyati tug'ildi. Hozircha katalizni to'la-to'kis tushuntirib beradigan yagona nazariya yo'q, lekin katalizning turli tomonlarini alohida tushuntirib beruvchi naza-

riyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar ham katalitik jarayonlarni to'liq va mukammal izohlash imkoniyatini bermaydi.

Ilova: Juda qadim zamonlardanoq, hatto hali kimyoning ilmiy asoslari paydo belmasdanoq, biologik katalizatorlar qo'llanilgan. *Masalan*, turli spirtli ichimliklar tayyorlaganda (vino), oziq-ovqat tayyorlashda (pishloq, sirka, non), charm tayyorlash jarayoni va hokazo. Bular asosan **biologik katalizatorlardir.** XVIII asrda va XIX asr boshlarida kimyoviy adabiyotlarda faqat biologik emas, balki boshqa katalizatorlarni ham qo'llananilayotganligi haqidagi xabarlar e'lon qilina boshlandi.

Kataliz haqidagi birinchi ma'lumot 1835-yilda **Ya.Berselius** tomonidan berildi. Biroq uning dunyoqarashi ***idealistik*** edi. U kataliz jarayonini qandaydir **«sirli, ilohiy kuchlar»** bilan bog'laydi. *K.Sheel* 1782-yilda eterifikatsiya uchun, 1778-yilda *J.Prisli* degidratatsiya uchun, *G.E.Kirxgof* 1911-yilda polisaxaridlar gidroliz uchun katalizatorlar qo'llashdi. 1884-yilda *D.P.Konovalov* katalizator haqidagi tushunchaga aniqlik kiritdi. U *«Katalizator kimyoviy muvozanatga ta'sir ko'rsatmay, reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatadi»*, – deb uqtiradi.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtayi nazardan **ikki gruppaga:** *kimyoviy nazariya* (oraliq birikmalar hosil bo'lish nazariyasi) bilan *fizikaviy nazariyalarga* bo'linadi.

Oraliq birikmalar hosil bo'lish nazariyasi gomogen katalizni yaxshi tushuntirib bersa-da, geterogen katalizda kuzatilgan turli faktlar *(holatlar)*ning sababini aniq tushuntirib bera olmadi. *Masalan*, katalizator yuzasining tuzilishi ta'sirini va zaharlanish hodisasi singari bir qancha faktlarni tushuntirib bera olmadi. Bundan tashqari bu nazariya kataliz hodisasining faqat kimyoviy tomonini hisobga olgan.

So'nggi vaqtlarda bu nazariya katalizning fizikaviy tomonini, ya'ni adsorbsiyalanishni e'tiborga oldi va oqibatda kataliz hodisasini to'laroq tushunishga imkon berdi.

Katalizning *fizik nazariyasi* katalizning birinchi bosqichi undagi mavjud reagentlarning katalizator yuzasida *adsorbsiyalanishidir*. Bu nazariya adsorbsiyalanish jarayoni qonuniyatlariga asoslanadi. Fizik 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, asosan, mustaqil ravishda borish qobiliyatiga ega bo'lgan uch xil ayrim jarayonlardan – adsorbsiyalanish, absorbsiyalanish va *kapillyar suyuqlanish*, deb ataladigan jarayondan iborat.

Gazning qattiq modda ichida diffuzivalanib, uning butun massasi bo'yicha yutilishi, umuman, bir moddaning ikkinchi modda ichida erishi *absorbsiyalanish*, deyiladi. Gazning qattiq modda yuzasiga zichlanishi va umuman bir moddaning ikkinchi modda yuzasida ushlab qolinishi *adsorbsiyalanish*, deyiladi.

Ko'pincha, adsorbsiyalanish va absorbitsiyalanish jarayonlari bir vaqtda boradi. Bunday jarayon *sorbsiyalanish*, deyiladi.

Yutuvchi modda adsorbent *(sorbent)* deb, yutilayotgan modda esa adsorbtiv *(sorbtiv)* deb ataladi.

Agar adsorbsiyalanish jarayoni gazning kritik suyuqlanish haroratidan 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. Adsorbsiyalanish ikki xil – *fizik va kimyoviy adsorbsiyalanish*larga bo'linadi. Adsorbsiyalanishda adsorbtiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasida tortilishi mumkin *(bu ularning tabiatiga bog'liq)*.

Fizik adsorbsiyalanishda adsorbtiv adsorbent yuzasiga kuchsiz bog'langan bo'lib, bir-biriga *Van-der-Vaals kuchi* bilan tortilib turadi. Jumladan, agar adsorbtiv molekulalari qutblangan bo'lsa, u yuzaga oriyentatsion kuch bilan tortiladi. Adsorbtiv molekulalari qutblangan bo'lmasa, ular adsorbent yuzasidagi mavjud zaryadlar yoki dipol molekulalar ta'sirida *induksion dipolga* ega bo'lishi mumkin. Bunday holda ular yuzaga induksion kuch ta'sirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodorod bog'lanish vositasida tortiladi.

Kimyoviy adsorbsiyalanishda adsorbent valent kuchlari ta'sirida adsorbtiv molekulalari adsorbent yuzasiga *kimyoviy bog'langan* bo'ladi. Bu xil adsorbsiyalanish *xemosorbsiyalanish* ham deyiladi. Adsorbtiv adsorbent yuzasidagi molekula, atom yoki ionlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib yoki bo'linmagan elektron juft hisobiga *(Lyuis tipidagi birikma holida)* yuza birikma hosil qiladi.

Masalan, kislorodni aktiv ko'mirga 0 °C haroratda adsorbsiyalab, so'ngra chiqarilsa, uning ko'p qismi shu haroratda qaytadan kislorod holida, bir qismi esa *(ayniqsa, yuqori haroratda)* uglerod atomlari tomonidan kuchli tortilishi natijasida CO va CO_2 holida ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq, kislorodning ko'p qismi ko'mir bilan fizikaviy adsorbsiyalangan bo'lsa, ozroq qismi ko'mir sirtidagi atomlar bilan juda mustahkam kimyoviy bog'langan bo'ladi. Xemosorbsiya va unda hosil bo'lgan sirtdagi birikmalar kimyoviy birikmalardan farq qiladi.

Geterogen katalizdagi jarayonning birinchi bosqichi reaksiyadagi reagentlarning katalizator yuzasiga adsorbsiyalanishidan iborat. **Faradey**ning fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator yuzasiga adsorbsiyalanganda ular o'zaro shu qadar yaqin masofada turadiki, natijada ular orasida kimyoviy ta'sirlanish vujudga kelib, reaksiya boshlanadi. Hosil bo'lgan modda katalizator yuzasidan uzoqlashadi va uning o'rniga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning yangi qismlari adsorbsiyalanadi.

Ba'zi mualliflarning fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar adsorbsiyalanganda, ularning yuza birligidagi konsentratsiyasi ortadi va natijada massalar ta'siri qonuniga muvofiq kimyoviy reaksiya tezligi ham oshadi. Bu nazariya bir qadar to'g'ri bo'lsada, ular katalizda kuzatilgan turli hodisalar sababini tushuntirib berishda ojizlik qiladi.

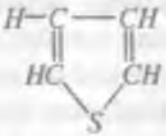
Katalizning asosiy nazariyasini **D.I. Mendeleyev** yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra adsorbsiyalangan molekula ma'lum o'zgarishlarga uchraydi. Katalizator yuzasidagi aktiv markazlar ta'siri natijasida molekuladagi bog'lanishlar bo'shashadi va hatto uziladi. Buning natijasida reaksiya uchun kam aktivlanish energiyasi kerak bo'ladi va reaksiyaning borishi osonlashadi.

Aktivlangan adsorbsiyalanishda sorbent yuzasida kimyoviy birikmalar hosil bo'lishi, ya'ni aktivlangan adsorbsiyalanish o'z mexanizmi jihatidan katalizga yaqin keladi. Uni katalizning birinchi bosqichi desa bo'ladi. Shu sababdan aktivlangan adsorbsiyalanishni tekshirish unga qaraganda murakkabroq bo'lgan kataliz jarayonini o'rganishga yordam beradi.

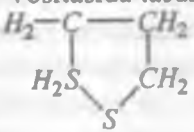
So'nggi vaqtda olib borilgan tekshirishlar haqiqatan ham kata-

lizning birinchi bosqichi reagent bilan katalizator orasida kimyoviy birikmalar hosil bo'lishidan iborat ekanini ko'rsatadi. Shu jihatdan olganda, kimyoviy va fizikaviy nazariyalar orasida prinsipial farq yo'q. *Kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikdagina katalizator hodisasini yaxshiroq tushuntiradi*

Kimyoviy adsorbsiyaning katalitik jarayondagi vazifasini tiofenni gidrogenlash (*vodorod atomini birlashtirish*) misolida ko'rib o'tamiz.



Bu jarayonni o'zbek olimi prof. **A.S. Sultonov** o'rgangan. Bu jarayonda katalizator sifatida Al_2O_3–NiO–MoO olingan. 100–400 °C da olib borilgan tajribalarda tiofenni katalizatorga fizikaviy adsorbsiyalanganligi tegishli asbob-usullar bilan tasdiqlangan va bu harorat oralig'ida gidrogenlash jarayoni bormagan. 400 °C dan yuqorida reaksiya borgan va reaksiya natijasida *trans-buten-2* va sulfid kislota CH_3–CH=CH–CH_3+H_2S hosil bo'lgan. Hozir optik usullar vositasida moddalarning adsorbsiyalangandagi holatini aniqlash mumkin. Yuqoridagi reaksiyada katalizator yuzasida quyidagi yuza birikma hosil bo'lishi IQ spektr vositasida tasdiqlangan.



Demak, katalizator yuzasida *Lyuis nazariyasiga* mos keluvchi, ya'ni kovalent birikma hosil bo'lgan, ikki qo'shbog' o'rniga bitta qo'shbog' qolgan va bu qo'shbog' 3–4-holatga ko'chgan. 2- va 5-holatdagi gidrogenlash Al_2O_3 tarkibidagi OH dagi vodorod hisobiga borgan. Reaksiyaning so'nggi bosqichlarida dastlab 1–5, so'ngra 1-2-bog'lar uzilib, *m*-buten-2 hosil bo'lgan.

