

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

TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

SH.P. NURULLAYEV, A.J. XOLIQOV, J.S. QAYUMOV

ANALITIK, FIZIKAVIY VA KOLLOID KIMYO

Fizikaviy kimyo qismi

*O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi
tomonidan dasrlik sifatida tavsiya etilgan*

**Toshkent
“IQTISOD-MOLIYA”
2018**

UDK: 541.182+665.5

KBK: 24

Taqrizchilar: *k. f. d., prof. Q.M.Axmerov;*
k.f.d., prof. B.N.Xamidov

N 87 Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo. Fizikaviy kimyo qismi:
Darslik/ Sh.P. Nurullayev, A.J. Xoliqov, J.S. Qayumov; – T.: “Iqtisod-Moliya”,
2018. – 268 b.

Mazkur darslik organik moddalar sintezi, neft va gazni qayta ishlash va neft kimyoviy sintez texnologiyasi ta’lim yo’nalishlarida tahsil olayotgan talabalar uchun mo’ljallangan bo’lib, unda texnologik jarayonlarni ishlab chiqish (yaratish) va samarali tarzda o’tkazilishida har bir mutaxassis bilishi kerak bo’lgan fizikaviy kimyo fanining eng zarur bo’limlari, ya’ni termodinamika va termokimyo qonunlari, jarayonlarda boradigan reaksiyalarga (ayniqsa mahsulot hosil bo’lish unumdorligiga) ta’sir etuvchi omillar va uning unumini oshirish choralari, fazalararo muvozanat va agregat holatlarning o’zgarishi (fazalararo) bilan sodir bo’ladigan jarayonlarda moddalarning taqsimlanish qonuniyatlari, eritmalarning (elektrolit eritmalarning va aralashmalarining) kollegativ xossalari va ularni elektr o’tkazuvchanligi, elektroliz, kimyoviy reaksiyalar kinetikasi va katalizatorlar ishtirokida boradigan texnologik jarayonlarning borish tamoyillari bayon qilingan. Shuningdek, organik sintez jarayonlari, neft va gazni qayta ishlash texnologiyasida mavjud bo’luvchi moddalarning sinflanishi, ularni tahlil (analiz qilish usullari va asosiy fizik-kimyoviy xossalari to’g’risida yangi ma’lumotlar keltirilgan. Qaysiki ushbu ma’lumotlar texnologik jarayonlarni optimallashtirish, qayta ishlash unumdorligini yanada oshirish hamda organik moddalar, neft va gazni qayta ishlash jarayonlarini ishlatish va ekologik talablarga moslab turish (регулирование)da unumli foydalanish imkonini beradi.

Darslik 2017-yilda O’zbekiston Respublikasi Oliy va o’rta maxsus ta’lim vazirligi tomonidan 5320400-Kimyoviy texnologiya (organik moddalar), 5321300-Neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi va 5321400-Neft-gaz va kimyo sanoati texnologiyasi ta’lim yo’nalishlari uchun tasdiqlangan o’quv rejasiga kiritilgan “Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo” fanining Namunaviy o’quv dasturiga binoan chet el o’quv adabiyotlari ma’lumotlari bilan boyitilib to’ldirilgan holda tayyorlandi.

Ushbu darslikdan magistrlar, tarmoq ilmiy-tadqiqot institutlari ilmiy xodimlari, ishlab chiqarish korxonalari mutaxassislari, organik moddalar sintezi, neft va gazni qayta ishlash zavodlari muhandislari, ishchilari hamda aspirant, doktorant va boshqalar foydalanishlari mumkin. Bu ular uchun foydali bo’lib hisoblanadi deb ishonch bildiramiz.

UDK: 541.182+665.5

KBK: 24ya73

ISBN 978-9943-13-742-4

© SH.P.Nurullayev, A.J.Xoliqov,
J.S.Qayumov, 2018
© “IQTISOD-MOLIYA”, 2018

Fizik-kimyoviy kattaliklarning o'lchov birliklari va belgilanishlari

Hozirgi kungacha hamma joyda SI sistemasi bo'yicha fizik-kimyoviy kattaliklarni o'lchov birliklari amaliyotda qo'llanib kelinadi. Shu sababli mazkur o'lchov sistemasi nafaqat o'lchash va hisoblash tenglamalarini soddalashtirishga, balki fizik-kimyoviy kattaliklarning hisoblab chiqarilgan qiymatlari sonini ixchamlashtirish imkonini beradi.

Quyida fizikaviy kimyo fani mavzularini o'zlashtirish jarayonida uchraydigan kattaliklarni o'lchov birliklari va ularni belgilanishlari keltirilgan:

A	bajarilgan ish
a	aktivlik
C_v, C_p	issiqlik sig'imi
C	erkinlik darajasi soni
c	konsentratsiya
E	elektr yurituvchi kuch (EYuK)
E_{эбл.}	ebulioskopik konstanta
e	elektron zaryadi
F	-Faradey soni (F=96500 kulon) -Gelmgolts energiyasi
f	uchuvchanlik (fugitivlik)
G	Gibbs energiyasi
H	entalpiya
h	Plank doimiysi ($h=6,6252 \cdot 10^{-34}$ J·sek)
I	ion kuchi
i	izotonik koefitsiyent
K	muvozanat konstantasi
K_{kr.}	krioskopik konstanta
k	-tezlik konstantasi -Boltsman doimiysi ($k_b=13,803 \cdot 10^{-22}$ J/grad.)
M	moddaning molekulyar massasi
m	-molyal konsentratsiya; -biror moddaning massasi
N	mol qism (molyar hissa)
N_A	Avagadro soni ($N_A=6,0229 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹)
n	-reaksiya tartibi soni; -mollar soni
P	bosim, 1atm.=1,013·10 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	entropiya
T	absolyut harorat, K ($T=273,15+t$ °C)
t	harorat, °C
T	harorat; F – Farangeyt $n^{\circ}F=(5/9) \cdot (n-32)^{\circ}C$ $n^{\circ}F=[(5/9) \cdot (n-32)+273,15]K$
U	ichki energiya
V	hajm (normal sharoitda, ya'ni 273 K va $1,013 \cdot 10^5$ Pa, $V=22,415$ l.)
α	dissotsatsiyanish darajasi
K_D	dissotsatsiyanish konstantasi
a	termodinamik aktivlik
γ	aktivlik koeffitsiyenti;
ϵ	dielektrik o'tkazuvchanlik
λ	kuzatilgan elektr o'tkazuvchanlik
λ_s	solishtirma elektr o'tkazuvchanlik
$\lambda_{\text{ekv.}}$	ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik
$\lambda^+ \lambda^-$	ionlarning harakatchanligi
μ	kimyoviy potensial

SO‘Z BOSHI

Organik moddalar, neft va gazlar insoniyat ehtiyojlari uchun energiya manbayi sifatida ulkan ahamiyatga ega bo‘lgan tabiiy xomashyo obyekti bo‘lib hisoblanadi. Ular qadimdan turli xildagi mahsulotlarni ishlab chiqarishda qo‘llaniladi va kimyo hamda boshqa turdosh sanoat korxonalari uchun uglevodorod xomashyolari ko‘rinishida xizmat qiladi.

Uglevodorod xomashyosi resurslari qayta tiklanmaydigan va chegaralangan miqdorlarda mavjud bo‘ladi. Shu sababli ushbu organik moddalar, neft va tabiiy gaz zaxiralari yoqilg‘i energetika muammolarini uzluksiz hal qilishda juda ehtiyotkorlik bilan munosabatda bo‘lishga undaydi.

Uglevodorodli xomashyolar zaxirasini kamayib borishi ularni to‘liq hajmda qazib olish koeffitsiyentini oshirishni, neft va gazni tashish hamda qayta ishlash texnologiyalarini iqtisodiy jihatdan chuqur olib borishni, ekologik nuqtayi nazardan ularning xossalarini e‘tiborga olib tejamkorlik bilan qo‘llashni va boshqa shu kabi talablarni taqozo qiladi.

Mana shularni sifatli va samarador tarzda amalga oshirishda organik moddalar, neft va tabiiy gazlarning tarkibi, tuzilishi va barcha fizik-kimyoviy xossalarini atroflicha o‘rganib chiqish muhim o‘rin tutadi.

Mazkur darslikda hozirgi kunda xalq xo‘jaligining deyarli barcha tarmoqlarida organik moddalar, neft va gazdan ishlab chiqariladigan mahsulotlarga bo‘lgan talabni ortishi hisobga olinib neft va gazni qayta ishlash texnologiyasining fizik-kimyoviy asoslari haqida nazariy ma’lumotlar bayon qilingan.

Shuningdek, neftning dispers sistemalariga (NDS) kiruvchi barcha xildagi tabiiy uglevodorodlar xomashyosi hamda motor yoqilg‘ilaridan tortib koks olishgacha bo‘lgan mahsulotlarni kolloid-kimyoviy xossalari xususida ma’lumotlar berilgan.

Darslikning kimyoviy termodinamika bobida talabalar organik moddalar sintezi, neft va tabiiy gazlarni qayta ishlash texnologiyasini termodinamik

xossalari hamda sistemalardagi kimyoviy muvozanat va kimyoviy muvozanat konstantasini hisoblash usullari izohlangan. Fazalararo muvozanati bobida bir, ikki va uch komponentli sistemalardagi termodinamik muvozanat shartlari, suyuqlik bilan bug‘ fazalar orasida mavjud bo‘luvchi muvozanat va shu xildagi suyuq aralashmalarni haydash asoslari, holat diagrammalari, fazalararo o‘tish jarayonining termodinamika va kinetik xususiyatlari, sistemalarni tahlil qilishning turli fizik-kimyoviy usullari va NDS larning elektrofizik xossalari haqida ma’lumotlar keltirilgan.

Ushbu kitob ko‘p komponentli eritmalarining hosil bo‘lishiga tegishli bo‘lgan termodinamik va molekulyar-kinetik shart-sharoitlar, neft eritmaları, uning distillyatlari, qattiq holdagi NDSlar, eruvchanlik, elektr o‘tkazuvchanlik bilan bog‘liq bo‘lgan ayrim muhim fizik-kimyoviy xossalari bayon etilgan.

Shuningdek, o‘quvchi organik moddalar sintezi, neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi jarayonlarida boruvchi kimyoviy reaksiyalar kinetikasi, katalitik reaksiyalar va ularning ishlab chiqarishdagi ahamiyati xususidagi ma’lumotlarga ega bo‘ladi deb umid bildiramiz.

Mualliflar darslikdagi barcha qism va mavzularni batafsil hamda atroflicha ko‘rib chiqib qimmatli fikr-mulohaza va takliflar bergan taqrizchilar professor Q.M.Axmerov va professor B.N.Hamidovlarga o‘zlarining samimiy minnatdorchiliklarini bildiradi.

Fizikaviy kimyo fanidan 5320400 – Kimyoviy texnologiya (organik moddalar), 5321300 – Neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi va 5321400 – Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi ta’lim yo‘nalishlari uchun ilk marotaba yaratilganligi sababli ayrim kamchiliklardan holi bo‘lmasligi mumkin. Shuning uchun mualliflar barcha tanqidiy fikr-mulohazalar va takliflarni samimiyat bilan qabul qiladilar.

KIRISH

Moddiy olamni tashkil etuvchi barcha moddalar, jumladan, organik va noorganik tuzilishdagi barcha moddalar orasida kimyoviy reaksiyalar bilan boradigan jarayonlardan iborat bo'ladi va bu o'zgarishlar favqulodda juda xilma-xil kechadi hamda ularning hammasi ma'lum bir umumiy qonun va qonuniyatlarga bo'ysunadi. Mana shu holat o'zgarishlarini fizikaviy 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 tarafdin 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 ta'siridagina 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.

XVIII asrning o'rtalarida buyuk rus olimi M.5. 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.

1752–1753-yilda birinchi darslikni yozdi. Uni «**Chin fizik kimyoga kirish**» deb atadi. Bu darslikda fizika va matematikani kimyogar uchun, kimyoni tibbiyot uchun ahamiyatini tushuntirdi. U kimyoni tibbiyotga bogʻliqligini «*Kimyoni bilolmagan medik u toʻliq medik boʻlolmaydi*», deb taʼriflasi, kimyoni fizikaga bogʻliqligini «*Fizikani bilmagan kimyogar, har narsani timirskilab topuvchi odamga oʻxshaydi va bu fanlar shunday yaratilganki, ular bir- birisiz hech qachon mukammal boʻla olmaydi*» – deydi.

Bu davrda kimyoviy hodisalarni tushuntirishda oddiy fizikaviy usullar qoʻllana boshlandi. *Massaning saqlanish qonuni, karrali nisbatlar qonunlari* (Lomonosov, Lavuaze, Dalton) taʼriflandi. *Gazlar adsorbtsiyasi* (Sheyele), **eritmada erigan modda adsorbiyasi** (Lovits), **elektrokimyo** sohasidagi birinchi izlanishlar (Volta, Faradey) olib borildi.

XIX asr oʻrtalariga kelib, fizik kimyoning bir qancha yoʻnalishlariga asos solindi. 1836-yilda peterburglik akademik **G.I. Gess** issiqlikning doimiyligi toʻgʻrisidagi qonunini yaratdi. Termodinamika qonunlari tariflandi (Karno, Tomson va boshqalar), 1837 yilda amerikalik olim **D.Gibbs** tomonidan kimyoviy va fazalararo muvozanat qonuniyatlari oʻrganildi.

1884-yilda gollandiyalik olim **Y.Vant-Goff** va shved olimi **S.Arreniuslarning** eritmalar toʻgʻrisidagi nazariyalari yaratildi. Shu bilan bir qatorda kimyoviy kinetikaning klassik nazariyasiga asos solindi. Nemis olimi F.Kolraush va Nernstlarning ishlari elektro-kimyoning yadrosini tashkil qildi.

Fizikaviy kimyo fani alohida fundamental fan boʻlib ajralib chiqish davri qarayib 100 yil davom etdi.