Adsorbsion aktiv markazlarning tabiati, ularning kimyoviy tarkibi va fizik holati to'g'risida turli nazariyalar mavjud. Biz bu nazariyalarning ba'zilari bilan tanishamiz.

Teylorning energetik nazariyasi. Bu nazariyaga ko'ra *adsorbent yuzasidagi atomlar adsorbent ichidagi atomlardan o'z ener-*

giyasi jihatidan farq qiladi. Shuning uchun bu nazariya **energetik nazariya,** deb ataladi. Adsorbent ichidagi atomlarni boshqa atomlar bir tekis qurshab oladi. Shunga ko'ra ularning valentliklari to'yingan. Adsorbent yuzasiga joylashgan atomlar, faqat o'zidan pastroq joylashgan atomlar bilan o'ralgan va ular bilan o'zaro ta'sirlashadi. Shu sababdan, adsorbent joylashgan yuzadagi atomlarning *valentliklari esa to'yinmagan* va shunga ko'ra ularda ortiqcha energiya bo'ladi. Atom yuzaning qayerida turishiga qarab, uning energiyasi turlicha bo'ladi. Kristallning qirralarida joylashgan atomlarning valentliklari tekis yuzada joylashgan atomlarning valentliklaridan ko'ra kamroq to'yingan. Haqiqatan ham kristall qirralarining adsorbsiyalash xossasi tekis yuzalarnikiga qaraganda kuchliroq bo'ladi ***(Adsorbent yuzasining bir xil bo'lmasligini, adsorbsiyalanish 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 ishtirok etishini va shu qismidagina aktiv markazlar bo'lishligini, ular tabiatining turlicha ekanini ko'rsatadi. *Masalan,* dipropil keton, nitrobenzol va piperonal platina katalizator ishtirokida bir vaqtda gidrogenlanganda CS_2 o'z miqdoriga ko'ra 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, adsorbsiyalanishdan chiqqan issiqlik adsorbsiyalangan gazning miqdoriga bog'liq. Dastlab ko'p issiqlik chiqib, yuzaning ko'p qismi gaz bilan qoplangani sari issiqlikning chiqish miqdori kamayadi, ya'ni differensial issiqlik turlicha bo'ladi. *Masalan,* temir katalizatoriga NH_3 adsorbsiyalanganda quyidagi natijalar olingan (birinchi qatorda NH_3 ning adsorbsiyalangan miqdori, ikkinchi qatorda esa bu miqdorlar adsorbsiyalanganda 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 adsorbsiyalanish dastlab *kuchli aktiv markazlarda*, so'ngra *kuchsizroq aktiv markazlarda sodir bo'lishini ko'rsatadi.*

Differensial issiqlikning miqdoriga adsorbsiyalangan gazning tabiati ham ta'sir qiladi. Bu ta'sir e'tiborga olinganda ham differensial issiqlik har xil bo'ladi.

Aktivlangan adsorbsiyalanishda aktivlanish energiyasining va adsorbsiyalanish issiqligining adsorbsiyalangan gaz miqdoriga bog'liqligi ham aktiv markazlarning turlicha bo'lishini ko'rsatadi. Kislorod aktivlangan ko'mirga adsorbsiyalanganda uning uch xil, ya'ni kislorod, CO va CO_2 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 markazlargina adsorbsiya jarayonida ishtirok etishini tasdiqlaydi.

Geterogen katalitik jarayonlarda aktivlanish jarayoni

Biz XI bobda *o'tar holat* (aktiv kompleks hosil bo'lishi) nazariyasi bilan tanishib o'tgan edik. Bu nazariyani kataliz hodisasiga tatbiq qilsa bo'ladi. Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv kompleks hosil qilishi mumkin. Bu jarayon sxematik ravishda quyidagicha ifodalanadi:

$A + B$	$+ kt \rightarrow$	$(ABkt) \rightarrow$	$(ABkt)^* \rightarrow kt +$	***reaksiya mahsuloti***
dastlabki moddalar	katalizator	adsorbsion oraliq birikma	aktiv kompleks	

Katalizator yuzasida hosil bo'lgan birikmalarning tabiati *(tuzilishi va ulardagi bog'lanishlar xili)* asosan kimyoviy xossalari, katalizator yuzasining xususiyatiga *(tabiatiga)* bog'liqdir.

Shunga muvofiq

– reagent molekulasi katalizator yuzasida unchalik deformatsiyalanmasa, vodorod bog'lanish yoki bo'linmagan elektron hisobiga *Lyuis* tipidagi kuchsiz bog'lanishlar hisobiga birikma hosil qiladi:

– molekula qisman deformatsiyalansa, geteropolyar bog'lanishli qutblangan birikma hosil bo'ladi;

– reagent molekulasi katalizatorning yuzasi ta'sirida dissotsialanganda radikal yoki ion birikmalar hosil bo'lishi mumkin.

Katalizator yuzasida hosil bo'lgan birikmalar *oraliq birikmalar* bo'lishi mumkin. Bu holda kimyoviy nazariyada bayon etilgan fikrlar o'z kuchini saqlab qoladi. Shunday qilib, kataliz jarayoni adsorbsiyalanish jarayonidan va yuzada birin-ketin boradigan bir qancha kimyoviy jarayonlardan iborat.

Faraz qilaylik, katalizator bo'lmaganda reaksiya quyidagicha borsin:

$$A + B \rightarrow [AB]^{*} \rightarrow \textbf{\textit{reaksiya mahsuloti.}}$$

Bunda: $[AB]^{*}$ – *aktiv kompleks*. Bu reaksiyada ***kat*** – katalizator mavjudligida ham, katalizatorlar ishtirokisiz reaksiya borganida ham bir xil mahsulot bersin. Bunday sharoida katalitik reaksiyani quyidagicha birin-ketin boradigan jarayonlar bilan tasvirlash mumkin:

1. Dastlabki moddalar ***kat*** – katalizator yuzasiga adsorbsiyalanadi:

$$A + B + kt \rightarrow ABkat.$$

Bu adsorbsiyalanish aktivlangan adsorbsiyalanish va ekzotermik bo'lgani uchun ***ABkat*** ni potensial energiyasi *A+B+kat* sistemaning potensial energiyasidan kam bo'ladi.

2. Sistema adsorbsion holatda adsorbsion aktiv kompleksga aylanadi. $ABkat \rightarrow ABkat^{*}$ bu jarayon *chin aktivlanish energiyasini* talab qiladi.

3. Adsorbsion aktiv kompleks katalizator yuzasida adsorbsiyalangan mahsulotga aylanadi.

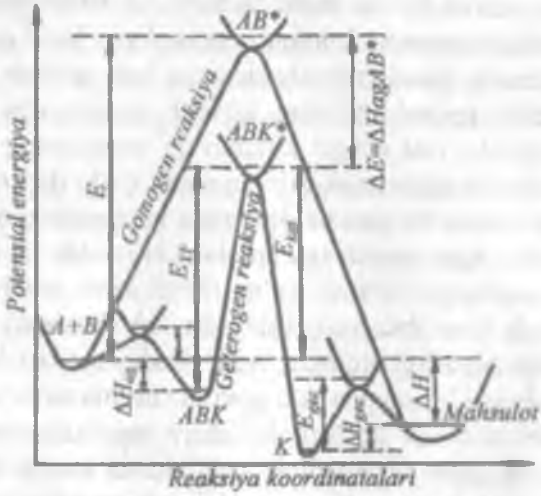
Dastlabki moddalar aktiv adsorbsiyalanganda ulardagi kimyoviy bog'lanishlar bo'shashgan bo'lib, natijada sistema energiyasining yangidan taqsimlanishi osonlashadi. Nihoyat bu reaksiya aktivlanish energiyasini kam talab qiladi.

$$ABkt^{*} \rightarrow \textbf{\textit{(mahsulot)}} \cdot \textbf{\textit{kat.}}$$

4. Mahsulotlar katalizator yuzasidan *desorbsiyalanadi* va katalizator tiklanadi:

(mahsulot) ***kat*** **→** ***kat*** **+ reaksiya mahsuloti.**

Bu jarayon ko'proq *endotermikdir*. *12.3-rasmda* ko'rsatilganidek $\Delta E > 0$, ya'ni adsorbsiya ekzotermik bo'lgani uchun $E > K_{kat}$ bu holat reaksiyani tezlashtiradi. Rasmdan ko'rinadiki, noaktiv va katalitik reaksiyalarda reaksiya issiqligi bir xil. Katalizatorga adsorbsiyalangan dastlabki moddalar kompleksining aktiv kompleksga o'tishi uchun kerak bo'lgan energiya chin aktivlanish energiyasi (E_{chin}) deyiladi.



12.3-rasm. **Katalik reaksiyaning aktivligi**

Tajriba usuli bilan (XI.29) va (XI.30) tenglamalar yordamida topilgan kuzatilgan aktivlanish energiyasi (E_k) bilan chin aktivlanish energiyasi (E_{chin}) quyidagicha bog'langan:

$$E_{kat} = E_{chin} + \lambda_d + \lambda_m \qquad \text{(XII.17)}$$

λ_d, λ_m – dastlabki va so'nggi mahsulotlarning adsorbsiyalanish issiqligi.

Multplet nazariyasi[1]. Aktiv markazlarning tabiatini o'rganish, o'tar holat nazariyasini katalizga tatbiq etish, yuzada hosil bo'lgan oraliq birikmalarning tabiatini va ularning hosil bo'lish mexanizmini o'rganish katalizining ko'pgina hodisalarini tushunishga yordam berdi.

[1] Multplet – ko'p sondan iborat, bir qancha demakdir.

Yuzada ikki o'lchamda boradigan reaksiyalarning yo'nalishiga, saylash hodisasiga va boshqa hodisalarga aktiv markazlarning tabiati, soni va aktivligidan tashqari, bir-biriga nisbatan qanday joylashganligi ta'sir qilsa kerak. Bu mulohazalarni dastlab 1929-yilda ***A.A. Balandin*** e'tiborga oldi. U o'zining multplet nazariyasida bu masalalarni yoritdi.

Multplet nazariyasiga ko'ra, adsorbsion aktiv markaz bilan katalitik aktiv markaz bir xil emas. *Adsorbsion aktiv markazlarning ma'lum sondagi gruppasi katalitik markazlarni hosil qiladi.* Aktiv markazlar yuzada geometrik jihatdan ma'lum tartibda joylashadi Bunday tartibli joylashish bilan kristall panjara aks etadi. Katalizator yuzasida reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasi birgina adsorbsion aktiv markaz bilan emas, balki ikki *(dublet)*, uch *(triplet)* va umuman bir qancha *(multplet)* markazlar tomonidan tortilishi mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi modda molekulasi birgina aktiv markazga tortilsa, ya'ni *(bitta aktiv markaz ta'sirida bo'lsa)*, u juda kam deformatsiyalanishi *(bo'shashadi)* va natijada reaksiyaga kirishmasligi mumkin Agar reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasi bir vaqtda ikki yoki bir nechta aktiv markazlarga tortilsa *(ular ta'sirida bo'lsa)*, bu aktiv markazlarning maydoni kuchi bittagina aktiv markazning maydonidan kuchli bo'lgani sababli adsorbsiyalangan molekula kuchli deformatsiyalanadi va molekulaning bu aktiv markazlarga tortilish kuchi *(energiyasi)* undagi bog'lanishlar kuchidan ortiq bo'lsa, molekula hatto dissotsialanadi.

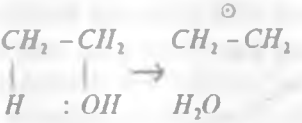
Geometrik muvofiqlik prinsipi: kataliz jarayoni sodir bo'lishi uchun reagentlar molekulasining tuzilishi bilan aktiv markazlarning tuzilishi orasida ma'lum geometrik muvofiqlik bo'lishi kerak. Masalan, H_2 molekulasi deformatsiyalanishi yoki dissotsialanishi uchun *H–H* atomlar ikki aktiv markazga tortilishi. buning uchun esa aktiv markazlar orasidagi masofa *H–H* bog'lanishi uzunligiga taxminan teng bo'lishi kerak. Agar shunday bo'lmasa, vodorod atomlari ikki aktiv markaz ta'sirida bo'lmaydi.

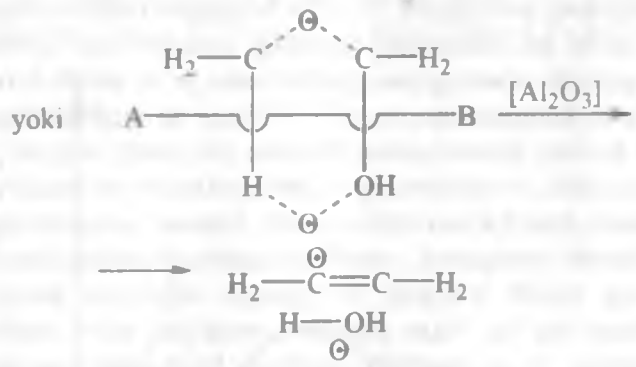
Agar aktiv markazlar tuzilishi bilan reagent molekulalari tuzilishi orasida yuqorida aytilgan geometrik muvofiqlik bo'lsa, dastlab reagent katalizator bilan multplet kompleks hosil qiladi. Natijada bog'lar qayta taqsimlanib, yangi mahsulot hosil bo'ladi. Bu kom-

pleks o'tar holat nazariyasida aktiv kompleks emas Kataliz jarayoni borishi uchun bu kompleks boshqacha yo'nalish bilan parchalanishi va hosil bo'lgan mahsulot *desorbsiyalanishi* kerak.

Aktiv markazlarning joylashishi kristall panjarasi aks ettirgani sababli, metallarning katalizatorlik xossasi *kristallarining shakliga bog'liq bo'ladi*. Shunga muvofiq, gidrogenlash reaksiyalari uchun kub yoki **geksagonal shaklli** *(panjarali)* va atomlar orasidagi masofa 2,8 *A* ($2{,}8\cdot10^{-10}$ *M*)–2,47 A° ($2{,}47\cdot10^{-10}$ *M*) bo'lgan metallarning katalizator bo'la olishi aniqlangan Bunday metallar *Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Ph, Pd, Ir, Os* metallari bo'lib, ularning yuzalarida aktiv markazlar to'rtburchak yoki teng yonli uchburchak shaklida joylashadi.

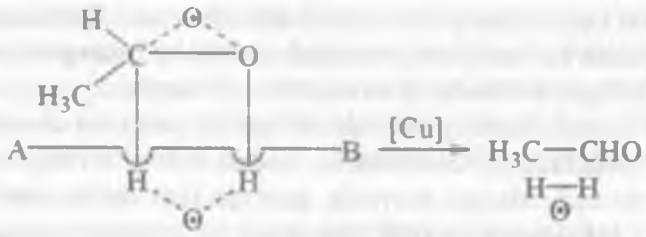
Etil spirtning suvsizlanishi ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4+H_2O$)ni quyidagicha sxema bilan ifodalash mumkin:





Qora nuqtalar bilan *aktiv markazlar ko'rsatilgan*. Aktiv markazlarning tortish kuchi katta bo'lgani uchun bir aktiv markaz bir vaqtda ikki atomni tortishi mumkin *H* va *OH* gruppalarining aktiv markazlarga tortilishi natijasida *C–H* va *C–OH* bog'lar bo'shashadi va uziladi.

Etil spirtning vodorodsizlanishi ($C_2H_5OH \rightarrow H_2+CH, CHO$) *Cu* katalizatorligida quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



Etilasetat efirning parchalanish reaksiyasi:

$$2CH_3COOC_2H_5 \leftrightarrow CH_3COOCH_3 + C_2H_5OH + C_2H_4 + CO_2.$$

Bu vaqtda reaksiya uch *(triplet)* aktiv markazlar ta'siri ostida boradi. Multplet nazariyasi *tanlash* hodisasi sababini yaxshi tushuntirib berdi.

Bu nazariya zaharlanish va aktivlanish sabablarini quyidagicha tushuntiradi. Katalizator zaharlanganda ayrim aktiv markazlarning ishdan chiqishiga sabab ular orasidagi masofaning buzilishi natijasida reaksiya tezligining kamayishi yoki reaksiyaning to'xtashidir.

Promotorlangan va aralash katalizatorda esa reaksiyaning borishini osonlashtiruvchi *yangi aktiv markazlar vujudga keladi.*

Energiyaviy muvofiqlik. Yuzada boradigan reaksiyaning mexanizmiga aktiv markazlarning yuzadagi geometriyasi *(joylashishi)* bilan bir qatorda, ularning *energiyalari ham ta'sir qilishi kerak.*

Multplet kompleksning hosil bo'lishiga va ajralishishiga energiya sarf bo'ladi. Balandinning fikricha, kimyoviy jarayon juda tez boradi, dastlabki moddalarning adsorbsiyalanishi va reaksiya mahsulotlarining desorbsiyasi sekin boradi. Demak, jarayonning tezligi va aktivlanish energiyasi, adsorbsiyalanish-desorbsiyalanish jarayonlarining borish tezligiga va yuzaga keladigan energiyaning o'zgarishiga bog'liq. Agar dastlabki moddalar aktiv markazlarga kuchli tortilsa, ya'ni dastlabki moddalar bilan aktiv markaz o'rtasidagi bog'lanish energiyasi katta bo'lsa, desorbsiya osonlashadi.

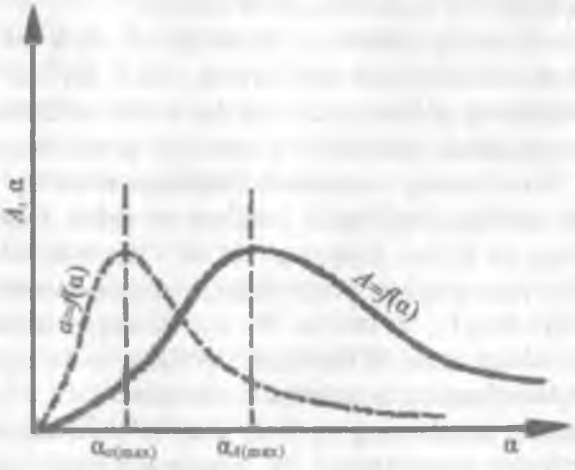
Agar dastlabki moddalar aktiv markazlar tomonidan kuchsiz tortilsa, aksincha, multplet kompleks hosil bo'lmaydi *(yoki qiyinlashadi)*. Shunga ko'ra, bu energiya ma'lum optimum *(me'yoriy miqdor)* da bo'lishi kerak.

N.M. Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasi. I.M. Kobozevning fikricha, aktiv markazlarning tabiatini kristall holat bilan bog'-

lash, katalizning asosiy turlari bo'lmish gomogen, geterogen va mikrogeterogen *(kolloid va ferment)* katalizlarni bir nuqtayi nazardan qarab izohlashga imkon bermaydi va bu katalizning umumiy nazariyasini yaratishga to'sqinlik qiladi. Demak, aktiv markazlarning tabiatini kristall holat bilan bog'lash noto'g'ri.

Yoyuvchidagi katalizatorning miqdori, odatda, uning yoyuvchini qoplash darajasi (α) bilan ifodalanadi, α yoyuvchiga sochilgan katalizator miqdorining yoyuvchi yuzasini molekulyar qatlam (bir molekula qalinligidagi qatlam) bilan qoplash uchun kerak bo'lgan katalizator miqdoriga nisbati. Yoyuvchi sochilgan katalizatorning solishtirma aktivligi (*a*) umumiy aktivlik (*A*)ning krplash darajasi (*a*) ga bo'lgan nisbatiga teng $\left(a = \frac{A}{\alpha}\right)$. Bu miqdor juda kichik bo'lganda, ya'ni, uning yoyuvchi yuzasiga juda kam miqdorda katalizator sochilgandagi qiymati *katalizatorning suyultirilgan qatlami* deyiladi.

Katalizatorning juda kuchli suyultirilgan qatlamida olib borilgan tajribalar katalitik aktivlikning umumiy (*A*) va solishtirma (α) aktivlikning sochilgan katalizator miqdoriga ekstremal bog'liqligini (*egri chiziqning maksimum yoki minimumdan o'tishini*) ko'rsatadi *(12.4-rasm)*.