Bu vaqt fizikaviy kimyoning haqiqiy fan sifatida vujudga kelish davri boʻldi. Shu tariqa mazkur fan rivojlanib borib, hozirgi kunda fizikaviy kimyo fani yer yuzining barcha oʻquv maskanlarida fan sifatida alohida oʻqitilib 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** (9730–1048) «Qimmatbaho toshlarni bilib olish bo'yicha ma'lumotlar» («Mineralogiya») kitobida yoqut, la'l, olmos, zumrad, aqiq, marvarid, lojuvard, billur, feruza, marjon, zabarjad kabi minerallar hamda oltin, kumush, simob, temir, mis, qalay, qo'rg'oshin kabi metallar to'g'risida ma'lumotlar berdi.

U dunyoda birinchi bo'lib toshlarning solishtirma og'irliklarini o'lchadi (aniqladi), minerallarni, metallarni qanday vujudga kelishini, ranglari, xossalari, xususiyatlari, metallarni rudadan ajratish yo'llarini (texnologiyasini) ilmiy asoslab berdi. Minerallarni turlarga ajratdi, toshlarning qattiqligi, tiniqligi, og'irlik va magnitga tortilish xususiyatlari haqida fikr yuritdi.

Buxorolik **Abu Ali ibn Sino** (980–1037) birinchi bo'lib distillangan suv oldi; siydik (peshob)ni rangi, hidi, tiniqligi bo'yicha tahlil qildi; 1200 ta mineral dorilar ustida ishladi. U tabiatda mutloqlik yo'q, har qanday jism harakatda bo'ladi degan fikrni olg'a surdi. «**Ma'dan va oliy jinslar**» nomli risolasida minerallarni, toshlar, oltingugurtli ma'danlar, yonar toshlar va tuzlar guruhiga bo'ldi. *(1956-yilda uning sharafiga yangi topilgan mineralga «Avitsenit» deb nom qo'yildi).*

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

1927-yil O'zbekiston milliy universiteti (o'sha vaqtdagi O'rta Osiyo davlat universiteti)da birinchi bo'lib fizik kimyo kafedrasini tashkil etildi. Professor Alekseyev kafedraga rahbarlik qildi. 1932-yil Samarqand davlat universitetida ham professor N.A.Kolosovskiy rahbarligida ana shunday kafedra tashkil etildi. O'zbekistonda fizik kimyoning rivojlanishida N.A.Kolosovskiy, A.Usanovich,

A.M.Murtazayev, 5.5.Udovenko, E.I.Pozner, B.G.Zaprometov, X.U.Usmanov, X.R.Rustamov, K.S.Axmedov, R.S.Tillayev, E.A.Oripov, A.Y. Yo‘lchiboyev, S.S.Xamrayev, A.S.Sultanov, X.R.Raximov, A.A.Agzamxo‘jayev, A.Abdusamatov, S.Z.Mo‘minov, G‘.U.Raxmatqoriyev, H.T.Sharipov, S.N.Aminov, H.I.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.

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 taqdim qiladi. Kimyoviy jarayonlarda qanday moddalar (*anorganik yoki organik*) ishtirok qilishidan qat’i nazar fizikaviy kimyo qonunlari o‘z kuchini saqlaydi.

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 umumlashtirilgandir. 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 xususiyagi 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 biroz 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 deb 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.

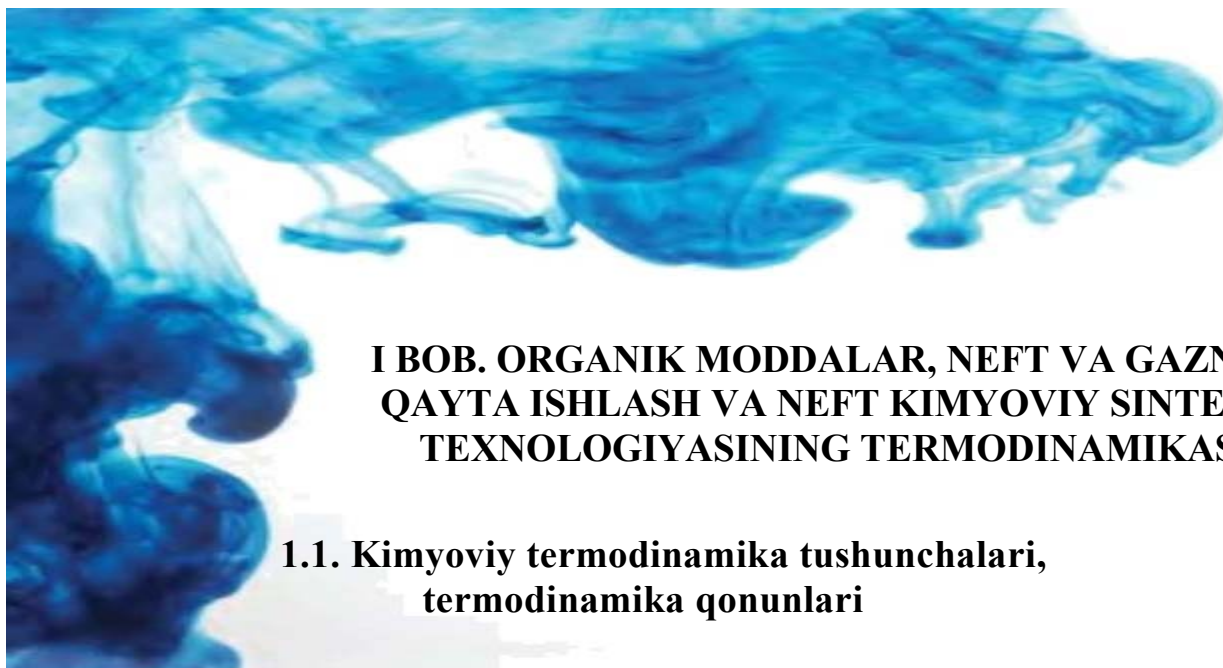
Fizikaviy kimyo fani kimyoviy jarayonlarni har taraflama atroflicha (*kompleks ravishda*) o‘rganish, kimyoviy jarayonlarni ongli ravishda idora qilish, ya’ni jarayonlarni olib borishda optimal sharoitni belgilashga imkoniyatlar yaratadi.

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 egadir.

Fizikaviy kimyo xalq xo‘jaligining taraqqiy etishini va o‘rishini ta’minlovchi shart-sharoitlar va talablarga bevosita to‘liq javob berganligidan XX asrda bu fan juda katta odimlar bilan rivojlanib takomillashtirildi.

Aziz o‘quvchi! Demak yuqorida keltirilgan ma’lumotlardan fizikaviy kimyo fanining eng bosh vazifasi kimyoviy moddalarni o‘zaro ta’sirlanishida

sodir bo‘luvchi jarayonlarni borish yo‘nalishi qonuniyatlari, ularni tezligiga muhit, nur, turli fizik-kimyoviy omillar (faktor) va boshqa ta’sirlarni o‘rganish, tahlil qilish hamda belgilab olish ekanligini bilib oldingiz, qaysiki bu o‘rganishlar organik moddalar ishtirokida boruvchi har qanday sistemada mahsulot hosil bo‘lish unumdorligiga bevosita ta’sir etadi.



I BOB. ORGANIK MODDALAR, NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASH VA NEFT KIMYOVIY SINTEZ TEKNOLOGIYASINING TERMODINAMIKASI

1.1. Kimyoviy termodinamika tushunchalari, termodinamika qonunlari

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 termo-dinamika 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 postulat-laridan keltirib chiqarish mumkin emas.

Organik moddalar, neft va tabiiy gazlarning kimyoviy tarkibini bilish ularni tashkil qiluvchilari orasida fazalar holatini (muvozanatini) tahlil qilish hamda fazalararo xossalarini o'rganish asoslarini yaratadi. Shu bilan birga aralashmalar turlari (organik modda, neft, gazkondensati va gaz) ularni kimyoviy tarkibiga ham bog'liqdir. Kimyoviy tarkib ma'lum sharoitda mavjud bo'luvchi shu xildagi sistemalar holatini (molekulyarli yoki dispers sistema ekanligini) aniqlab beradi.

Uglevodorodlardan tashkil topgan sistemalar (aralashmalar)da alkanlar 2 dan 50 %gacha yoki undan ortiq miqdorlarda bo'ladi. Past molekulali alkanlar uchun tabiiy va yo'lovchi neft gazlari asosiy manba bo'lib hisoblanadi. Bunda harorat 20 °C va bosim 0,1 MPa bo'lgan sharoitda metan, etan, propan va butan kabi past molekulali uglevodorodlardan tashkil topadi. Alkan uglevodorodlarni ko'pgina kimyoviy reagentlar bilan ta'sirlanishi qiyin kechadi, lekin ma'lum

fizik-kimyoviy sharoitlarda ularni kimyoviy reaksiyalarga kirishishi aniqlangan. Sanoat tarmoqlarida gaz va suyuq holdagi oksidlanish, katalitik izomerlanish, sulfirlash, sulfooksidlanish va boshqa kimyoviy reaksiyalar muhim o‘rin egallaydi.

Sikloalkanlar uglevodorodlarni umumiy miqdoriga nisbatan 25 foizdan 75 foizgacha (massa) bo‘lgan miqdorida bo‘ladi. Ular deyarli barcha neft fraksiyalarida mavjud bo‘lib, fraksiyalarda yuqori molekulali uglevodorodlarni miqdori oshgan sari ko‘payib boradi. Faqat moy fraksiyalarida aromatik uglevodorodlar miqdori ortishi sababli sikloalkanlar tarkibi kamayadi. Sikloalkanlar katalitik degidrlash, ionli va erkin radikalli galogenlash, oksidlanish, tuzilish holati o‘zgarmasdan boruvchi nitrolash hamda uglerod-uglerod bog‘larini uzilishi bilan boruvchi kimyoviy reaksiyalarga kirishadi.

Aren (**aromatik**) uglevodorodlarini miqdori 15 %dan 50 %gacha bo‘lishi mumkin. Qaynash haroratini ko‘tarilishi bilan aren uglevodorodlarni tarkibi ortib boradi. Harorat 500 °C dan yuqori bo‘lganida mavjud bo‘ladigan arenlar 1.1-jadvalda keltirilgan.

1.1-jadval

Harorat 500 °C dan yuqori bo‘lganida fraksiyalarda arenlarni taqsimlanishi

Arenlarning sinfi	Xromatografik usul bilan ajratib olingan fraksiyalar			
	Parafin-naftenli	Aromatik		
		yengil	o‘rta	og‘ir
Monotsiklik				
alkilbenzollar	C ₄₅ – C ₇₅	–	–	–
alkiltetralinlar	C ₅₂ – C ₇₅	C ₄₁ – C ₅₁	–	–
alkildinaftobenzollar	C ₆₆ – C ₇₅	C ₃₅ – C ₆₅	–	–
alkiltrinaftobenzollar	–	C ₄₁ – C ₇₅	C ₂₇ –	–
alkiltetranftobenzollar	–	C ₅₃ – C ₇₅	C ₄₀	C ₂₂ –
alkilpentanaftobenzollar	–	C ₆₇ – C ₇₅	C ₃₄ –	C ₃₃
alkiltiofenlar	C ₄₃ – C ₇₅	–	C ₅₂	C ₂₆ –
Bitsiklik			C ₄₆ –	C ₄₅
alkilnaftalinlar	C ₆₃ – C ₇₅	C ₃₆ – C ₇₅	C ₆₆	–
alkilnaftonaftalinlar	–	C ₄₉ – C ₇₅	–	–
alkildinaftonaftalinlar	–	C ₆₂ – C ₇₅	–	–

alkiltrinaftonaftalinlar	—	—	C ₃₃ —	—
alkiltetranaftonaftalinlar	—	C ₃₆ — C ₅₄	C ₃₅	C ₂₅ —
alkilbenztiofenlar	C ₅₅ — C ₇₅	C ₃₉ — C ₇₅	C ₂₈ —	C ₂₇
alkildifenillar	—	C ₄₅ — C ₇₅	C ₄₈	C ₂₂ —
Tritsiklik			C ₄₂ —	C ₄₁
alkilfenantrenlar	—	C ₅₈ — C ₇₅	C ₆₁	C ₂₆ —
alkilnaftofenantrenlar	—	C ₇₀ — C ₇₅	C ₅₄ —	C ₅₃
alkildinaftofenantrenlar	—	—	C ₇₅	—
alkiltrinaftofenantrenlar	—	C ₃₂ — C ₇₅	—	—
alkilbenztiofenlar	C ₆₉ — C ₇₅	C ₆₄ — C ₇₅	—	
Politsiklik			C ₃₀ —	—
alkiltetratsenlar	—	—	C ₄₄	C ₂₃ —
alkilnaftotetratsenlar	—	—		C ₃₅
alkildinaftotetratsenlar	—	C ₄₆ — C ₇₅	C ₃₆ —	C ₂₂ —
alkiltribenztiofenlar	—	C ₆₀ — C ₇₅	C ₅₇	C ₄₉
alkiltetrabenztiofenlar	—	—	C ₅₀ —	C ₂₆ —
			C ₆₉	C ₆₁
			C ₆₂ —	—
			C ₇₅	
			C ₂₈ —	C ₂₁ —
			C ₃₁	C ₄₄
			C ₄₅ —	C ₂₂ —
			C ₆₃	C ₅₇
				C ₂₆ —
			C ₅₈ —	C ₆₉
			C ₇₅	C ₂₀ —
			C ₇₀ —	C ₂₅
			C ₇₅	C ₂₀ —
			C ₂₆ —	C ₃₈
			C ₄₅	
			C ₃₉ —	
			C ₅₉	
			—	

Geteroorganik birikmalar (***tarkibida oltingugurt, kislorod va azot saqlovchi***) distillyat va qoldiq fraksiyalarda turli strukturaviy tuzilish va molekulyar massa og'irliklarda, har xil miqdorlar nisbatida uchraydi. Ular oltingugurt, azot va kislorod saqlovchi uglevodorodlarni umumiy miqdoriga nisbatan kimyoviy reaksiyalarga kirishish har xil ko'rinishda bo'ladi. Umuman olganda organik moddalar, neft va gaz tarkibiga kiruvchi barcha

uglevodorodlarning kimyoviy jarayonlarga kirishishi ularning termodinamik nuqtayi nazardan chidamligiga (yuqori harorat, bosim va boshqa omillarga) bog‘liq bo‘ladi.