12.4-rasm. **Katalitik aktivlikning umumiy (A) aktivlik va qoplanish darajasiga (α) bog'liqligi**

Bu grafikda ordinatalar o'qiga katalizatorning aktivligi, abssissalar o'qiga esa qoplanish darajasi (α) qo'yilgan. Rasmdan ko'rinadigan, katalitik aktivlik qoplanishning ma'lum darajasida maksimum qiymatiga ega bo'ladi va bu maksimum juda kuchli suyultirishda (odatda, α=0,001–0,01 da) namoyon bo'ladi

Bu tajriba ma'lumotlariga asoslanib, ***N.I.Kobozev*** 1939-yilda o'zining aktiv ansambllar nazariyasini yaratdi.

Bu nazariyaga ko'ra, aktiv markazlar ma'lum miqdordagi bir qancha atomlar ansamblidan iborat bo'ladi. Ansambl bir xil atomlardan (faqat katalizator atomlaridan) yoki har xil atomlardan iborat bo'lishi mumkin. U amorf holatda, ya'ni kristallanish oldi holatida bo'ladi. Bunday aktiv markazlar yuzaning ma'lum joyiga adsorbsiya kuchi bilan bog'lanadi.

Kristall faza amorf holatdagi ansambllarga nisbatan yoyuvchi vazifasini o'taydi. Kristall faza, har qanday real yuza singari, bir tekis bo'lmasdan, mozaik tuzilishda bo'ladi. Uning yuzasi ayrim katakchalardan tuzilgan bo'lib, bu katakchalar siljish *(migratsiya)* katakchasi yoki siljish sohasi deb ataladi. Katakchalar bir-biridan geometrik va energetik g'ovlar bilan to'silgan. Shuning uchun, ma'lum haroratda atomlarning gruppasi ma'lum katakcha ichidagina siljib yuradi, qo'shni katakchaga o'ta olmaydi.

Bu nazariyaning matematik ifodasidan A va α ma'lum bo'lsa aktiv markazni hosil qilgan atomlarning sonini ma'lum haroratdagi siljish sohalarining o'rtacha yuzasini, bir aktiv markazning katalitik aktivligini va siljish sohalarining umumiy sonini hisoblab topish mumkin. Nazariyaning matematik ifodasiga muvofiq, katalizatordagi aktiv markaz *(ma'lum n sondagi atomdan iborat ansambl uchun)* a/a_{max} va A/A_{max} ning α ga qarab o'zgarishi katalizatorning turiga, reaksiyaning xiliga, yoyuvchiga, muhitga, haroratga va boshqa faktorlarga bog'liq bo'lmaydi. Bir egri chiziq bu hollarning hammasini o'z ichiga oladi. O'tkazilgan tajribalar va ko'pgina katalitik jarayonlar nazariyaning bu xulosasini tasdiqladi.

Katalizator atomlarning va zahar molekulalarining 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 qilishi kerak. Zaharlanish darajasi zaharning tabiatiga, kataliz jarayonining tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat katalizator yuzasidagi siljish katakchalarining soni qancha ko'p bo'lsa, zaharlanish shuncha qiyin boradi. Bu xulosalar ham tajribada yaxshi tasdiqlangan.

Ushbu nazariyaga ko'ra, katalizatorning aktivligi siljish katakchalarining kattaligi va 1 *g* katalizatordagi (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 mikroyoriqlarni buzish yo'li bilan erishish mumkin. Metall yoyuvchilarda siljish katakchalarining yuzasi, metall oksidi (g'ovak) yoyuvchilardagi siljish katakchalariga 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 bo'lib zaharlanishga chidamli hisoblanadi.

Katalizning elektron nazariyasi

Bu nazariya ***S.Z. Roginskiy*** va ***F.F. Volkenshteyn*** tomonidan ishlab chiqilgan. Ko'pgina yarim o'tkazgichlar (*B, C, Si, Se, Te, CSi, CoO, ZnO, V_2O_5, Zn* va hokazolar) katalizator sifatida ishlatiladi. Elektron nazariya, asosan, shu xildagi katalizatorlarga mansub. Bu nazariya to'g'risida juda qisqa va soddalashtirilgan tasavvurlarni berish bilan chegaralanamiz.

Aytaylik, idish devori *ZnO* bilan qoplangan bo'lsin. Shuningdek, *ZnO* kristalli Zn^{2+} va O^{2-} ionlaridan tashkil topgan hamda *Zn* va *O* lar idish devorini yuzasi bo'ylab quyidagi ionlar joylashgan, deb faraz qilaylik, ya'ni

$$Zn^{2+}O^{2-}Zn^{2+} \quad O^{2-}Zn^{2+}O^{2-}Zn^{2+}.$$

Issiqlik harakati ta'sirida yoki kvant energiyani yutishi natijasida O^{2-} dan bitta elektron Zn^{2+} ga endotermik ravishda (energiya yutish bilan) o'tishi mumkin:

$$O^{2-} + Zn^{2+} \xrightarrow{e^-} O^{-} + Zn^{++} - e^-$$

natijada ikkita ion – radikal O^- va Zn^+ hosil bo'ladi, ya'ni yuzada erkin valentlik hosil bo'ladi. Quyidagicha elektron almashinish:

$$O^{2-} + O \rightarrow O^- + O^-; \qquad Zn + Zn^+ \rightarrow Zn^{2+}$$

natijasida erkin valentlik kristall yuzasi bo'ylab siljishi mumkin. Ion kristalldagi 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 dissotsialanishi mumkin. $Zn \rightarrow Zn^+ + e^-$. Hosil bo'lgan elektron bir iondan ikkinchi ionga o'tib yuradi:

$$Zn^+ + e^- \rightarrow Zn.$$

Shunday qilib, Zn^+ ioni panjaraning bo'g'inlari bo'ylab harakat qiladi. Bu jarayonlar natijasida ham yuzada erkin valentlik paydo bo'ladi. Yuzada erkin valentlikning mavjudligi dastlabki moddalarning kristall yuzasiga adsorbsiyalanishiga olib keladi.

Agar bunday yuzaga biror atom yaqinlashsa, u yuza bilan uch xil bog'lanib kimyoviy adsorbsiyalanishi mumkin va unda:

a) bir elektron orqali kuchsiz gomeopolyar bog'lanishi;

b) ikki elektron orqali bog'lanish, ya'ni kovalent – mustahkam gomeopolyar bog'lanishi va

d) ion bog'lanishlar vujudga keladi.

Katalizda – *kuchsiz gomeopolyar bog'lanish* muhim ahamiyatga ega. Faraz qilaylik, quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin:

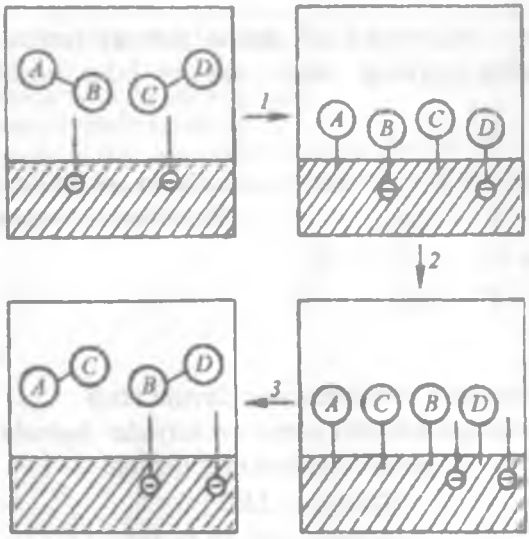
$$AB + CD \leftrightarrow AC + BD$$

bu reaksiyaning borishi *12.5-rasmda* sxematik ravishda tasvirlangan. Shunga ko'ra bunday jarayonlarda:

– reaksiyaga kirishayotgan moddalar kristall yuzasidagi erkin valentlar bilan «kuchsiz» – *A, C* hamda «mustahkam» *B* va *D* yuzada adsorbsiyalangan yuza radikallarini hosil qiladi;

– «mustahkam» bog'lanishlar «kuchsiz» bog'lanishlarga aylanadi;

– «kuchsiz» bog'langan radikallar mahsulot molekulalarini hosil qilib yuzadan desorbsiyalanadi.



12.5-rasm. **Yarim o'tkazgichli xossaga ega bo'lgan katalizatorda ($AB+CD \leftrightarrow AC+BD$) almashinish reaksiyasining borishi**

Katalizning radikal nazariyasi

Bu nazariya ***N.N. Semyonov*** va ***V.V. Voyevodskiylar*** tomonidan yaratilgan bo'lib, katalizning elektron nazariyasi bilan zanjir reaksiyalar mexanizmiga asoslangan. Elektron nazariyaga muvofiq 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 molekulalari yuzada erkin valentlik orqali katalizator yuzasi bilan bog'lanadi:

$$A_2 + V = AV + A$$
$$B_2 + V = BV + B$$

bunda V – erkin valentlik. A va B erkin atom yoki radikallar, zanjir reaksiyada ko'rilgan aktiv markaz vazifasini bajaradi va hajmda yoki geterogen ravishdagi yuzada zanjir reaksiyani boshlab beradi. Agar (A) va (B) yuza bilan bir elektron orqali bog'langan atomlar bo'lsa, quyidagicha reaksiyalar mahsuloti hosil bo'ladi:

$$A + BV \rightarrow AB + V$$
$$B + AV \rightarrow AB + V.$$

Masalan, C_2H_4 ning C_2H_6 gacha gidrogenlanishi qattiq katalizator yuzasida quyidagi zanjir reaksiya bilan boradi, deb faraz qilinadi:

$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$

$H_2 + kat \rightarrow \dot{H} + \dot{H} + kat$ – zanjirni hosil bo'lishi;

$C_2H_4 + \dot{H} \rightarrow \dot{C}_2H_5$ – etil radikalini hosil bo'lishi;

$\dot{C}_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 \uparrow + \dot{H}$

$C_2H_4 + \dot{H} \rightarrow \dot{C}_2H_5$

.....

.....

va hokazo holatlarda zanjir reaksiya davom etadi.