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.

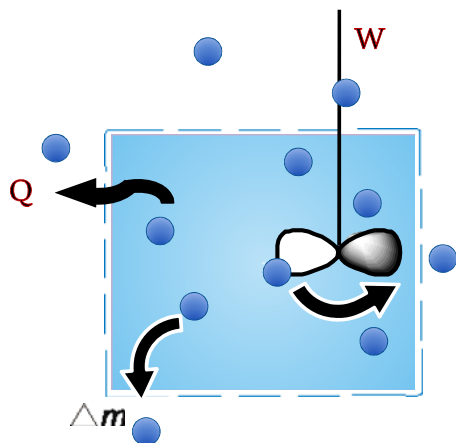
Termodinamikada o‘rganiladigan obyekt sistema deyiladi.

Sistema – termodinamik jihatdan o‘rganish uchun tashqi muhitdan ajratib olingan, doimo bir-biri bilan o‘zaro munosabatda 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 haroratiga ta’sir etmaydi.

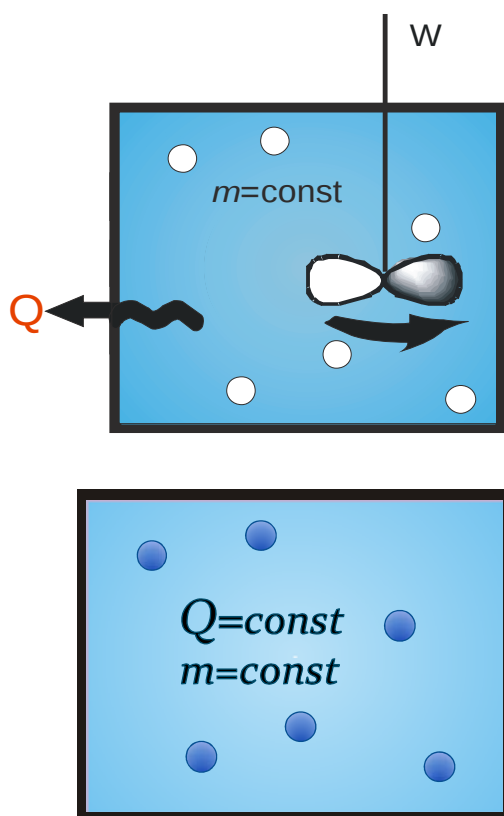
Termodinamik sistemaning bir holatdan boshqa bir holatga o‘tishi – **jarayon** deyiladi.

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.

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

3. **Izolirlangan sistema** (*holis, 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 birortasini o‘zgarishi bilan boradigan jarayonga - **termodinamik jarayon** deyiladi. Kimyoviy reaksiyani borishi ham termodinamik jarayondir, chunki unda moddalarning holatini 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_{sig}, 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 hisoblanadi.

Ichki energiya

Kimyoviy energiya biror jarayonni borishi natijasida energiya boshqa xillariga aylanishi mumkin. Kimyoviy energiya boshqa xildagi energiyalarga aylangan miqdori ichki energiya o‘zgarishiga teng bo‘ladi, ya’ni kimyoviy energiya ichki energiya miqdori bilan o‘lchanadi.

Modda va sistemaning ko‘p xossalari ularning ichki energiyasiga bog‘liq.

Ichki energiya (U) – sistemaning umumiy energiya zaxirasini xarakterlaydi. Unga energiya 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 *mutloq qiymatini* o‘lchab bo‘lmaydi, 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 mutloq qiymatini aniqlab bo'lmaydi. *Sistemaning to'liq energiyasini aniqlash uchun uni barcha energiyalardan xalos qilish lozim. Bu mumkin emas.*

Ma'lum jarayonda, qiymatning o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, jarayonning borgan yo'lga (*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'lga 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.

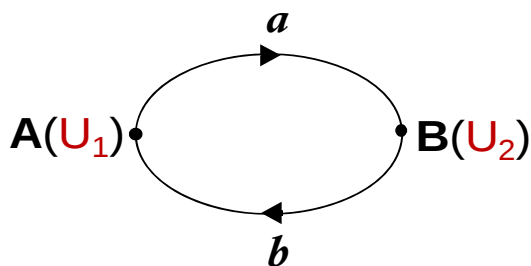
Ichki energiya *to'liq funksiya* bo'lib u holat funksiyasi hisoblanadi. Bu I qonunning asosiy ta'riflaridan biridir.

Agarda 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 qaytarib, sistemada energiya'ni yig'ib olish mumkin bo'lardi, bu

energiya'ni hech qanday manbayi bo'lmadi. 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:

$$U=f(T)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (1.1)$$

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 I 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'lsin biror jarayonda issiqlik ishga aylanayotgan 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 – termodinamika I qonunining 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 jismlariga bog'liq bo'lganda edi, jarayonni turlicha o'tkazib yoki turli modda jismlarni 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 energiya'ni 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:

$$\sigma A = PdV \quad (1.2)$$

$$A = \int_{v_1}^{v_2} PdV \quad (1.3)$$

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 2.2-rasmda tasvirlangan. Bu rasmda V_1EFV_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 ($T=\text{const}$) uchun (1.2-rasmda – CD – egri chizig‘i)

$$A = \int_{v_1}^{v_2} PdV = nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.4)$$

b) izobarik ($p=\text{const}$) jarayon uchun;

$$A = P(V_2 - V_1) \quad (1.5)$$

c) adiabatik ($Q=\text{const}$) jarayon uchun (1.2 rasmdagi – CH – egri chizig‘i)

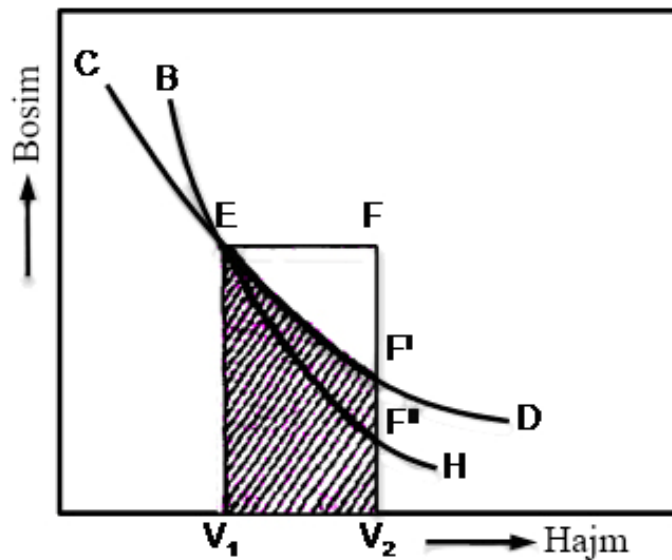
$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

bo‘lganligi sababli bu sharoitda, ish faqat ichki energiya hisobiga bajariladi, ya’ni $\Delta U = A$ bo‘ladi. U holda

$$A = nC_v(T_1 - T_2) \text{ bo‘ladi.} \quad (1.6)$$

Izoxorik ($V=\text{const}$) jarayonda ish bajarilmaydi, chunki,

$$A = pdV; \quad dV = 0, \quad \sigma A = 0 \text{ ga teng bo‘ladi.}$$



1.2-rasm. Ideal gaz kengaygan jarayonlarda bajarilgan ish

Termodinamikaning birinchi qonunining matematik ifodasi

Ko'pchilik ishlab chiqarish sanoati jarayonlarini issiqlik energiyasini 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 1-qonuniga muvofiq, sistemaga issiqlik (Q) berilsa, u sistemaning ichki energiyasini (U) oshirishga va foydali ish bajarishga (A) sarf bo'ladi:

$$Q = \Delta U + A \quad (1.7)$$

yoki

$$\Delta U = Q - A \quad (1.8)$$

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 $T_0 V_0$ 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, $\Delta T_2 \geq T_1$. bo‘lganda gazni T_2 dan T_1 gacha isitish uchun ko‘proq issiqlik – Q_2 sarf bo‘ladi. Unda, $Q_2 > Q_1$ bo‘ladi. Shunday qilib ikkala yo‘lda ham boshlang‘ich va oxirgi holat bir xil bo‘ladi.

$V_0 T_0 \rightarrow T_0 2V_0$, lekin A, Q lar har xil qiymatlidir.

Odatda bajarilgan ish va sarf qilingan issiqlik differensial holda beriladi:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (1.9)$$

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 funksiyaadir. Agar ish faqatgina gazning kengayishi (torayishi) jarayonida bajarilgan ish bo‘lsa, (1.2, 1.9) tenglamalardan:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (1.10)$$

(1.9, 1.10) tenglamalarga muvofiq, sistemaga tashqaridan berilgan issiqlik, uning ichki energiyasini oshirishga va sistemaning ish bajarishiga sarflanadi.

(1.7, 1.8, 1.9) va (1.10) tenglamalar termodinamika I qonunining matematik ifodasidir. Termodinamikaning I qonuni ichki energiyaning holat funksiyasi ekanligini, izolirlangan sistema ichki energiyasining o'zgarmasligini, ekvivalentlik qonunini, bir xil abadiy dvigatelni yaratish mumkin emasligini umumiy qonun bo'lmish energiyaning saqlanish qonunidan va aksincha 1-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 – energiya'ni 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).

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

XIX asrda R.Mayer, G.Gel'mgols, D.Djoul ishlarida bu qonun yanada rivojlantirildi.

1.2. Termokimyo, issiqlik effekti va molekulalarni hosil bo'lish, yonish hamda boshqa turdagi issiqlik effektlarini hisoblab topish

Termokimyo. Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar, fizikaviy jarayonlar 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 **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'irlarini 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 energiya'ni issiqlik energiyasiga va aksincha, issiqlik energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish jarayoni termodinamikaning I qonuniga bo'ysunadi.

Issiqlik effekti

Turli jarayonlarda, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarni borishi natijasida ajraladigan yoki yutiladigan issiqlikka *reaksiyaning issiqlik effekti* deyiladi. Issiqlik *noto'liq funktsiya* bo'lganligidan issiqlik effektining qiymati jarayonning borish sharoitiga bog'liq.

a) **izoxorik** ($V=\text{const}$) jarayondagi issiqlik effekti Q_v birinchi qonunning asosiy tenglamasiga muvofiq $\delta Q = dU + PdV$ va shartimiz bo'yicha $V=\text{const}$; $dV=0$ bo'lganligidan

$$dQ_v = dU \text{ bo'ladi.} \quad (1.11)$$

Demak, izoxorik jarayonlarda reaksiyaning issiqlik effekti ichki energiyaning o'zgarishiga teng. U – *to'liq funktsiya* bo'lganligidan; bu holda Q_v ham to'liq funktsiyadir, ya'ni izoxorik jarayonlarda issiqlik effektining qiymati jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, ya'ni yo'l ma'lum.

b) **izobarik** ($P=\text{const}$) jarayondagi issiqlik effekti Q_p (1.10) 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):

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad \text{bo'ladi.} \quad (1.12)$$

Doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlardagi ajralgan issiqlik entalpiya «H» ning kamayish o'lchovidir.

Entalpiya'ni o'zgarmasligi bilan hosil bo'luvchi eritmalar **atermal eritma** deyiladi. Ularni hosil bo'lishidagi S qiymati hisoblangan S ($\Delta S_{\text{aralashma}} = -X_1 R \ln X_1 - X_2 R \ln X_2$) qiymatidan farq qiladi va hajm sezilarli darajada o'zgaradi.

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 zaxirasini o'zgarishini xarakterlaydi.

$$H = U + PV \quad (1.13)$$

va

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1.14)$$

Ideal gazlar uchun $P\Delta V = nRT$ bo'lganligidan:

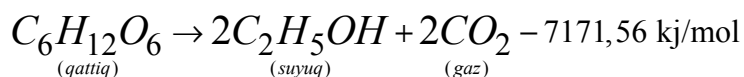
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1.15)$$

Δn - mollar soni (reaksiya natijasida o'zgaradi – reaksiya natijasida mol sonlarining ko'payishi yoki kamayishiga qarab musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin).

$$\Delta n = (\sum n)_{\text{mahsulot}} - (\sum n)_{\text{dast. modda}}$$

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 spirtida bijg'ishi reaksiyasining termokimyoviy tenglamasi quyidagicha yoziladi:



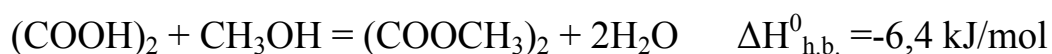
Organik moddalar bilan boruvchi jarayonlar, neft va gazni qayta ishlash texnologiyasida sodir bo‘luvchi o‘zgarishlar ko‘pchilik holatlarda kimyoviy reaksiyalarning yig‘indi shaklini issiqlik effekti qiymati bilan ifodalanadi. Ushbu issiqlik effekti manfiy (ya’ni jarayonni olib borish uchun ma’lum miqdorda issiqlik sarflanishi bilan) yoki musbat qiymatlarda (ya’ni jarayon sodir bo‘lganida issiqlik ajralishi va bunda izotermik holatni saqlab turish uchun reaksiya zonasidan issiqlikni chiqarib turish bilan) amalga oshadi. Masalan, organik moddalarni parchalanishi, degidririlanish va depolimerlanish (qayta monomer komponentlarga ajralish) reaksiyalari amalda issiqlik yutilishi bilan borganligi sababli jarayon issiqlik effekti manfiy qiymatga egadir. Vodorodni biriktirib olish, polimerlanish, kondensatsiyalanish va boshqa shu kabi reaksiyalarda ΔH musbat qiymatga teng bo‘ladi. misol uchun, metilsiklogeksanni toluolga degidririlanish reaksiyasini ΔH -2219 kJ/kg (-530 kkal/kg)ga, dimetilsiklogeksanni ksilolga degidririlanishni ΔH -1862 kJ/kg (-445 kkal/kg)ga teng. Katalizatorlar yordamida benzin fraksiyasini katalitik riforming qilishda naften uglevodorodlarini to‘liq ravishda aromatik uglevodorodlarga aylanish jarayonini issiqlik effekti asosan xomashyoda (benzin fraksiyasida) naften uglevodorodlarini miqdoriga bevosita bog‘liq bo‘ladi. shuning uchun ne saqlovchi fraksiyalarni parchalashni amalga oshirishda foydalaniladigan kreking qurilma jihozlarini loyihalashtirishda jarayonni issiqlik effekti hisobga olinadi. Jarayonda issiqlik yutilsa **endotermik**, issiqlik ajralib chiqsa **ekzotermik jarayon** deyiladi.