Shu bilan birga *katalitik zanjir reaksiyalar hajmda ham boradi*, masalan, H_2 va Cl_2 dan HCl ni hosil bo'lishida

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl;$$

$$Cl_2 + kat \rightarrow \dot{C}l + \dot{C}l + kat;$$

$$\dot{C}l + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H};$$

$$\dot{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + \dot{C}l;$$

$$\dot{C}l + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H}.$$

.....

.....

Yuqorida bayon etilgan nazariyalar kamchilikdan xoli emas. Ular har qaysi katalizning ma'lum tomonini oydinlashtiradi xolos.

Mavzularni o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Katalizator nima?
2. Kataliz deb nimaga aytiladi
3. «Katalizatorning tanlovchanligi» tushunchasini izohlang
4. Gomogen kataliz mohiyatini misollarda tushuntiring
5. Geterogen katalizni borish mexanizmlarini izohlang
6. Geterogen katalizda katalizator aktivligiga ta'sir qiluvchi omillarni izohlang
7. Katalizatorning zaharlanish turlarini aytib bering.
8. Kataliz nazariyalarini aytib bering
9. A. Balandin nazariyasi mohiyatini keltiring
10. Fermentativ kataliz haqida nima bilasiz?
11. Ingibitor va promotorlarning vazifasi
12. Katalizatorlar yordamida texnologik jarayonlarning unumdorligini oshirish asoslari

13. Katalizatorlarning turlari va ularning tarkibi haqida nimalarni bilasiz?

14. Katalizatorlar ishtirokida boruvchi kimyoviy reaksiyalar tezligi qanday omillarga bog'liq?

15. Katalizatorlar turlari va ularning tarkibi.

16. Balandining multiplet nazariyasi

17. N. Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasi

18. Katalizning electron va radikal nazariyasi

Fizikaviy va kolloid kimyo fani bo'yicha ayrim atamalar izohli lug'ati
(GLOSSARIY)

Termodinamika – energiya va uning o'zgarishlari haqidagi fan.

Termodinamik sistema – yetarlicha ko'p miqdordagi molekulalar (struktura birliklari)dan tashkil topgan tabiatning istalgan obyekti bo'lgan va tabiatning boshqa obyektlaridan haqiqiy yoki faraz qilingan sathlar chegarasi (chegaralar) bilan ajratilgan istalgan obyektga aytiladi.

Izolirlangan sistema – muhit bilan na modda na energiya ($\Delta m=0$, $DE=0$) almashmaydigan sistemadir.

Yopiq sistema – muhit bilan modda almashmaydigan, biroq energiya almashishi mumkin bo'lgan sistema ($\Delta m=0$, $\Delta E\neq 0$).

Ochiq sistema – muhit bilan ham modda, ham energiya almashishi mumkin bo'lgan sistema ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$).

Holat – sistema xossalarining majmuasi bo'lib, sistemani termodinamik nuqtayi nazardan aniqlashga imkon beradi.

Muvozanat holat – ko'p vaqt sistemaning barcha xossalari doimiy bo'lib, unda modda va energiya oqimi bo'lmaydi.

Statsionar holat – vaqt maboynida sistemaning xossasi o'zgarmaydi, lekin modda va energiya oqimi bo'ladi.

Jarayon (protsess) – sistemaning bir holatdan boshqasiga o'tishi.

Entalpiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (H), izobar jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka (Q_p) teng.

Ichki energiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (U), izoxor jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka teng (Q_V).

Ekzotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi kamaysa ($\Delta H<0$) va tashqi muhitda issiqlik chiqadi.

Endotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi ortadi ($\Delta H>0$) va sistema tashqaridan issiqlik (Q_p) yutadi.

Termokimyoviy reaksiya – issiqlik effekti ko'rsatib yoziladigan tenglama.

O'z o'zidan sodir bo'ladigan jarayon – sistema o'z-o'ziga qo'yib qo'yilganda hech qanday ta'sirsiz sodir bo'ladigan jarayon.

Termodinamik qaytar jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda barcha oraliq holatlar muvozanatda bo'ladi.

Termodinamik qaytmas jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda loaqal birgina oraliq holat muvozanatda bo'lmaydi.

Issiqlik sig'imi – jismning haroratini 1 ^{o}C ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik miqdori.

Solishtirma issiqlik sig'imi – moddaning 1 g massasiga to'g'ri keladigan issiqlik sig'imi.

Energiya – ish bajarish yoki issiqlik o'tkazishga bo'lgan qobiliyat.

Entropiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (ΔS) qaytar izotermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikni (Q) jarayon sodir bo'layotgandagi absolyut haroratga bo'linganiga teng $\left(\Delta S = \frac{Q}{T}\right)$.

Entropiya – sistemaning berilgan holatdagi ehtimolligining yoki tartibsizligining me'zoni.

Yo'nalishi qaytar reaksiya – berilgan tashqi sharoitda o'z-o'zidan ham to'g'ri ham teskari yo'nalishda sodir bo'ladigan reaksiya.

Sistemadagi moddaning kimyoviy potensiali – berilgan sharoitda moddaning *mol* qiymatiga to'g'ri keladigan Gibbs energiyasi.

Eritma – ikki yoki ko'p moddadan iborat o'zgaruvchan tarkibli – muvozanat holatdagi gomogen sistema.

Eritma komponentlari – eritmani tashkil etuvchi moddalar.

Elektrolitlar eritmasi – ionlarga dissotsialanuvchi tuzlar kislotalar va asoslar eritmasi.

Elektolitlar eritmasi – ionlarga dissotsialanuvchi tuzlar, kislotalar va asoslar eritmasi.

Noelektrolitlar eritmasi – suvda qariyb dissotsiatsiyaga uchramaydigan moddalar eritmasi.

Amfolitlar eritmasi – ham kislotali ham asosli dissotsialanadigan moddalar eritmasi.

Polielektrolitlar eritmasi – tarkibiga ionlanishga qobiliyatli ko'p miqdorda funksional guruhlar saqlovchi yuqori molekulyar birikmalar eritmasi.

Erish issiqligi – 1 *mol* moddani erish natijasida ajralgan yoki yutilgan issiqlik.

Gomogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar bitta fazada bo'lgan reaksiya.

Geterogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar turli fazada bo'lgan reaksiya.

Oddiy reaksiya – reaksiya mahsuloti reagentlar molekulalari (zarrachalari) bevosita ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladigan reaksiya.

Murakkab reaksiya – oxirgi mahsulot ikki va undan ortiq oddiy reaksiyalar (elementar aktlar) natijasida oraliq mahsulotlar hosil qilib kechadigan reaksiyalar.

Murakkab reaksiyalar kinetik mexanizmi – ushbu reaksiya sodir bo'lishidagi barcha bosqichlar jamlamasi.

Kimyoviy reaksiya tezligi – vaqt birligida kimyoviy o'zgarishlar tezligining miqdoriy me'zoni.

Tutash reaksiyalar – shunday ikkita reaksiyaki. ularning bittasi sistemada ikkinchisini sodir bo'lishini ta'minlaydi, birinchi reaksiya bo'lmasa ikkinchisi ketmaydi.

Fotokimyoviy reaksiya – yorug'lik ta'sirida sodir bo'ladigan murakkab reaksiya.

Kataliz – kimyoviy reaksiya tezligini katalizator ta'sirida kerakli tomonga o'zgartirish.

Katalizator – reaksiyada ishtirok etib uning tezligini o'zgartiruvchi, lekin o'zining miqdori va tarkibini o'zgartirmaydigan moddalar.

Ijobiy kataliz – katalizator ishtirokida reaksiya tezligini oshirish.

Salbiy kataliz – reaksiya tezligini pasaytiruvchi jarayon.

Avtokataliz – tezligi reaksiya mahsuloti ta'sirida o'zgaradigan reaksiyalar.

Geterogen kataliz – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator turli fazada bo'ladigan reaksiya.

Gomogen kataliz – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bitta fazada bo'ladigan reaksiyalar.

Sathdagi hodisalar – fazalar chegarasida sodir bo'ladigan va sath qatlami (chegara) tarkibi va tuzilishiga bog'liq bo'lgan jarayonlar.

Solishtirma sath – fazalar chegarasi maydonining yig'indisi uning hajmiga bo'lgan nisbati bilan o'lchanadigan qiymat.

Sirt taranglik – sath qatlami birligiga to'g'ri keluvchi Gibbs energiyasining qiymati.

Sirt faol (aktiv)lik – erigan moddaning erituvchi sirt tarangligini o'zgartirish qobiliyati.

Difil molekula – bitta molekulada bir vaqtda ham gidrofob ham qutblangan (polyar) guruhning saqlangani.

Adsorbsiya – erigan modda konsentratsiyasini fazalar chegarasida o'z-o'zidan o'zgarishi.

Adsorbsiya izotermasi – doimiy haroratda adsorbsion erigan moddaning muvozanatdagi konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Adsorbent – sathida adsorbsiya sodir bo'ladigan qattiq jism.

Adsorbtiv yoki adsorbat – adsorbent sathiga adsorbsiya qilinadigan modda.

Absorbsiya – moddaning adsorbentning butun masasiga shimilishi.

Kapillyar kondensatsiya – yutilyotgan gaz yoki bug'ning adsorbentning tor g'ovaklarida suyuq holatga o'tishi.

Sorbsiya – adsorbsiya, absorbsiya va kapillyar kondensatsiyalar kabi oddiy jarayonlarning jamlamasi bilan bog'liq murakkab fizik kimyoviy jarayon.

Xemosorbsiya – sorbtivni yutilishi sorbent bilan kimyoviy ta'sirlanish orqali sodir bo'ladigan jarayon.

Ekvivalent adsorbsiya – kation va anionni adsorbent sathida ekvivalent miqdorda adsorbsiyalanishi.

Xromatografiya – sorbsiya va desorbsiya jarayonlarini ko'p marta qaytarilish jarayoniga asoslangan dinamik tahlil usuli.

Adsorbsion xromotografiya – bo'linuvchi moddaning adsorbsion xossasini turlicha bo'lishiga asoslangan xromatografiya.

Elektrokimyo – elektr maydonini modda bilan ta'sirlanishi va

kimyoviy reaksiyalardagi elektr hodisalari bilan bog'liq kimyoviy qonuniyatlarni o'rganuvchi kimyoning bo'limi.