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° yoki ΔH_{298}^0 bilan belgilanadi hamda 1mol 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 - $\Delta H^0_{h.b.}$; ΔH^0_{yonish} ; $\Delta H^0_{parch.}$; $\Delta H^0_{erish.}$ va h.z.

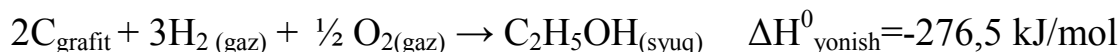
Misollar:

Molekulaning hosil bo‘lish issiqlik effekti - $\Delta H^0_{h.b.}$ - 1 molekulaning oddiy moddalardan hosil bo‘lganda ajralgan (*yoki yutilgan*) issiqligi bo‘lib, ekzotermik jarayonda (-) bilan endotermik jarayonda esa (+) bilan ifodalanadi. Masalan,



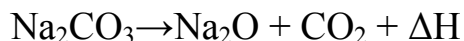
Oddiy modda molekula holidagi gaz (N_2 , O_2 , H_2 va hokazo)larning hosil bo‘lish issiqlik effekti *nolga teng* deb qabul qilingan. Oddiy modda standart sharoitda ($T=293^\circ\text{K}$; $P=1 \text{ atm}$) barqaror agregat holatda olinadi.

Yonish issiqlik effekti - ΔH^0_{yonish} - 1 mol modda to‘la yonganda (yuqori oksidlar hosil qilish bilan) ajralgan issiqlikdir. Masalan,

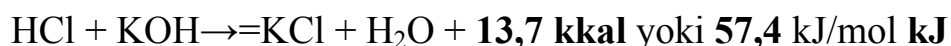


Yonish issiqlik effekti yoqilg‘i moddalar (*neft mahsulotlari, ko‘mir* va hokazo) uchun ahamiyatlidir.

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



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



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 $\Delta H^0_{neyt.} = 57,4 \text{ kJ}$ 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: $\text{HClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} + 40,184 \text{ kJ}$

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

Turli erish jarayonida, ya'ni, suyuq moddalar bir – biriga aralashganda, qattiq modda yoki gazlar suyuqlikda eriganda, 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:

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

2. Ionlarning salvatlanishi yoki gidratlanishi (ekzotermik jarayon).

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

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 $Q_1 \geq Q_2$ ba $Q_2 \geq Q_1$ 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 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ turli miqdordagi suvda eriganda Q_i ning qiymati quyidagicha o‘zgaradi:

$$Q_i = 800 - 5023 \frac{n-10}{n+11,24} \text{ kkal}$$

Bu empirik tenglamadan ko‘rinib turibdiki, 1 mol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzi 10 mol suvda eriganda, ya’ni $n=10$ bo‘lganda $3,34 \cdot 10^3$ J (800 kall) issiqlik yutiladi. Cheksiz miqdordagi $n \rightarrow \infty$ suvda $1,765 \cdot 10^4$ J (4223 kall) issiqlik ajralib chiqadi.

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 – 1kal=4,184J*).

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 , $\text{C}\equiv\text{C}$, 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:

$$\Delta H_{h.b} = \left(\sum n\varepsilon \right)_{\text{dast.}} + n_c Q_{\text{hayd.}}^c + \sum (n\varepsilon)_{\text{mahs.}} \quad (1.16)$$

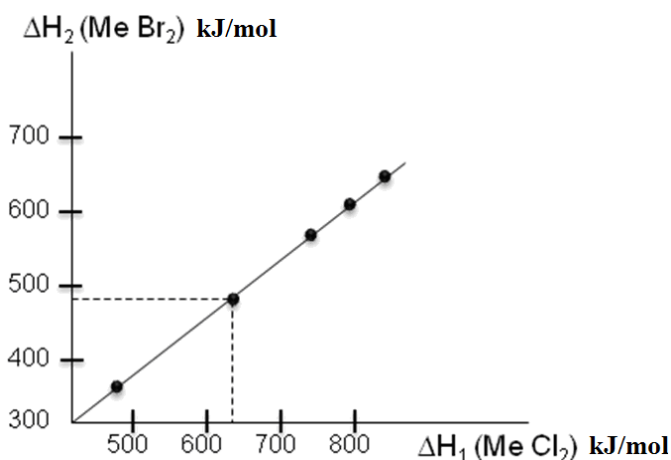
$\Delta H_{h.b}$ - hosil bo'lish issiqligi; $(\sum n\varepsilon)_{dast.}, \sum (n\varepsilon)_{mahs.}$ - dastlabki va mahsulot tarkibidagi mavjud bog'larning o'rtacha energiyasi, $n_c Q_{hayd}^c n$ - mol uglerod (*grafit*)ning sublimatsiya issiqligi.

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, kaltsiy, strontsiy, 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:

$$\Delta H_{Br} = a\Delta H_{Cl} + b. \quad (1.17)$$

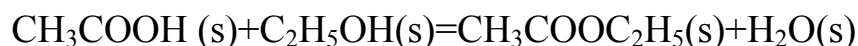
Bu yerda, $\Delta H_{Br}, \Delta H_{Cl}$ – bromid va xloridga mansub.

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* (1.3-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:



1.3-rasm. O'xshash moddalarning hosil bo'lish issiqligi
Mashqlar

1. Quyidagi reaksiyalarning harorat 298K bo'lgandagi issiqlik effektini hisoblang.

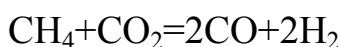


bunda $\text{CH}_3\text{COOH (s)}$ ni $\Delta H_{298} = -873,79$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ niki $-1366,99$, ga $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{(s)}$ niki $-2254,21$ ga va H_2O niki 0 kJ/molga tengdir.

Yechish: (1.18) tenglamaga ko'ra

$$\Delta H_{298}^0 = (-873,79 - 1366,91) - (-2254,21) = 13,51 \text{ kJ/mol.}$$

2. Harorat 298K bo'lganda boradigan quyidagi reaksiyaning issiqlik effektini toping.



bunda $\Delta H_{298(\text{CH}_4)}^0 = -74,85$; $\Delta H_{298(\text{CO}_2)}^0 = -393,5$; $\Delta H_{298(\text{CO})}^0 = -110,5 \text{ kJ/mol}$ ga teng $\Delta H_{\text{H}_2}^0 = 0$.

Yechish: Yuqoridagi tenglamalarga muvofiq

$$\Delta H_{298}^0 = 2(-110,5) - (-74,85) - 2(-393,5) = 247,36 \text{ kJ/mol.}$$

3. Suyuq holdagi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ni standart hosil bo'lish issiqlik effektini aniqlang. Bunda $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (s)}$ ni yonish issiqligi va CO_2 hamda $\text{H}_2\text{O(s)}$ larni standart holatdagi hosil bo'lish issiqliklari mos ravishda $-1366,91$; $-393,51$ va $-285,84$ kJ/molga teng.

Yechish: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(s)}$ ni yonish reaksiyasi quyidagicha boradi:



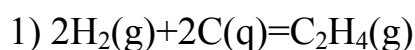
Yuqoridagi tenglamaga muvofiq:

$$-1366,91 = 2 \cdot (-393,51) + 3(-285,84) - \Delta H_{298(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{s})}^0$$

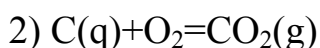
$$\Delta H_{298(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{s})}^0 = -277,63 \text{ kJ/mol.}$$

4. C, H_2 va C_2H_4 kabi moddalarni yonish issiqlik effektlari ma'lum bo'lsa harorat 25°C bo'lgandagi Etilenni hosil bo'lish issiqlik effektini (ΔH) toping.

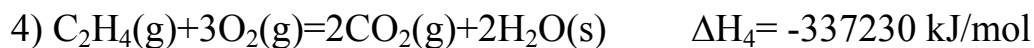
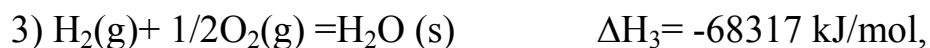
Yechish: C_2H_4 ni hosil bo'lishi issiqlik effektini aniqlash uchun ΔH lari ma'lum bo'lgan quyidagi reaksiyalardan foydalanamiz:



$$\Delta H_1 = X,$$



$$\Delta H_2 = -94052 \text{ kJ/mol,}$$



Demak, mahsulotlar olishda ikki yo‘l bo‘yicha bu reaksiyalardan foydalanish mumkin, ya’ni

I-yo‘l bo‘yicha (2)+(3) reaksiyalar asosida

II-yo‘l bo‘yicha (1)+(4) reaksiyalar asosida

Gess qonuniga muvofiq ikkala yo‘l bo‘yicha umumiy ΔH bir xil bo‘lishi lozim. Shu sababli ΔH_1 teng bo‘ladi

$-2 \cdot 94052 - 2 \cdot 68317 = -337230$, ΔH_1 bundan $\Delta H_1 = 12490 \text{ kal/mol}$ qiymat kelib chiqadi.

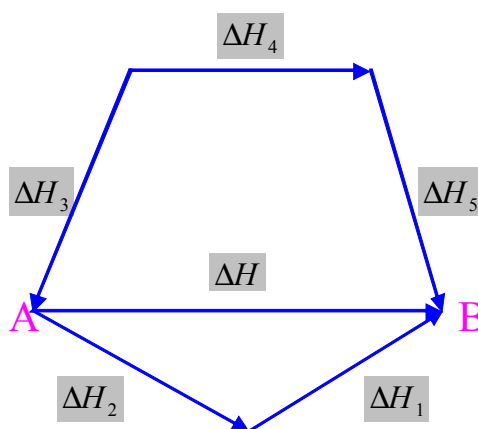
Demak, etilenni oddiy moddalardan hosil bo‘lishi jarayoni 12490 kaloriya issiqlikni (1mol moddaga nisbatan) yutish bilan sodir bo‘ladi.

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:

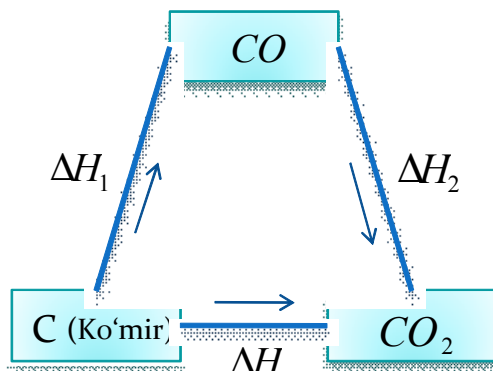
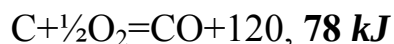


Gess qonuniga muvofiq: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$,

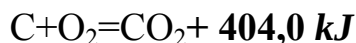
ya'ni, bu qonun bo'yicha reaksiyaning umumiy issiqlik effekti reaksiyalar qaysi usulda olinishidan qat'i nazar doim bir xil bo'ladi.

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

I-usul:



II-usul:



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

$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ – mahsulot olish reaksiyasidagi issiqlik effekti (ΔH) Gess qonuniga ko'ra (1.5-rasm) teng bo'ladi:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -175,3 + 16,3 = -159 \text{ kJ/mol}$$

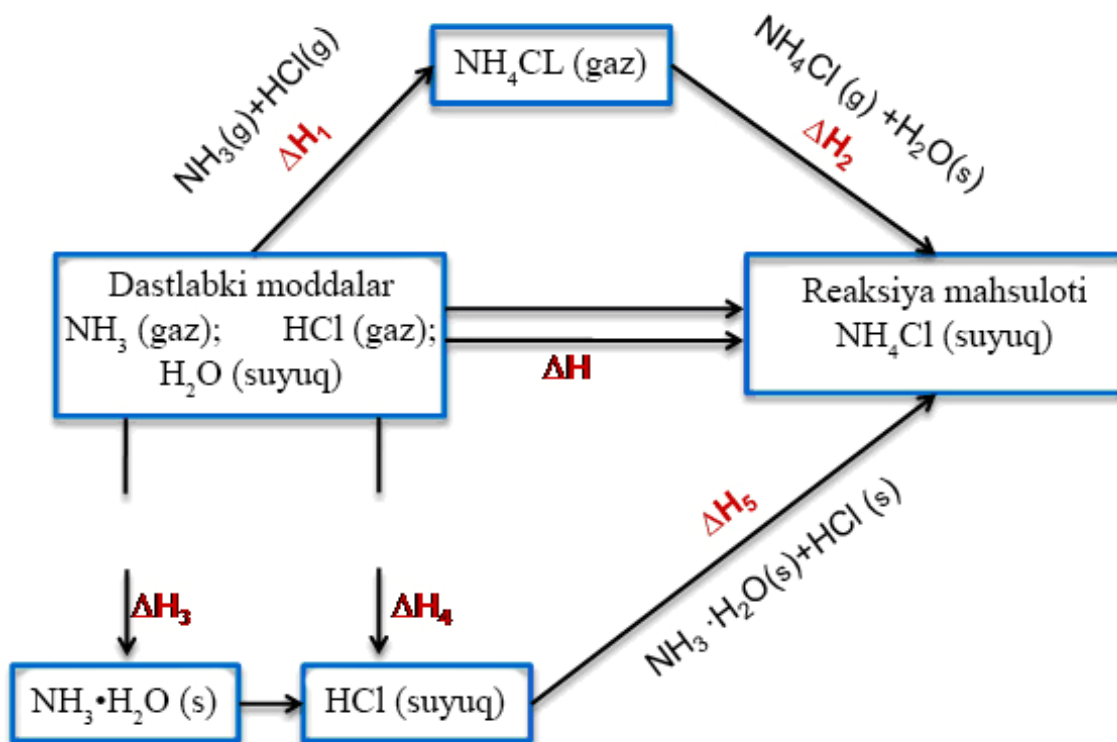
Yoki:

$$\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = -35,1 - 72,5 - 51,4 = -159 \text{ kJ/mol}$$

Demak, reaksiyaning umumiy issiqlik effekti uning bosib o'tgan yo'lga (*olib borish 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.



1.4-rasm. Gess qonunining qo'llanilishi

Gess qonuni asosida reaksiyaning issiqlik effekti quyidagi formulalar bo'yicha hisoblab topiladi:

- reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning $\Delta H_{\text{h.b.}}^0$ lari orqali

$$\Delta H_{r-ya}^0 = \sum (n \cdot \Delta H_{h/b}^0)_{\text{mah.-t}} - \sum (n \cdot \Delta H_{h/b}^0)_{\text{dast.modda}} \quad (1.18)$$

$n \Delta H_{h.b}$ - 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 $\Delta H_{\text{yonish}}^0$ dan ham hisoblab chiqarish mumkin

$$\Delta H_{r-ya}^0 = \sum (n \cdot \Delta H_{\text{yonish}}^0)_{\text{dast.modda}} - \sum (n \cdot \Delta H_{\text{yonish}}^0)_{\text{mah.-t}} \quad (1.19)$$

Reaksiyaning issiqlik effekti, dastlabki moddalarning yonish issiqligidan mahsulotlarning yonish issiqliklari effektlari yig'indisini ayirmasiga teng.

1.3. Issiqlik sig'imi va uning turlari. 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.

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 $V=\text{const}$ yoki $P=\text{const}$ bo'lganida amalgam oshsa uning issiqlik sig'imi teng bo'ladi:

$$C_v = \left[\frac{\delta Q}{dT} \right]_v \qquad C_p = \left[\frac{\delta Q_p}{dT} \right]_p \quad (1.20)$$

Izoxorik ($V=\text{const}$) jarayonlar uchun yuqorida $\delta Q=dU$ ga teng ekanligi ma'lum edi va shu sababli (1.20) ni

$$C_v = \left[\frac{dU}{dT} \right]_v \quad (1.21) \text{ deb yozish mumkin.}$$

Demak, $C_p - C_v$ ning ayirmasi izobarik ravishda kengayayotgan 1 mol ideal gazni 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.

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 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.

$$C = \frac{\Delta Q}{dT} \quad \text{yoki} \quad \bar{C} = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \quad (1.22)$$

Bundan o'rtacha issiqlik sig'imi:

$$\bar{C}_v = \frac{Q_v}{n(T_2 - T_1)} = \frac{dU}{n(T_2 - T_1)} \quad (1.23)$$

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2 - T_1)} \quad \text{ga teng} \quad (1.24)$$

m - moddaning massasi; n - mol soni va

$$Q = m\bar{C}(T_2 - T_1); Q_v = n\bar{C}_v(T_2 - T_1); Q_p = n\bar{C}_p(T_2 - T_1).$$

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:

$$C = \frac{dQ}{mdT} \quad \text{bundan} \quad C_v = \left[\frac{dQ_v}{dT} \right]_v \quad C_p = \left[\frac{dQ_p}{dT} \right]_p$$

$$\text{va} \quad dQ = mCdT; \quad dQ_v = nC_vdT;$$

$$dQ_p = nC_p dT; \quad Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT; \quad Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

(1.25)

kelib chiqadi. (1.25) va (1.26) tenglamalarni bir-biriga tenglashtirib, quyidagi tenglamani olamiz:

$$\bar{C}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

bundan:

$$\bar{c} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (1.26)$$

va

$$C = \frac{d}{dT} [\bar{C}(T_2 - T_1)] \quad (1.27)$$

kelib chiqadi.

Bu tenglamalar o'rtacha va chin issiqlik sig'implari *orasidagi bog'lanishni* ifodalaydi. Tenglama (1.22, 1.23) dan

$$dQ = mcdT; \quad dQ_v = dU = nC_v dT; \quad dQ_p = dH = nC_p dT$$

yoki integral ko'rinishida:

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C dT; \quad Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT; \quad Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.28)$$

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:

$$\begin{aligned} c &= a + bT + dT^2 + \dots \\ \bar{c} &= a_1 + b_1T + d_1T^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.29)$$

Ko'p moddalar uchun $a, b, \dots$ 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 1mol ideal gaz uchun o'rtacha ilgarilanma harakat kinetik energiyasi E_u teng:

$$E_U = \frac{3}{2} RT \quad (1.30)$$

bunda, R - universal gaz doimiysi, T - absolyut haroran, E - faqat haroratga bog'liq (*bosim, hajm va gazlarning tabiatiga bog'liq emas*). Issiqlik sig'imi:

$$C_V = \left(\frac{dE_U}{dT} \right) = \frac{3}{2} \cdot R = \text{const} \quad (1.31)$$

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'implari. Elektronning hayajonlanishiga sarflanadigan issiqlikni tashkil etuvchi issiqlik sig'imi. (1.31) 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*, ilgarilama harakat bir-biriga tik bo'lgan 3 ta koordinata o'qlari bo'yicha ajralishi mumkin. Demak, ilgarilama harakat 3 ta erkinlik darajasiga ega. Bir atomli molekulalar faqat ilgarilama 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.

(1.30) tenglama va energiya erkinlik - darajalari bo'yicha tekis taqsimlanish printsipligiga asosan, bir mol gazda bitta erkinlik darajasiga $\frac{3}{2}R$ issiqlik sig'imi to'g'ri keladi. Shunday qilib, bir chiziqli bo'ylab joylashmagan ko'p atomli molekulalar uchun molyar issiqlik sig'imi:

$$C_V = 6 \cdot \frac{1}{2}R + C_T = 3R + C_m \text{ ga teng.}$$

bu yerda: C_T - issiqlik sig'imining molekuladagi atomlarning tebranma harakati bilan bog'langan ulushi. To'g'ri chiziqli bo'ylab joylashgan molekulalar uchun: $C_V = \frac{5}{2}R + C_m$ ga tengdir.

Molekuladagi atomlarning tebranma harakatiga mansub energiya erkinlik darajalari bo'yicha teng taqsimlanish printsipligiga emas, balki kvant mexanika qonuniga bo'ysunadi. C_T ning qiymatini kvant mexanika asosida **Eynshteyn** hisoblab topgan:

$$C_T = \frac{3}{R} \sum_1^m \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \cdot e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \quad (1.32)$$

$\theta = \frac{h\nu}{k}$ - xarakteristik harorat; ν - ayni tebranma erkinlik darajasiga mansub

tebranish chastotasi; h - Plank doimiysi; k - Boltsman doimiysi - $k = \frac{R}{N_A}$,

N_A - Avagadro soni; m -tebranma erkin harakatlar soni; n - molekuladagi atomlar soni. Bir chiziqli bo'ylab joylashmagan molekulalar uchun:

$$m=3n-6.$$

Bir chiziqli 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.

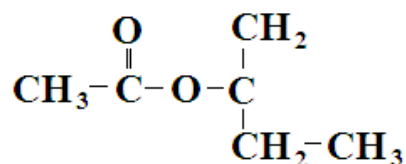
Yuqorida bayon etilganlarga asoslanib, issiqlik sig'imini hisoblab chiqarish mumkin.

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 $T \rightarrow 0$, $C_v \rightarrow 0$ dir.

Eynshteynning qattiq moddalarga taalluqli tenglamasidan buni yaxshi tushunish mumkin. Bu tenglama bo'yicha haqiqatan ham harorat oshishi bilan $\frac{\theta}{T} \rightarrow 0$ yaqinlashadi va demak, $C_T \rightarrow 0$ yaqinlashadi. Yuqorida keltirilgan $C_V = 3R + C_T$ tenglamaga muvofiq $3R - U$, ya'ni 6 kkal/grad molga yaqinlashadi. Aksincha, harorat pasaygan sari $\frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$ va $C_v \rightarrow 0$ bo'ladi.

Eynshteyn yaratgan qattiq moddalarning issiqlik sig'imi nazariyasi keyinchalik Debay tomonidan rivojlantirildi.

Mashq. Harorat 20 °C bo'lgandagi Izo-butilatsetatning issiqlik sig'imini hisoblang



Yechish: Izo-butilatsetatni strukturaviy formulasi va uni tarkibiga kiruvchi faol guruhlar asosida quyidagiga ega bo'lamiz:

$$c_p = 3(c_p)_{-CH_2} + (c_p)_{-COO-} + (c_p)_{-CH_3} + (c_p)_{-CH} = 3 \cdot 41,32 + 60,75 + 26,44 + 22,68 = 233,83 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

Tajribada aniqlangan $c_p = 222,88 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ga teng. Demak, xatolik 5% ga teng. Issiqlik effektini hisoblashda modda tarkibiga kiruvchi faol guruhlarining (yoki atomlarning) c_p larini ma'lumotnomadan olinadi.

1.4. Jarayonlar entropiyasi va termodinamik funksiyalar qiymati. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

Termodinamikaning birinchi qonuniga muvofiq turli *jarayonlarda energiyani bir turi boshqa turga aylanishi energiyani 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'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 mumkin-u, 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’mgols funksiyasi, Gibbs funksiyasi, kimyoviy potensial qiymatlarini 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 boshq.).

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 yoʻnalishda ham borishi mumkin. Bunday jarayonlar koʻp. Masalan, issiqlikni sovuq jismdan issiq jismga oʻtkazib (*masalan, muzlatgichlarda*) issiqlikni ishga aylantirish mumkin. Bu xildagi jarayonlar energetika sanoatida keng qoʻllaniladi. Lekin bu xildagi jarayonlar «oʻz-oʻzicha» bormaydi, ularning borishi uchun sistemaga tashqaridan qoʻshimcha energiya berish, yaʼni energiya sarflash kerak boʻladi. *Ular oʻz-oʻzicha bormaydigan yoki manfiy jarayonlar deyiladi.*

Oʻz-oʻzicha bormaydigan jarayonlarning sodir boʻlishi uchun ular oʻz-oʻzicha boradigan jarayonlar bilan birgalikda olib borilishi kerak. *Masalan,* oʻz-oʻzicha bormaydigan issiqlikning ishga aylanish jarayoni oʻz-oʻzicha sodir boʻladigan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga oʻtish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi. Shunday qilib, oʻz-oʻzicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun *kompensatsiya zarur*, yaʼni ular oʻz-oʻzicha boradigan jarayonlar bilan birlashtirilishi, tashqaridan energiya sarf qilinishi kerak.

Oʻz-oʻzidan sodir boʻladigan jarayonlarda muvozanat yuzaga keladi. Sistemaning muvozanat holati deganda, vaqt oʻtishi bilan oʻzgarmaydigan holati tushuniladi.

Karno sikli

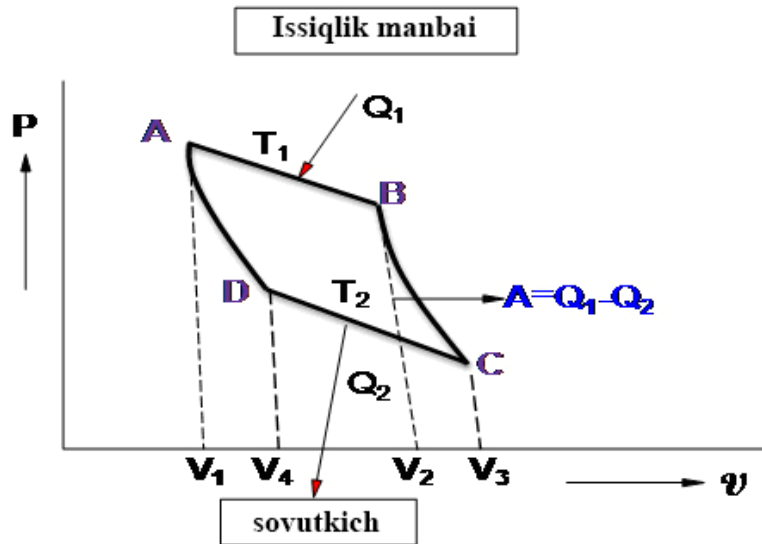
Termodinamikaning II qonunini birinchi boʻlib 1824-yilda **S.Karno** taʼriflagan va Karno sikli nomi bilan mashhur. Shunga koʻra, bu sikl amaliy hamda tarixiy ahamiyatga egadir. Karno siklida, oʻz-oʻzicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni oʻz-oʻzicha boruvchi jarayon bilan qoʻshib birgalikda olib borish kerakligi yaqqol koʻrsatilgan. Shu bilan birga texnikada amaliy ahamiyatga ega boʻlgan foydali ish koeffitsiyenti (**η**) ning nimalarga bogʻliqligi va uni oshirish usullari koʻrsatilgan.

Karno sikli **T_1** - issiqlik manbayi va **T_2** - haroratli sovitkich rezervuaridan iborat. Ular juda katta hajmda boʻlib, isitkichdan issiqlik olinganda va sovitkichga issiqlik berilganda, ularning harorati deyarli oʻzgarmaydi. 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 1.5-rasmda tasvirlangan.

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

- gazning izotermik kengayishi - AB izotermasi;
- gazning adiabatik kengayib, sovishi - BC adiabatasi;
- gazning izotermik siqilishi - CD izotermasi;
- gazning adiabatik siqilib, isishi - DA adiabatasi.