Elektr o'tkazuvchanlik – moddaning elektr tokini o'tkazish qobiliyatini ifodalovchi qiymat.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – solishtirma qarshilikka teskari bo'lgan qiymat (ch=1/ρ).

Molyar elektr o'tkazuvchanlik – bir-birdan 1 *m* uzoqlikda turgan 2 ta elektrod orasiga tushirilgan bir *mol* ekvivalent modda saqlovchi eritma hajmining elektr o'tkazuvchanligi.

Kolraush qonuni – elektrolit eritmasining to'yingan molyar elektr o'tkazuvchanligi (l) shu elektrolit tarkibiga kiruvchi anion (KA) va kation (KK) harakatchanliklarining yig'indisiga teng.

Konduktometriya – turli sistemalarning elektr o'tkazuvchanligiga asoslanib aniqlanadigan fizik-kimyoviy tahlil usuli.

Elektrod yoki *oksidlanish-qaytarilish potensiali* – metall uning tuzi eritma chegarasida vujudga keladigan potensiallar farqi.

Standart vodorod elektrodi – vodorod gazining bosimi 101 kPa eritmadagi vodorod ionlarining faolligi 1 ga teng bo'lgan elektrodga aytiladi.

Kuchlanish qatori – elektrod potensiallarining pasayishi (ortishi) bo'yicha joylashtirilgan metallar ketma-ketligi.

Konsentratsion galvanik elementlar – ikkita bir xil elektrodlardan tashkil topgan, bir-biridan faqat potensial aniqlovchi reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar faolligi bilan farqlanadigan elektrokimyoviy zanjir.

Oksidlanish-qaytarilish sistemasi – bitta yoki bir nechta moddaning oksidlangan va qaytarilgan shaklini saqlovchi elektrokimyoviy sistema.

Oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodi – (lotincha reductio – qaytarilish, oxidatio – oksidlanish) inert metall oksidlanish-qaytarilish sistemasi tuzilgandagi hosil bo'ladigan elektrod.

Oksidlanish-qaytarilish yoki redoks potensial – oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodida vujudga keladigan potensial.

Standart oksidlanish-qaytarilish potensiali – oksidlangan va qaytarilgan shakllar teng bo'lgan eritmaga tushirilgan inert metall eritma chegarasida hosil bo'ladigan potensial.

Potensiometriya – indikator va taqqoslash elektrodlaridan tashkil topgan galvanik zanjirining elektr yurituvchi kuchini o'lchashga asoslangan fizik-kimyoviy usullar majmuasi

Bufer eritmalar – oz miqdorda kuchli kislota yoki asos qo'shilganda o'zining pH qiymatini o'zgartirmay turadigan suvli eritmalar

Adgeziya: (yopishish, tortilish, birlashish) – turli jinsli kondensirlangan jismlarni molekulyar kontakti natijasida o'zaro bog'lanishi.

Aerozollar – gaz (havo) dispers muhitda osilgan qattiq yoki suyuq dispers fazalar zarrachalaridan iborat dispers sistema

Broun harakati – suyuqliklar va gazlarda yuqori dispersli zarrachalarni dispers muhit molekulalari ta'sirida uzluksiz xaotik har tomonlama harakatlanishi

Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) – o'lchami yuqori dispers sistemaga to'g'ri keluvchi makromolekulalardan tashkil topgan, massasi bir necha mingdan millionlargacha o'zgaradigan moddalar.

Qovushqoqlik – oquvchan jismlar (suyuqlik, gaz) ning bir xil zarrachalarini boshqasiga nisbatan harakatlanishiga bo'lgan qarshilik.

Gellar – suyuq dispers muhitga ega bo'lgan strukturalangan yuqori dispersli (fazoviy dursimon) sistema bo'lib, dispers fazaning qattiq zarrachalaridan yoki qayishqoq makromolekulalaridan tashkil topadi va sinchsimon struktura orasida albatta suyuqlik mavjud bo'ladi.

Gidrofob ta'sirlanish – suvli muhitda murakkab molekulalarning qutblanmagan zarrachalari, molekulalari yoki radikallarining ta'sirlanishini vujudga kelishi

Gidrofil lipofil balans (GLB) – suv-moy chegarasida gidrofil va lipofil ta'sirlanish balansi. Qo'sh elektr qavat: qattiq jism – suyuqlik chegarasida sodir bo'ladi va qattiq sathdagi biror bir potensial hosil qiluvchi qatlam zaryadi va unga qarama-qarshi bo'lgan suyuqlikdagi qarama-qarshi zaryadli ionlardan tashkil topadi.

Desorbsiya – adsorbsiyaga teskari jarayon.

Dzeta (1) potensial – qo'sh elektr qatlamining diffuziya qismidagi sirg'alanuvchi chegaralaridagi potensial bo'lib, dispers fazani dispers muhitga nisbatan surilishini ifodalaydi

Dializ – membrana orqali yot moddalarning o'z-o'zidan o'tish jarayoni. Kolloid va YUMB eritmasini tozalashda ishlatiladi: ultrafiltratsiyada ushbu jarayon bosim ostida amalga oshiriladi.

Disperslash – butun va yirik o'lchamli jismlardan dispers faza zarrachalarini olish.

Dispers tahlil – dispers faza o'lchami, shakli va zarracha konsentratsiyasini aniqlash.

Dispers sistemalar – kamida ikkita dispers fazadan tashkil topgan geterogen sistema bo'lib, ulardan biri dispers faza maydalangan, boshqasi dispers muhit sistemaning uzluksiz maydalanmagan qismi bo'ladi.

Disperslik – dispers faza zarracha o'lchamiga teskari qiymat.

Diffuziya – katta konsentratsiya tomonidan kichik konsentatsiya tomonga moddalar (ionlar, molekulalar, dispers sistema zarrachalari)ni o'tish jarayoni.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. I.A. Karimov. Yuksak ma'naviyat – yengilmas kuch. T., Ma'naviyat, 2009.

2. H.R. Rustamov. Fizik ximiya. Toshkent, «O'qituvchi», 1983.

3. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия. М. Высшая школа 2001.

4. Sh.P. Nurullayev, X.R.Rustamov. «Texnologik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslari. Toshkent, Mehnat, 2002.

5. X. Rustamov, Sh. Nurullayev. Texnologik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslaridan masalalar to'plami. T., O'qituvchi, 2002.

6. X. Rustamov, B. Hasanov, Sh. Nurullayev. Fizikaviy kimyodan masalalar to'plami. Toshkent, Ta'lim, 2009.

7. X. Rustamov, Sh. Nurullayev. Fizikaviy kimyo. Toshkent, Fan va texnologiya, 2011.

8. А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. Физическая химия. М., Химия, 2000.

9. Ю.Г. Фролов, В.В. Белик. Физическая химия. М., Химия, 1993.

10. К.С. Краснов. Физическая химия. Изд.2-е, перераб. И доп., Ч-1,2, М., Высшая школа, 1995.

11. Fizik-kimyodan amaliy mashg'ulotlar (B.N. Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar – X.I. Akbarov, R.S. Tillayev), 4-ruscha nashridan tarjima, T., O'zbekiston, 1999.

12. N.Q. Olimov. Fizik va kolloid kimyo. T., Fan, 2006.

13. S.N. Aminov va boshqalar. Fizik va kolloid kimyodan amaliy mashg'ulotlar, T., Fan, 2006.

14. T.M. Boboyev, H.R. Raximov. Fizikaviy va kolloid kimyo. T., O'AJBNT markazi, 2004.

Dunyo fizik-kimyogarlari haqida ma'lumot

Boyl Robert (25.I.1627–30.XII.1691) ingliz olimi. London Qirollik jamiyatining a'zosi. Uning fizika sohasidagi tadqiqotlari bosim o'zgarishi bilan havo hajmining o'zgarishi qonunini kashf etishiga olib keldi.

F. Engels ta'rifi bo'yicha **«R. Boyl ximiyani fanga aylantirdi».**

Gey-Lyussak Josef Yan (6.XII.1778–9.V.1850) fransuz kimyogari va fizigi.

1808-yili o'zgarmas bosimda gazlarning hajmi harorat ta'sirida o'zgarishini aniqladi. Shu yili *bor, kaliy va natriylarni* olish usulini topdi. 1819-yilda u birinchi bo'lib, tuzlarning suvda eruvchanligini haroratga bog'liqlik grafigini tuzdi.

Avagadro Amedeo (9.VIII.1776–9.VIII.1856) italiyan fizigi va kimyogari.

1811-yilda gazlarning bir xil hajmlarida bir xil harorat va bosimda molekulalar soni bir xil bo'lishi haqidagi qonunni kashf qildi. Universal doimiy kattalik 1 *mol* ideal gazdagi molekulalar soni ($6{,}02 \cdot 10^{23}$) – ***Avagadro soni***, deyiladi.

U birinchi bo'lib molekulaning massasini aniqlash usulini topdi va kislorod, uglerod, azot, xlorlarning atom og'irligini aniqladi.

Dalton Jon (6.IX.1766–27.VII.1844) ingliz kimyogari va fizigi.

Uning ilmiy ishlari fizika va kimyo fanlariga oid bo'lib, osmon rangini, issiqlikning tabiatini, yorug'likning sinishi va qaytarilishini o'rgandi. Natijada u gazlarning aralashish va bug'lanish nazariyasini yaratdi.

1801-yilda gazlarning parsial bosimi, 1802-yilda gazlarning o'zgarmas bosimda harorat ta'sirida kengayishi, 1803-yilda gazlarning erishi ularning parsial bosimiga bog'liqligi qonunlarini kashf etdi.

Mendeleyev Dmitriy Ivanovich (8.II.1834–2.II.1907) rus olimi.

1860 yili suyuqliklarning absolyut qaynash haroratini aniqladi. 1869 yili tabiatning muhim qonuni– kimyoviy elementlar davriy qonunini kashf etdi.

1865–1887-yillarda eritmalarning gidrat nazariyasini yaratdi.

D.I. Mendeleyev 1874-yilda Klayperon tenglamasini Avagadro qonunidan foydalanib, 1 *mol* gaz uchun tatbiq etish mumkinligini ko'rsatdi. Shuning uchun bu tenglama *Klayperon–Mendeleyev* nomini oldi.