1.5-rasm. Karno sikli

a) 1mol 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:

$$A_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.33)$$

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

b) birinchi jarayon natijasida B nuqtaga kelgan gazni issiqlik manbayidan ajratib, adiabatik ravishda (ya'ni $Q=0$) V_3 gacha kengaytiramiz. Bu kengayishda sistema issiqlik manbayidan ajratilganligi sababli, o'zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi:

$$A_2 = -dU = C_v(T_1 - T_2) \quad (1.34)$$

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

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

$$-A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.35)$$

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

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

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_v(T_1 - T_2); \quad -A_4 = \Delta U, \text{ yani} \\ A_4 &= C_v(T_2 - T_1) = -C_v(T_1 - T_2) \end{aligned} \quad (1.36)$$

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

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.37)$$

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

BC jarayon uchun: $T_1 V_2^{k-1} = T_2 V_3^{k-1}$

DA jarayon uchun: $T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1}$ 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:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ bo'ladi.} \quad (1.38)$$

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

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \text{ bo'ladi.} \quad (1.39)$$

Bunda: T_1 - isitkich harorati

T_2 - sovutkich harorati

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

(1.39) formula 1850-yilda R.Klauzius taklif etgan ta'rifga mos keladi: **“Issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o‘z-o‘zicha o‘tmaydi”.**

5.Ostvald bu qonunni quyidagicha ta'rifladi: “Ikkinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas”, ya'ni isitkichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantiradigan (*ya'ni sovutkichga 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 (1.39) tenglama bilan chegaralangan bo'lib, η doimo birdan kichik bo'ladi va qaytar ravishda ishlovchi har qanday mashinaning foydali ish koeffitsiyenti (1.39) tenglamadan ko'p bo'lishi mumkin emas (**Karno qonuni**).

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

$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 100\text{K}$ bo'lsa	$\eta = 0,75$
$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 200\text{K}$ bo'lsa	$\eta = 0,50$
$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 300\text{K}$ bo'lsa	$\eta = 0,25$

Haroratlar farqi qancha kam bo'lsa, issiqlikning shuncha kam qismi ishga aylanadi. Ishga aylanmayotgan qismi esa ortib boradi. Ana shu ishga aylanmayotgan energiya'ni 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 issiqlikka 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 (S) deyiladi.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{va}$$

Cheksiz kichik o'zgarishlar uchun

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.40)$$

Yuqorida keltirilgan (1.38) 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

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}; \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1.41)$$

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 (1.41) tenglamadan ko'rinib turibdi. Shunday qilib, Q/T yo'lga bo'g'liq emas, ya'ni to'liq funksiyalardir.

Agar **Karno sikli** bir qancha kichik sikllardan tashkil topgan deb faraz qilinsa, bunda birinchi siklning sovitkichi ikkinchi siklning issiqlik manbayi bo'lib, bu manba olgan issiqlikning hammasini ikkinchi siklga bersa, ikkinchi siklning sovitkichi uchinchi siklning issiqlik manbayi bo'ladi va hokazo, u holda (1.41) tenglamani quyidagi shaklda yozish mumkin bo'ladi:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{\delta Q_3}{T_3} + \dots = 0 \quad (1.42)$$

yoki

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.43)$$

Matematika nazariyasiga muvofiq, agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa, ya'ni $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$, shunday bir funksiya borki, uning to'la differensial integral ostidagi ifodaga teng bo'ladi. Bu funksiya **S** bilan belgilanadi. Bu funktsiyani **Klauzius entropiya** deb atagan. **Entropiya** – grekcha “o'zgarish” degan ma'noni bildiradi. Entropiya jismda qancha *foydasiz energiya* borligini ko'rsatadi.

S ning to'la differensial

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ bo'ladi.}$$

Entropiya qiymati **J/kmol.grad** $\left(\frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right)$ 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 xolatiga bog'liq, jarayonning yo'liga bog'liq emas. Shunga ko'ra, sistema 1-holatdan 2-holatga o'tsa, entropiyaning o'zgarishi

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \quad (1.44)$$

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.

Termodinamikaning II qonunini asosiy tenglamasi

Yuqorida bayon etilganidek, entropiyaning qiymati isitkichdan olingan (*yoki sovitkichga berilgan*) issiqlik miqdoriga va bu jarayon qaysi haroratda borganligiga bog'liq, ya'ni $S=\phi(Q, T)$. Bu bog'lanish turli jarayonlar uchun turli ko'rinishda ifodalanadi. **Karno** sikliga ko'ra *qaytar jarayonlarda* bu bog'lanish

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.45)$$

yoki

$$\delta Q = TdS \quad (1.46)$$

shaklida ifodalanadi.

(1.39) 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,

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

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{T} \right)_{\text{qaytar}} \geq \left(\frac{Q_1 - Q_2}{T} \right)_{\text{qaytmas}} \quad (1.47)$$

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

Demak (1.45) va (1.46) tenglamalardan har qanday **noqaytar jarayon uchun** ushbu formula kelib chiqadi,

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (1.48)$$

yoki entropiyaning matematik ifodasini umumiy ko'rinishi

$$TdS \geq dQ \quad (1.49)$$

bo'ladi. (1.45) va (1.48) tenglamalarni birlashtirib quyidagicha yozish mumkin:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (1.50)$$

(1.50) dan $TdS \geq \delta Q$ bo'lsa, bunda tenglik ishorasi qaytar va tengsizlik ishorasi qaytmas, o'z-o'zicha boradigan jarayonlarga mansub. Bu (1.49) (1.50)

tenglamalar ikkinchi qonunning asosiy tenglamasi bo'lib, uning matematik ifodasidir. By (1.49) tenglamaning qiymati termodinamikaning I qonunining asosiy tenglamalari (1.43 va 1.41) ga qo'yilsa, I va II qonunlarning umumlashgan tenglamasi kelib chiqadi:

$$\boxed{TdS \geq dU + PdV} \quad (1.51)$$

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. (1.51) tenglamadan:

$$\delta A \leq TdS - dU \quad (1.52)$$

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 FIK ni oshirish uchun, mumkin qadar qaytar tarzda ishlatishga intilish kerak. A qaytmas ishlovchi mashinaning bajargan ishi bo'lsa:

$$\alpha = \frac{A}{A_{max}} \leq 1 \quad (1.53)$$

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

1-misol. Normal sharoitda 1 litr H_2 va 4 litr O_2 o'zaro aralashtirilgan va aralashma hajmi 5 litr ga teng. Sistemani ΔS ni hisoblang.

Yechish: Gazlar qaytmas ravishda aralashadi, ya'ni ma'lum miqdorda ish bajarmaydi. Shunga ko'ra gaz har birini 5 litr gacha kengayishigacha hech qanday issiqlikni yutmaydi, lekin gazlarni holati o'zgaradi va demak ularni entropiyasi o'zgaradi. Bunda

$$\text{vodorod uchun } n = \frac{1}{22,4}, \quad v_1 = 1l, \quad v_2 = 5l, \quad T = 25^\circ C,$$

$$\Delta S_{H_2} = \frac{1}{22,4} \cdot 1,987 \cdot 2,3 \lg \frac{5}{1} = 0,143$$

kislorod uchun $n = \frac{1}{22,4}$, $v_1 = 4l$, $v_2 = 5l$, $T = 273^\circ K$,

$$\Delta S_{O_2} = \frac{1}{22,4} \cdot 1,987 \cdot 2,3 \lg \frac{5}{4} = 0,078$$

Demak berilgan sistemada entropiya'ni umumiy o'zgarishi teng bo'ladi

$$\Delta S = \Delta S_{H_2} + \Delta S_{O_2} = 0,143 + 0,078 = 0,22 J / mol$$

2-misol. Harorat o'zgarmas $373^\circ K$ va bosim 1 atm.ga teng bo'lganida 1gr. Suvni bug' fazaga o'tishi jarayonini ΔU , ΔH , ΔF , ΔG , Δv , va ΔS larini hisoblang. Bunda umumiy bug'lanish issiqligi $\Delta H = 539$ kal/g ga teng.

Yechish: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{539}{373} = 1,45 \text{ kal} / g$

$\Delta v = v_2 - v_1$ ga teng. Bu yerda suyuq holdagi suv hajmi bug'nikiga nisbatan kichik bo'lgani sababli uni e'tiborga olmasa bo'ladi deb hisoblaymiz. U holda

$$\Delta v = v_2 = \frac{nRT}{P} = \frac{1}{18} \cdot \frac{0,082 \cdot 373}{1} = 1,7 l / g,$$

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta v = 539 - \frac{1 \cdot 1,7}{0,041} = 539 - 41,5 = 497,5 \text{ kal} / g,$$

bunda 0,041 soni 1 kaloriyaga to'g'ri keluvchi son, 1 atm,

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = 497,5 - 539 = -41,5 \text{ kal/g},$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 539 - 539 = 0$$

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 atrofda *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.

(1.49) va (1.50) tenglamalar izolirlangan sistemaga nisbatan qo'llanilsa va bu sistemada **Q=const** ekanligi ko'zda tutilsa, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$dS \geq 0; \quad S_2 - S_1 \geq 0 \quad (1.54)$$

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

$$dS = 0 \quad \text{yoki} \quad \Delta S = 0 \quad (1.55)$$

Demak, izolirlangan sistemada qaytar jarayon borganda entropiya o'zgarmaydi. Qaytmas jarayonlarda (1.54) tenglamaga muvofiq:

$$dS > 0 \quad \text{yoki} \quad \Delta S > 0 \quad \text{bo'ladi} \quad (1.56)$$

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 jarayonlarga 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:

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

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:

$$\Delta S > 0; \quad (S_2 - S_1) > 0 \quad (1.57)$$

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:

$$dS = 0; \quad d^2S < 0 \quad (1.58)$$

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:



Oddiy moddalarning entropiyasi nolga teng emas. Kimyoviy reaksiyalarda ΔS ning o'zgarishi standart sharoitda ($T=298K$, $P=101,3 \text{ kPa}$) hosil bo'lgan mahsulotlarning entropiyalari yig'indisidan dastlabki moddalar entropiyalarining ayirmasiga teng bo'ladi. Masalan, $aA + bB = cC + dD$ kimyoviy reaksiya uchun ΔS°

$$\Delta S^\circ = (dS_D^\circ + cS_C^\circ)_{mahs.} - (aS_A^\circ + bS_B^\circ)_{dast.modda} \text{ ga tengdir.} \quad (1.59)$$

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

Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

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 mezonini hisoblanadi.

Tabiatdagi barcha real jarayonlar qaytmas jarayonlar ekanligi yuqorida qayd qilindi. Qaytmas jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi (1.48) va (1.49) 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

$A_{\text{qaytar}} > A_{\text{qaytmas}}$ bo‘ladi va

$\Delta Q_{\text{qaytar}} > \Delta Q_{\text{qaytmas}}$ bo‘lganligidan $dS \geq \frac{dQ}{T}$ bo‘ladi.

Turli jarayonlarda entropiyaning o‘zgarishini hisoblashda (1.45) va (1.46) dan foydalaniladi:

$$\delta Q = TdS \quad (1.60)$$

bu tenglamani ikki holat uchun integrallash kerak va unda:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (1.61)$$

Bu yerda, S_1 , S_2 - entropiyaning dastlabki va so‘nggi holatdagi qiymati. **Izotermik jarayon** ($T = \text{const}$). 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 (1.60) tenglamadagi T ni integralning tashqarisiga chiqarib, jarayonning yo‘nalishi ma’lum bo‘lganligidan (izotermik jarayon) $\delta Q \rightarrow dQ$ ni olamiz: $Q - t$ o‘la funksiya xossasiga ega, dQ - ni integrallash mumkin:

$$dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \delta Q = \frac{Q_T}{T}; \quad S = \frac{Q_T}{T} \quad (1.62)$$

Q_T - jarayonning issiqlik effekti (*yashirin o‘tish issiqligi*). Agar jarayon turg‘un bosimda borsa:

$$Q_T = \Delta H$$

demak:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (1.63)$$

T - o‘tish harorati.

Modda yuqori haroratli holatda bo'lsa, uning entropiyasi katta bo'ladi. Masalan, 1 mol suvning entropiyasi 1 mol muzning entropiyasidan $22,01 \cdot 10^6 \text{ J}$ ($5,256 \text{ kkal}$) 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:

(1.64)

$$\delta Q = nC_p dT$$

Q ning bu qiymati (1.60) tenglamaga qo'yilsa:

$$dS = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

Agar $T_1=298\text{K}$ ga teng bo'lsa, ya'ni standart sharoitda ΔS^0_{298}

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + n \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} \text{ bo'ladi} \quad (1.65)$$

Demak dS va dS^0 ni aniqlash uchun C_p ning haroratga bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak. Lekin katta aniqlik talab qilinmaganda yoki haroratlarning kichik oralig'ida $C_p=\text{const}$ deb qabul qilish mumkin: U holda:

$$\Delta S_T = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ bo'ladi.} \quad (1.66)$$

Shuningdek, agar jarayon *izoxorik* bo'lsa:

$$\Delta S_T = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.67)$$

(1.66) va (1.67) 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 holatlarining o'zgarishini kuzataylik. Termodinamikaning I va II qonunning muvozanat jarayonlari uchun umumlashgan tenglamasi (1.51) dan

$$TdS = dU + pdV \quad \text{yoki} \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

lardan foydalanamiz: $dU = nC_V dT \int p = \frac{nRT}{V}$ qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa, ideal gazlar uchun quyidagicha bo'ladi:

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

bu yerda: $C_V = \text{const}$, ya'ni C_V haroratga qarab o'zgarmaydi deb faraz qilib, tenglama integrallansa

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.68)$$

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

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ bo'ladi} \quad (1.69)$$

demak, gaz kengayganda uning entropiyasi ortar ekan.

Ikki holat tenglamalari $P_1 V_1 = RT_1$ va $P_2 V_2 = RT_2$ dan, ideal gazlar uchun $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}$ bo'lganligidan, V_2/V ning qiymati (1.68) tenglamaga qo'yilsa:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2} = \\ &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_2}{P_1} = n(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} \\ \Delta S &= nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned}$$

Agar $T_2 = T_1$ bo'lsa,

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.70)$$

Demak, gazning bosimi ortishi bilan uning entropiyasi kamayar ekan.

Gazning turli hajm va bosimdagi entropiyasini quyidagicha hisoblash mumkin:

ideal gazlar qonuniga muvofiq $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$ va T_2/T_1 ning bu qiymati (1.68) tenglamaga qo'yilsa:

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_V \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_V \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + n(C_V + R) \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_P \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}\quad (1.70a)$$

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. (1.70a) 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:

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad \text{bo'ladi.}$$

Entropiyaning umumiy o'zgarishi:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (1.70b)$$

Agar N_1, N_2 gazlarning mol nisbatlari bo'lsa va

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{va} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

bu qiymatlar (1.70) tenglamaga qo'yilsa:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2)$$

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

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad (1.71)$$

Bu jarayonda *sistema entropiyasining ortishi* yuqoridagi tenglamalardan ko‘rinib turibdi.

Gibbs va Gel’mgols energiyalari (izotermik potentsiallar)

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 **Gel’mgols energiyalari (funksiyasi)** bajaradi. Bu ikkala funksiya 1960- yilgacha izotermik potentsiallar deb, ya’ni Gel’mgols energiyasi - *izoxorik potentsial* yoki erkin energiya, Gibbs energiyasi - *izobarik potentsial* yoki termodinamik potentsial deb yuritilardi. Hozir ham «izotermik potentsial» atamasi ishlatilib turiladi. Gel’mgols va Gibbs energiyalari holat funksiyasi, ya’ni to‘liq funksiya bo‘lganligidan Gel’mgols yoki Gibbs funksiyasi deb ham ataladi.

Ko‘p jarayonlar *izotermik-izoxorik ravishda* – turg‘un harorat va turg‘un hajmda ($T=\text{Const}$, $V=\text{Const}$) yoki *izotermik-izobarik ravishda* turg‘un harorat va turg‘un bosimda ($T=\text{Const}$, $P=\text{Const}$) boradi. Shunga ko‘ra, izotermik-izoxorik jarayonlarda Gel’mgols funksiyasi, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs funksiyasi qo‘llaniladi. Gel’mgols 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 Gel’mgols energiyasi qiymati, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi qiymatining o‘zgarishi ifodalaydi.

Gel’mgols funksiyasi. Izotermik-izoxorik jarayonlarga I va II qonunlarning asosiy tenglamasini tatbiq etamiz:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

yoki

$$\delta A \leq TdS - dU$$

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

$$F = U - TS \text{ deb qabul qilinsa:} \quad (1.72)$$

$$A \leq F_1 - F_2 = \Delta F \quad (1.73)$$

F - Gel'mgols funksiyasi (yoki izoxorik-izotermik potentsial).

Shunday qilib, izotermik-izoxorik jarayonda bajarilgan ish Gel'mgols funksiyasining kamayishiga teng yoki undan kichik bo'ladi.

Agar jarayon qaytar bo'lsa, maksimal ish - $A_{\max}$ bajariladi va u Gel'mgols funksiyasining kamayishiga teng bo'ladi:

$$A_{\max} = -\Delta F \quad (1.74)$$

Qaytar bo'lmagan jarayonlarda esa, bajarilgan ish Gel'mgols funksiyasining kamayishidan kam bo'ladi:

$$A \leq -\Delta F \quad (1.75)$$

(1.70) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = F + TS$$

Sistemaning *ichki energiyasini* ikki energiya yig'indisidan – Gel'mgols funksiyasi F va bog'langan energiya TS dan iborat deb qarash mumkin. (1.72, 1.73) 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:

$$\delta A = PdV$$

$$\text{Bu vaqtda: } TdS \geq dU + PdV \quad (1.76)$$

Bundan: $dU \leq TdS - PdV$

Ikkinchi tomondan $F=U-TS$ bo'lib, bu tenglama differentsiallansa:

$$dF \leq dU - SdT - TdS \text{ kelib chiqadi.}$$

Bu tenglamaga (1.76) tenglamadan dU ning qiymati olib qo'yilsa:

$$dF \leq -SdT - PdV \quad (1.77)$$

va qaytar jarayon uchun:

$$dF = -SdT - PdV \text{ hosil bo'ladi.} \quad (1.78)$$

Turg'un haroratda ($T=\text{Const}$) sistema V_1 gacha kengaysa va $T=\text{Const}$ bo'lganlikdan $dT=0$ bo'ladi va 1.78 tenglama $dF = -pdV$ bo'ladi.

Agar $dF = -PdV = -\frac{RT}{V}dV$ integrallansa:

$$\Delta F = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ ga teng} \quad (1.79)$$

Demak, 1.78 dan $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$; $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ va izotermik-izoxorik

sharoitda ($T=\text{Const}$, $V=\text{Const}$) $dT=0$, $dV=0$ bo'lganligidan:

$$dF = 0$$

Izoxorik va qaytmas jarayonlar uchun:

$$dF < -SdT - pdV$$

Izotermik-izoxorik sharoitda:

$$dF < 0 \quad (1.80)$$

Umuman, qaytar va qaytmas jarayon uchun:

$$dF \leq 0 \quad (1.81)$$

Bundan ma'lumki, turg'un harorat va turg'un hajmda qaytar jarayon borganda *Gel'mgols* funksiyasining qiymati o'zgarmaydi - qaytmas, o'z-o'zicha boradigan jarayon sodir bo'lganda *Gel'mgols* funksiyasining qiymati kamayadi, ya'ni bu sharoitda jarayon *Gel'mgols* funksiyasi kamayadigan yo'nalishda boradi. *Gel'mgols* funksiyasining qiymati minimumga yetganda, muvozanat qaror topadi. Demak, muvozanat shartining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$dF = 0, \quad d^2F \leq 0 \quad (1.82)$$

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:

$$\delta A = \delta A' + PdV \text{ ga teng,}$$

bunda, A - *foydali ish*. Ishning bu qiymati (III. 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

$$A' \leq (U_1 - TS + PV_1) - (U_2 - TS_2 + PV_2)$$

Agar: $G = U - TS + PV$ deb belgilasak, G - *Gibbs energiyasi* bo'ladi.

Yuqoridagi tenglamadan:

$$A' \leq -\Delta G$$

izotermik-izobarik sharoitda boradigan qaytar jarayon uchun:

$$A_{\max} = -\Delta G \text{ kelib chiqadi.} \quad (1.83)$$

Bunda maksimal foydali ish Gibbs funksiyasining kamayishiga teng. Gibbs funksiyasi ta'rifiga muvofiq:

$$G = UPV - TS = H - TS = F + PV$$

Demak, (1.81) tenglamadan:

$$H = G + TS \quad (1.84)$$

kelib chiqadi. Bu tenglamadan G -izotermik-izobarik jarayonlarda sistema energiyasi zaxirasining ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi. Agar (1.84) tenglama differensiallansa:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

Agar (1.51) tenglamaga muvofiq, $dU \leq TdS - PdV$ ekanligi e'tiborga olinsa va dU ning qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$dG \leq -SdT + VdP \quad (1.85)$$

Qaytar jarayon uchun:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.86)$$

Qaytmas jarayon uchun:

$$dG \leq -SdT + VdP \quad (1.87)$$

Izotermik jarayonda – harorat turgʻun boʻlganda ($T=\text{Const}$) $dT=0$ boʻladi va $-SdT=0$ hamda bu tenglama $dG=VdP$ koʻrinishni oladi. Ideal gazlar uchun.

$$VP = nRT; V = \frac{nRT}{P}$$

Demak,

$$dG = VdP = \frac{nRTdP}{P},$$

$$\Delta G = \frac{nRTdP}{P} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (1.88)$$

Agar jarayon izotermik-izobarik ravishda borsa $dT=0$, $dP=0$ boʻladi va (1.85) tenglama quyidagi koʻrinishda yoziladi:

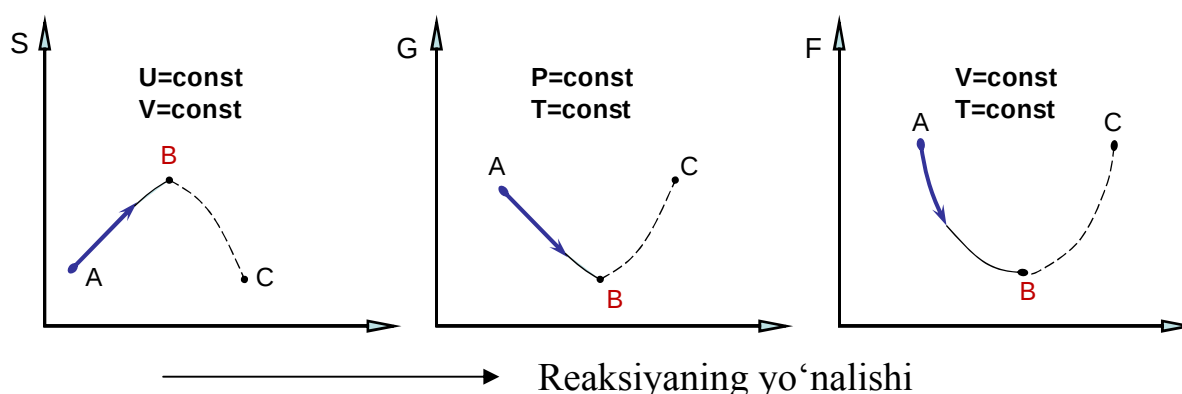
$$dG \leq 0 \quad (1.89)$$

Demak, oʻz-oʻzicha boradigan jarayonlarda Gibbs funksiyasining qiymati kamayadi, yaʼni jarayon Gibbs funksiyasining kamayishi tomon boradi. Gibbs funksiyasi minimum qiymatga ega boʻlganda, muvozanat qaror topadi.

Termodinamik muvozanatning sharti quyidagicha:

$$dG = 0; \quad d^2G \geq 0$$

S , F , G larning jarayonlarda oʻzgarishi 1.6-rasmda ifodalangan.



1.6-rasm. Entropiya (a), izobarik (b) va izoxorik potentsiallarning (v) turli jarayonlarda borishida oʻzgarishi. AB oʻz-oʻzicha boruvchi va BC oʻz-oʻzicha bormaydigan qaytmas jarayonlar, B - muvozanat holati

Termodinamik funksiyalarning qiymati

Ma'lumki, $dU=C_vdT$, ya'ni ichki energiyaning qiymati haroratga bog'liq, shunga ko'ra, 1mol ideal gazning ichki energiyasi:

$$U_T = U_0 + \int_0^T C_v dT \quad (1.90)$$

Bir mol ideal gazning entalpiyasi:

$$dH_T = C_p dT \quad \text{va} \quad H_T = H_0 + \int_0^T C_p dT \quad (1.91)$$

1mol ideal gazning Gel'mgols funksiyasi qiymati (1.83) tenglamani turg'un haroratda integrallash yo'li bilan topiladi: $dF = -SdT - PdV$

$T=\text{Const}$, $dT=0$ bo'lganda,

$$\begin{aligned} dF &= -pdV = -\frac{RT}{V} dV \quad \text{va} \\ F &= F_0 + RT \ln V = F_0 + RT \ln C \\ F &= F_0 + RT \ln N \end{aligned} \quad (1.92)$$

Bir mol ideal gazning Gibbs funksiyasi (1.87) tenglamani turg'un haroratda integrallash yo'li bilan topiladi:

$$dG = -SdT + VdP$$

va $T=\text{Const}$; $dT=0$ bo'lganligidan,

$$\begin{aligned} dG &= VdP = \frac{RT}{P} dP \\ \Delta G &= RT \ln \frac{P_2}{P_1} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$\text{Demak:} \quad G = G_0 + RT \ln P \quad (1.93)$$

(1.90, 1.93) tenglamalardagi U_0 , H_0 , F_0 , G_0 – integrallash doimiylari faqat haroratga bog'liq bo'lgan kattaliklardir. Ularning qiymati noma'lum bo'lganligidan U , H , F , G lar o'zgarishining mutlaq qiymati ham noma'lumdur.

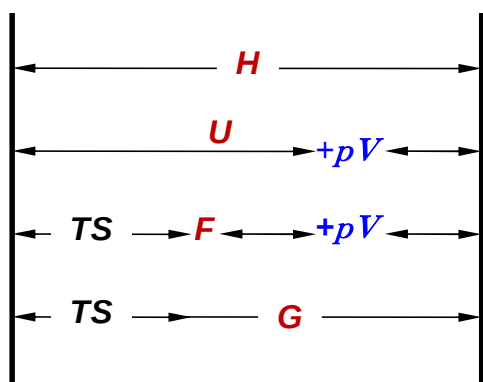
Ideal gazlarning termodinamik potentsiallarini aniqlashda sistema holati va **Mendeleyev-Klapeyron** tenglamalaridan foydalanildi. Xuddi shu tarzda mavjud

gazlar termodinamik potentsiallar qiymatini topish uchun, ularning holat tenglamasidan, *masalan*, **Van-der-Vaals** tenglamasidan foydalaniladi.

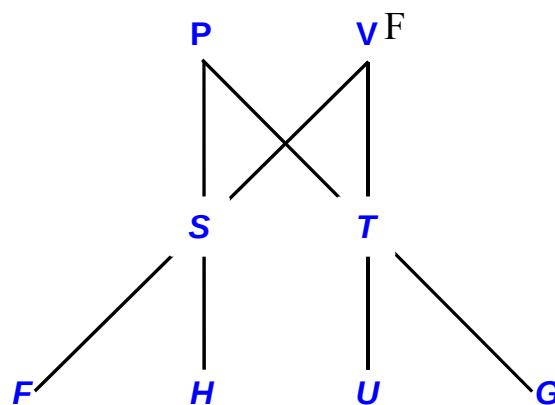
Xarakteristik funksiyalar

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 $U=\varphi(S,V)$, $H=\varphi(S,P)$; $F=\varphi(T,V)$; $G=\varphi(T,P)$ bilan tanishdik. Termodinamik funksiyalar o'rtasidagi bog'lanish 1.7-rasmda berilgan.