Ilinskiy Mixail Aleksandrovich (13.XI.1856–18.XI.1941) rus organik kimyogari va texnologi.

Uning asosiy ilmiy ishi bo'yoq moddalarga bag'ishlanadi. 1887–1888-yillarda molekulalarda vodorod bog'lanish nazariyasini yaratdi.

Lomonosov Mixail Vasilyevich (19.XI.1711–15.IV.1756) rus olimi.

1936-yilda *moddalar massasining saqlanish qonunini*, 1744–1748-yillarda *issiqlikning mexanik nazariyasini yaratdi.*

1747–1752-yillarda fizik ximiya faniga asos soldi. Anorganik pigment, shisha, chinni, rangli shishalar olish texnologiyasini, temir, mis, oltingugurt, sulfat va xlorid kislotalar olish usullarini yaratdi.

Gess German Ivanovich (7.VIII.1802–12.XII.1850) rus ximigi.

U termoximiya fanining asoschilaridan biri. U bir gramm ekvivalent har qanday kuchli kislotani kuchli ishqor bilan neytrallaganda bir xil miqdorda issiqlik energiya (13,5 kkal)si chiqishini aniqladi. 1840-yilda termoximiyaning asosiy qonuni – *reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bo'liq ekanligi haqidagi qonunni kashf etdi.*

Vant-Goff Yakob Xendrik (30.VIII.1852–1.III.1911), gollandiyalik ximik. Fizik ximiya va stereoximiya faniga asos sologanlardan biri. Organik birikmalar molekulasidagi atomlarning fazoviy joylashish nazariyasini birinchi bo'lib ta'riflab berdi.

Kimyoviy reaksiyalarning klassifikatsiyasini va *haroratini 10 °C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 2-4 marta oshishini aniqladi* (Vant-Goff qoidasi). Suyultirilgan eritmalardagi moddalarning miqdoriy nazariyasini yaratdi. Suyuqlikdagi osmotik bosim qonunini kashf qildi, bu qonun **Vant-Goff qonuni** deyiladi.

Raul Fransua Mari (10.V.1830–1.IV.1901) fransuz fizik va ximigi. Uning asosiy ishlari eritmalarga oid bo'lib, *eritma ustidagi bug' bosimi erigan moddaning miqdoriga bog'liqligini aniqladi.*

Arrenius Svante Avgust (19.II.1859–2.X.1927) shved fizik-ximigi.

Fizik ximiyaga asos soluvchilardan biri bo'lib, *eritmalar va kimyoviy reaksiya kinetikasi ustida ishladi*. Eritmalarda molekulalarning ionlarga parchalanishi va *elektrolitik dissotsialanish nazariyasini yaratdi*. Reaksiyaning tezligi temperaturaga bog'liqligini va temperatura oshishi bilan molekulalarning to'qnashish kuchayishini aniqladi.

Faradey Mayk (22.IX.1791–25.VIII.1867) ingliz fizigi va kimyogari.

1933-yilda *elektrolizning miqdoriy qonunlarini aniqladi*. Fanga dielektrik singdiruvchanlik tushunchasini kiritdi.

Kolraush Fridrix Vilgelm Georg (14.X.1840–17.I.1910) nemis fizigi va fizik-ximigi. Uning fizik ximiya sohasidagi ilmiy ishlari *elektrolitlarni o'rganishga* bag'ishlangan. Elektrolit eritmalari cheksiz suyultirilganda elektr o'tkazuvchanlikning aktivlik qonunini **(Kolraush qonuni)** topdi.

Valden Paul (Pavel Ivanovich) (26.VII.1863–22.I.1957) fizik ximik.

U tuzlarning *suvli eritmalari elektr o'tkazuvchanligining*, ularning molekulyar og'irligiga bog'liqligini aniqladi. Stereoizomerlarda bir turdan ikkinchi turga aylanish hodisasini kashf qildi.

Guldberg Kato Maksimilian (11.VIII.1836–14.I.1902) norveg fizik, ximik va matematik. Asosiy ishlari *termodinamikaga va kimyoviy kinetikaga bag'ishlangan*. Fizikaga va kimyoga ideal qattiq modda tushunchasini kiritdi. Jismlarning kengayish koeffitsiyentini, suyuqlanish issiqligi va issiqlik sig'imlarini hisoblash tenglamalarini topdi.

Vaage Peter (29.VI.1833–13.I.1900) norveg fizik-ximik va minerolog. Asosiy ilmiy ishlari *kimyoviy kinetikaga va termodinamikaga bag'ishlangan*. U ko'pchilik tadqiqotlarini K.M. Guldberg bilan birga bajargan.

Semyenov Nikolay Nikolayevich (15.IV.1896–26.IX.1986), rus fizik va fizik-ximik. Asosiy ilmiy ishi kimyoviy jarayonlar haqidagi ta'limotga doir. Gaz aralashmalarining issiqlik ta'siridan va yonish nazariyasini yaratdi (1940). 1927-yilda kimyoviy jarayonlarni yengi turini – *tarmoqlangan zanjir reaksiyalarini* kashf qildi va ularning nazariyasini ta'riflab berdi. Gomogen va getrogen katalizlar ustida ishlab, katalizning yangi turini – *ionli geterogen katalizni kashf qildi.*

Le-Shatele Anri Lui (8.X.1850–17.IX.1936) fransuz fizik-ximigi va metallshunosi. U *kimyoviy muvozanat siljishini umumiy qonunini ta'riflab berdi*. Metallurgiyada kimyoviy jarayonning borishini o'rgandi. 1901-yil F.Gaberdan bexabar ravishda ammiyak (NH_3) sintez qilish sharoitini topdi.

Konovalov Dmitriy Petrovich (22.III.1856–6.I.1929), Sovet ximigi. Asosiy ilmiy ishlari kimyoviy termodinamika va kinematikaga bag'shlangan. Qo'sh suyuq sistemalarda *eritmalarning bug' va suyuq fazalaridagi moddalarning tarkibiy qismi bug' bosimiga va qaynash haroratiiga bog'liqligi qonunlarini kashf etdi*. Birinchi bo'lib getrogen katalizga *aktiv sirt tushunchasini kiritdi*. Avtokataliz haqidagi tushunchani ta'riflab berdi va avtokatalitik reaksiyalarni tezligini aniqlash fo'rmulasini keltirib chiqardi.

Kablukov Ivan Alekseyevich (2.IX.1857–5.V.1942) rus fizik ximigi. Fanga ionlarning solvatlanishi haqidagi tushunchani kiritadi. Eritmalarning fizikaviy va kimyoviy nazariyalarini birinchi bo'lib yaqinlashtirgan. Suyuqlantirilgan tuzlarning faza o'zgarishlarini o'rganadi.

Debay Peter Yozef Vilgelm (24.III.1884–2.XI.1966) gollandiyalik fizik va fizik-ximik. Past haroratlarda kristall panjaraning issiqlik sig'imi absolyut haroratning kubiga proporsional bo'lishini ko'rsatadi. Qutbli va qutbsiz erituvchilar eritmasidagi molekulalarning dipol momentini o'rgandi va dipol moment nazariyasini yaratdi. Y. Xyukkel bilan birgalikda *kuchli elektrolitlar nazariyasini yaratdi.*

Brensted Yoxannes Nikolaus (22.II.1879–17.XII.1947) daniyalik fizik-ximik. Asosiy ilmiy ishlari *kimyoviy kinetika, kataliz va eritmalarning termodinamikasiga bag'ishlangan.* Eritmalardagi katalitik reaksiyalarni, ionlarning kinetik xossalarini o'rgangan. U *kislota va asoslar nazariyasini* yaratdi. Kislota va asoslarning kuchi bilan ularning katalitik aktivligi asosli kataliz nazariyasini boyitdi.

Mixael Leonor (16.I.1875–8.X.1949) nemis bioximigi va ximik-organigi. Asosiy ilmiy ishlari fermentaviy reaksiyalarni o'rganishga bag'ishlangan. *Fermentativ reaksiya tezligining substrat konsentratsiyasiga bog'liqlik tenglamasini kiritdi (Mixaelis konstantasi).*

Volta Aleksandro (18.II.1745–5.III.1827) italiyan fizigi. Asosiy ilmiy ishlari fizikaga bag'isahlangan. Kimyo sohasida botqoqlik gazini tekshirgan. Birinchi bo'lib kimyoviy usul bilan *o'zgarmas elektr toki olish usulini topdi* va bu usul tuz, kislota hamda ishqorlarni elektroliz qilishda ishlatildi.

Nernst Valter Fridrix German (25.VI.1864–18.XI.1941) nemis fizigi.

Asosiy ilmiy ishlari eritmalar nazariyasi va kimyoviy kinetikaga bag'ishlangan. Nernts *termodinamikaning uchinchi qonunini kashf*

etdi va past harorat sohasida ishladi Past haroratlarda tekshirish usullarini ishlab chiqdi. *vakuum kalorimetrni yaratdi, issiqlik sig'imi nazariyasini rivojlantirdi va issilik sig'imlarini aniqladi* Fazalar chegarasida boradigan getrogen kimyoviy jarayonlarning diffuzion kinetika nazariyasini rivojlantirdi

Yokibi Boris Semyonivich Moris German (21.IX.1801–11 III.1874) rus fizigi va fizik-ximigi Asosiy ilmiy ishlari elektromagnetizm va elektrokimyoga bag'shlangan. Galvanoplastlarni kashf qilgan (1838). *Galvanik elamentlarning* ***EYuK*** *va ichki qarshiligini o'lchash usullari hamda asboblarini ishlab chiqdi.*

Grem Tomas (20.XII.1805–11 IX.1869) ingiliz ximigi. Asosiy ilmiy ishlari *gazlarning diffuziya va kolloid kimyoga bag'ishlangan* Gazning diffuziya tezligi undagi moddaning molekulyar massasiga bog'liqligini, gazlarda ichki ishqalanish borligini aniqladi Moddalarni parda orqali diffuziyalanish tezligiga qarab ikkiga: kristolloidlar va kollodlarga ajratdi.

Reyss Ferdinand Fridrix (Fyodor Fyodorovich) (6.II 1778–20.VI.1852) rus ximigi. Asosiy ilmiy ishlari elektrokimyoga bag'shlangan 1809-yil birinchi bo'lib elektroforez hodisasini kashf etdi Kolloid eritmalardagi moddalarnig molekulyar og'irligini ktioskopik yo'l bilan aniqladi

Peskov Nikolay Petrovich (18 I.1880–15 VI 1940) rus fizik-ximigi. Asosiy ilmiy ishlari kolloid kimyoga tegishli. Koagulyantlar ta'sirida liofob zollarning barqarorlanish mexanizmini tushuntirib berdi. Kolloid zarrachalar erish tezligining differensial tenglamasini keltirib chiqardi Iviqlarda baroforez, xemotaksin hodisalrini kashf qildi

MUNDARIJA

So'zboshi 5
«Fizikaviy kimyo» fani haqida 7
Fizikaviy kimyo fanining tekshirish obyektlari 11

I bob. Kimyoviy termodinamika. Termodinamika qonunlari 14

Termodinamikaning asosiy tushunchalari 14
Ichki energiya 16
Ish 19
Termodinamikaning nolinchi qonuni 21
Termodinamikaning birinchi qonunining matematik ifodasi 22
Termokimyo 24
Issiqlik effekti 25
Konsentrlash jarayonining parsial erish issiqligi 30
Molekulaning hosil bo'lish va yonish issiqlik effektini
taqribiy hisoblab topish 31
Gess qonuni 33
Issiqlik sig'imi 35
O'rtacha va chin issiqlik sig'imi 36
Gaz va qattiq moddalarning issiqlik sig'imi 38
Issiqlik effektining haroratga ta'siri Kirxgoff qonuni 41

II bob. Termodinamikaning ikkinchi qonuni 44

Termodinamik jarayonlar 45
Termodinamik qaytar jarayonlar 46
Karno sikli 53
Entropiya 57
Termodinamikaning II qonunini asosiy tenglamasi 58
Jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat sharti 60
Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi 62
Gibbs va Gelmgols energiyalari (izotermik potensiallar) 66
Termodinamik funksiyalarning qiymati 70

Xarakteristik funksiyalar 71
Gibbs–Gelmgols tenglamasi 74
Kimyoviy potensial 75
Uchuvchanlik *(fugitivlik)* 77
Klauzius–Klapeyron tenglamasi 80
Qaytmas jarayonlar termodinamikasi 82
Onzager nazariyasi 84
Kimyoviy reaksiyalarda entropiyaning vujudga kelishi 86
Qaytar va qaytmas jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi 88
Termodinamika II qonunining statistik tabiati
Entropiya va ehtimollik 90

III bob. Termodinamikaning III qonuni 96

Nernst va Plank postulatlari 97
Entropiyaning absolyut qiymati 99
Absolyut nol haroratni olish mumkin emasligi postulati 101

IV bob. Kimyoviy muvozanat 102

Muvozanat konstantasi 102
Geterogen sistemada kimyoviy reaksiyalar muvozanati 108
Muvozanat konstantasining dissotsialanish darajasi
orqali ifodalanishi 111
Sistemaning muvozanat holatdagi tarkibini aniqlash 114
Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi.
Kimyoviy moyillik 114
Kimyoviy reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalari 118
Muvozanatning siljishi. Le-Shatele prinsipi 120
Muvozanat konstanta qiymatini aniqlash 123

V bob. Statistik termodinamika 128

Termodinamik funksiyalarning matematik ifodasi 128
Holat yig'indisi 131
Ilgarilanma va elektron harakatga ega bo'lgan molekulaning
termodinamik funksiyalari 132

VI bob. Fazalar muvozanati 138

Fazalar muvozanati termodinamikasi 138
Komponentlarning fazalar bo'yicha taqsimlanishi
muvozanat shartlari 142
Fazalar qoidasi 143
Bir komponentli sistemalar. Suvning holat diagrammasi 145
Fazalarning enantiotrop va monotrop o'zgarishi 149
Ikki komponentli sistemalar. Ikki komponentli sistemalarni
grafik usulda tasvirlash 154
Suyuqlik bilan bug' faza muvozanati. Bir-birida cheksiz
eruvchi suyuq moddalar aralashmasi. Ikki komponentli
sistemalarda suyuqlik va bug' fazalar tarkibi 155
Suyuq aralashmalarning holat diagrammasi 157
Suyuq aralashmalarni haydash 161
II–III tip diagrammalar hosil qiluvchi sistemalar azeotrop
aralashmalarni haydash 163
Amalda bir-birida erimaydigan suyuqliklar aralashmalarining
bug' bosimi va ularni haydash 164
Qattiq va suyuq fazalar muvozanati 166
Bir-biri bilan qattiq eritma hosil qiladigan sistemalar 172
Uch komponentli sistemalar. Uch komponentli sistemalarning
grafik tasviri 174
Hajmiy diagramma 177
Tuzlarning eruvchanlik diagrammasi 179
Ma'lum chegaragacha aralashadigan uch komponentli sistemalar 181
Fizik-kimyoviy tahlil usuli 183
Fizik-kimyoviy tahlilning optik usuli 184

VII bob. Noelektrolit eritmalar 191

Eritma hosil bo'lishining termodinamik va
molekulyar-kinetik shartlari 194
Eritma xossalarini parsial molyar kattaliklar orqali aniqlash 197
Eritmalarning sinflanishi 200
Real eritmalar. Termodinamik aktivlik 202
Eritmalarning muvozanati. Komponentlarning eritma
ustidagi bug' bosimlari 204

Eritmalarning muzlash va qaynash haroratlari 212
Osmotik bosim 217
Termodinamik aktivlikni o'lchash 221
Eruvchanlik. Gazlarning suyuqliklarda erishi 223
Suyuqliklarning suyuqliklarda erishi 227
Ikki suyuqlik qavatida uchinchi moddaning taqsimlanishi.
Ekstraksiya 231

VIII bob. Elektrolit eritmalar. Elektrolitik dissotsialanish 236

Eritmalarda ionlarning solvatlanishi va gidratlanishi 241
Dissotsialanish darajasi. Kuchsiz va kuchli elektrolitlar 242
Kuchsiz elektrolitlar. Ionlar muvozanati 244
Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi 257
Ionlarning harakatchanligi va tashish soni 257
Kuchli elektrolit eritmalarning xossalari 268
Ion atmosferasi 269
Ionlarning termodinamik aktivligi 270
Ion kuchi 272
Elektrolitlarning elektrostatik nazariyasi
(Debay–Xyukkel nazariyasi). Aktivlik koeffitsiyentini hisoblash 272
Kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi 274
Suyuqlanmalarning elektr o'tkazuvchanligi 279
Konduktometrik titrlash 280
Kislota-asos nazariyasi 285

**IX bob. Elektrodlarda boradigan jarayonlar va
elektr yurituvchi kuch. Elektrokimyoviy jarayonlar 290**

Elektrokimyoviy reaksiyalar termodinamikasi 292
Fazalar chegarasidagi elektrod potensiallar. Elektrod
potensiallarining hosil bo'lishi 294
Oksidlanish-qaytarilish potensiali 303
Elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori 309
Galvanik elementlar va EYuKni aniqlash 311
Qaytar galvanik elementlar 322
Potensiometriya usuli 324

X bob. Elektroliz 335

Qutblanish 337
Ajralish potensiali va ajralish kuchlanishi 342
Kationlarning birgalikda qaytarilishi 348
Qo'sh elektr qatlamining tuzilishi 349
Elektrokimyoviy reaksiyalar tezligi 352
Tuz suyuqlanmalarining elektrolizi 355
Elektrolizning amaliy ahamiyati 357
Akkumulyatorlar 359
Metallarning elektrokimyoviy korroziyasi 362
Metallarni korroziyadan saqlash usullari 365

XI bob. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi. Rasmiy (formal) kinetika 371

Kimyoviy reaksiya tezligi 371
Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflanishi 375
Oddiy reaksiyalar 376
Murakkab reaksiyalar 380
Oqimda (dinamik sharoitda) boradigan reaksiyalar kinetikasi 388
Reaksiyaning kinetik nazariyasi. Reaksiyaning tezligiga haroratning ta'siri 393
Zanjir reaksiyalar 411
Aktiv markazlarning hosil bo'lishi 414
Zanjirning uzilishi 415
Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kinetikasi 420
Tarmoqlangan zanjir reaksiyalar 422
Kimyoviy reaksiyalar tezligiga erituvchilarning ta'siri 425
Fotokimyoviy reaksiyalar 427
Nolzotermik sharoitda boradigan reaksiyalar 429
Topokimyoviy reaksiyalar 430

XII bob. Kataliz. Katalitik reaksiyalar va ularning ahamiyati 433

Katalizning umumiy prinsiplari 435
Gomogen kataliz 436
Fermentativ kataliz 440

Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri 445
Yoyuvchilar 452
Geterogen kataliz nazariyasi 453
Geterogen katalitik jarayonlarda aktivlanish jarayoni 459
Katalizning elektron nazariyasi 467
Katalizning radikal nazariyasi 469

Fizikaviy va kolloid kimyo fani bo'yicha ayrim atamalar
izohli lug'ati (Glossariy) 472
Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati 479
Dunyo fizik-kimyogarlari haqida ma'lumot 480

Sh.P. NURULLAYEV

FIZIKAVIY KIMYO

Darslik

Muharrir N. Artiqova
Badiiy muharrir M. Odilov
Kompyuterda sahifalovchi A. Tillaxo'jayev

Nashr lits. AI № 174, 11.06.2010.
Bosishga ruxsat 14.08.2014da berildi. Bichimi 60×84$^{1}/_{16}$
Ofset qog'ozi №2. Times garniturasi. Shartli b.t. 28,83.
Nashr-hisob t. 31,0. Adadi 500 dona.
Buyurtma № 36.

«IQTISOD-MOLIYA» nashriyotida tayyorlandi
100084. Toshkent. Kichik halqa yo'li, 7-uy.

«HUMOYUNBEK-ISTIQLOL MO'JIZASI» bosmaxonasida
ofset usulida chop etildi
100000. Toshkent. Amir Temur shohko'chasi, 60«A»-uy.

Qaydlar uchun