Xarakteristik funksiyalar deb – o'zini va uning hosila tenglamalari orqali sistemaning termodinamik holat xossalarini ifodalash mumkin bo'lgan kattaliklarga aytiladi. Xarakteristik funksiyalar tarkibiga $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F, \Delta G$ lar kiradi. Quyida biz mana shu funksiyalarni xususiyatlari bilan tanishib chiqamiz.



1.7-rasm. Termodinamik funksiyalarning o'zaro bog'liqligi



1.8-rasm. Termodinamik funksiyalarning tabiiy o'zgaruvchan parametrlar bilan bog'lanishi

Ichki energiya. Yuqoridagi (1.76) tenglamadan $dU=TdS-pdV$ ekanligi ma'lum, demak bunda $U=f(V,S)$. Ichki energiya to'liq funksiya bo'lganligi sababli uning differensial ko'rinishdagi qiymati

$$dU = \left(\frac{dU}{dS} \right)_V dS + \left(\frac{dU}{dV} \right)_S dV \quad \text{bo'ladi} \quad (1.94)$$

Bu tenglamani

$$TdS - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad \text{holda yozilsa, undan}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{va} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Demak, absolyut harorat ichki energiya'ni entropiya o'zgarishi bilan olinadigan qiymat o'lchami bo'lib hisoblanadi. Huddi shunga o'xshash bosimni sistema energiyasining kamayishi o'lchami deb qarash mumkin. $S = \text{const}$ 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

$$dH = TdS + VdP \quad \text{bo'ladi}$$

$$(1.95)$$

demak, bunda $H = f(P, S)$.

Bu funksiyani differensial qiymati teng bo'ladi:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (1.96)$$

(1.95) tenglamani (1.96) bilan solishtirsak

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad \text{va} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Qaytmas jarayonlar uchun $TdS \geq dQ$ ekanligidan $dU < TdS - pdV$ va $dH < TdS - VdP$ ma'lum bo'ladi. Agarda S va P lar o'zgaras 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 1.8-rasmda va (1.96) tenglamada berilgan. Bu bog'lanishlarning analitik ifodasi quyidagicha:

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dF &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned} \right\} \quad (1.97)$$

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 tanishaylik:

$$dG = -SdT + VdP$$

$P = \text{Const}$ bo'lganda, $dP = 0$ bo'ladi va yuqoridagi tenglamadan:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \Delta S \quad (1.98)$$

$T = \text{Const}$ bo'lganda, $dT = 0$ bo'ladi va (1.86) tenglamadan

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (1.99)$$

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 (1.94) tenglamaga muvofiq:

$$G = G_0 + RT \ln P \quad \text{va}$$

$$dG = RT d \ln P = RT \frac{dP}{P}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$$

ga teng $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$ ning bu qiymati (1.96) 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 aniq termodinamik xossasini ifodalash mumkin bo'ladi.*

Gibbs-Gel'mgols tenglamasi

Bizga izoxorik-izotermik ($T=\text{const}$, $V=\text{const}$) sharoitda borayotgan jarayon berilgan bo'lsin. Bu jarayonga tegishli bo'lgan $G=H-TS$ tenglamaga (1.95) tenglamadan S ning qiymati ($S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$) olib qo'yilsa,

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

kelib chiqadi. Ikki holat uchun bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (1.100)$$

$A_{\max} = -\Delta G$; $\Delta Q_P = \Delta H$ bo'lganligidan;

$$A_{\max} = Q_P + T\left(\frac{\partial A_{\max}}{\partial T}\right)_P \quad (1.101)$$

Agar F dan foydalanilsa:

$$A_{\max} = Q_V + T\left(\frac{\partial A_{\max}}{\partial T}\right)_V \quad (1.102)$$

Umuman, bu tenglama quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$A_{\max} = Q + T\left(\frac{\partial A_{\max}}{\partial T}\right) \quad (1.103)$$

Bu 1.100 - 1.103 tenglamalar **Gibbs-Gel'mgols 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.

Neft va gaz uglevodorodlarini termik krekinglash jarayonlarini borish ham Gibbs energiyasi (ΔG)ni o‘zgarishi bilan ifodalanadi. Bunda ΔG ni qiymati qanchalik kichik bo‘lsa, u holda uglevodorodlarni stabilligi shunchalik katta bo‘ladi hamda xohlagan haroratlarda boruvchi o‘zgarishlarni ΔG_T° teng bo‘ladi:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \quad (1.104)$$

Bu yerda, ΔH_{298}° va ΔS_{298}° - issiqlik effekti va entropiya’ni standart sharoitdagi qiymatlari (ma’lumotnomalar bo‘yicha hisoblab topiladigan).

Gibbs energiyasini muvozanat konstantasi bilan bog‘lanishi quyidagicha:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \text{ yoki } \Delta G^\circ = -19,124T \lg K_p \quad (1.105)$$

O‘z navbatida $K_p = \frac{k_1}{k_2}$ ga teng va bunda k_1 va k_2 – to‘g‘ri va teskari reaksiyalarni tezlik konstantasi. Agarda to‘g‘ri tomonga (o‘ngga) boruvchi reaksiya tezligi teskari tomonga (chapga) boradigan reaksiya tezligidan katta bo‘lsa (ya’ni $k_1 > k_2$) u holda $K_R > 1$ va $\lg K_p > 0$ bo‘ladi. Demak, bunday sharoitda ΔG° manfiy qiymatga tengdir. Shuning uchun ΔG ni absolyut miqdori qanchalik kichik bo‘lsa, to‘g‘ri tomonga boruvchi (mahsulot hosil bo‘lish tomoniga) reaksiyalarni ehtimolligi shuncha yuqori bo‘ladi.

Misol. Harorat 25 °C bo‘lganida benzolni alkillash reaksiyasini termodinamik borish ehtimolligini toping:



Ma’lumotnomalardan benzol, propelen va izopropilbenzol uchun ΔG° qiymatini aniqlaymiz

$$(\Delta G_{C_6H_6}^{\circ} = 146,47 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G_{C_3H_6}^{\circ} = 77,86 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G_{C_6H_5-C_3H_7}^{\circ} = 183,93183,93 \text{ kJ/mol})$$

va shularga nisbatan $\Delta G^{\circ} = 183,93 - 146,47 - 77,86 = -40,40 \text{ kJ/mol}$ bo'ladi. Demak, ushbu alkillash reaksiyasini xona haroratida ham (25 °C) olib borish mumkin (reaksiya tezligi juda kichik bo'lsa ham).

1.2.-jadval

Neft va gaz uglevodorodlarini termik qayta ishlash jarayonlarini issiqlik effektlari

Boradigan jarayon nomi	Jarayon xomashyosi	Issiqlik effekti, kJ/kg (kkal/kg)	
		1 kg xomashyo uchun	1 kg benzina nisbatan
Bosim ostida krekinglash	Gazoyl disstillyati	–	1250 – 1460 (298 – 349)
Visbreking	Og'ir qoldiqlar	117 – 234 (28 – 56)	–
Piroliz	Etan	4460 (1070)	–
Sekin boruvchi kokslash	Og'ir qoldiqlar	84 – 168 (20 – 40)	–
Piroliz	N-Butan	1250 (298)	–
Davriy ravishda kokslash	Krekinglash qoldiqlari	210 (50,3)	–

1.5. Klauzius-Klapeyron tenglamasi

Bu tenglama bug' bosimining harorat ta'sirida o'zgarishini va bir fazadan o'tishda harorat (*muzlash, qaynash, haydaliq, qattiq moddalarning bir holatdan ikkinchi holatga o'tish 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 potentsiali (1.83) va (1.102) tenglamalarga muvofiq quyidagicha bo'ladi:

$$d\mu^{(i)} = -S^{(i)}dT + V^{(i)}dP$$

$$d\mu^{(2)} = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dP$$

1 va 2 fazalarning tartib soni. Fazalar muvozanatda bo'lganda:

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$$

va demak:

$$[S^{(2)} - S^{(1)}]dT = [V^{(2)} - V^{(1)}]dP$$

va

$$\frac{dS}{dV} = \frac{dP}{dT} \quad (1.106)$$

fazoviy o'zgarishlar izotermik ravishda borganligidan (1.62) tenglamaga muvofiq:

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (1.107)$$

bo'ladi.

Bu yerda: ΔH -molyar bug'lanish issiqligi: T -bug'lanish harorati. (1.106) va (1.107) tenglamalardan:

$$dH = T \frac{dP}{dT} \Delta V \quad (1.108)$$

yoki

$$dH = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) \quad (1.109)$$

kelib chiqadi. Bu tenglama *Klauzius-Klapeyron tenglamasidir*.

V_2 yuqori va V_1 past haroratdagi holatga mansub solishtirma hajm. (1.109) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{\Delta H} \quad (1.110)$$

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 modda-larda 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_b) 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 sm³ bo'lsa, 18 g bug'ning hajmi 22,4 litrga teng. Shunga ko'ra, $V_b - V_c = V_b$ qabul qilib, (1.106) tenglamada

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} V_\delta \quad (1.111)$$

deb qabul qilish mumkin. V_δ -bug'ning hajmi. Agar bug' ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi deb faraz qilinsa, $V = \frac{RT}{P}$ bo'ladi. V ning bu qiymati 1.110 tenglamaga qo'yilsa:

$$\Delta H = RT^2 \frac{dP}{dT} \quad (1.112)$$

va bu tenglama integrallansa (H - harorat ta'sirida o'zgarmaydi deb faraz qilinsa):

$$\begin{aligned} \ln P &= B^1 - \frac{\Delta H}{RT} \\ \lg P &= B - \frac{\Delta H}{2,3RT} \end{aligned} \quad (1.113)$$

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 $\lg P$, abssissalar o'qiga $\frac{1}{T}$ qiymatlar qo'yilsa, to'g'ri chiziq hosil qilinadi. Bu chiziqda

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H}{2,3R} \text{ va bundan } \Delta H = 2,3R \operatorname{tg} \alpha \text{ ga} \quad (1.114)$$

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.

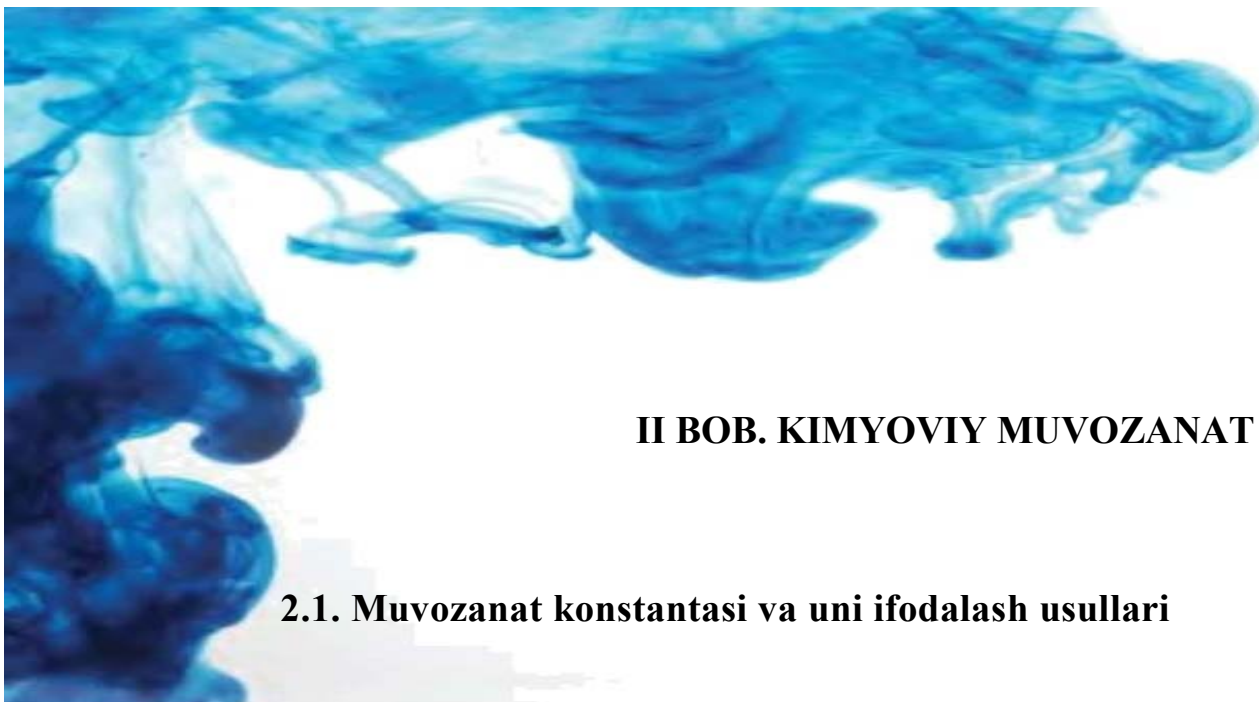
Mavzularni chuqur o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Termodinamika fani, uning maqsadi va vazifasi hamda asosiy tushunchalari
2. Termodinamik parametrlar.
3. Termodinamik sistemalar va ularning xillari.
4. Ichki energiya. Entalpiya.
5. Termodinamikaning I qonuni va uning matematik ifodasi.
6. Termokimyo. Issiqlik sig'imi. Chin va o'rtacha issiqlik sig'imi. Gaz va qattiq moddalarning issiqlik sig'imi.
7. Issiqlik effekti va uning turlari. Standart issiqlik effekti. Molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti. Erish issiqlik effekti.
8. Konsentrlash jarayonini parsial erish issiqligi.
9. Gess qonuni va uning qo'llanilishi.
10. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektini haroratga bog'liqligi. Kirxgoff qonuni.
11. Integral, differentsial erish issiqliklari.
12. Termodinamika 2-qonuni hal qilgan masalalar.
13. Qaytar va qaytmas jarayonlar. Jarayonlarning qaytar bo'lish shartlari.
14. Termodinamika 2-qonunining ta'riflari.
15. Karno siklini tushuntiring.
16. Izotermik jarayonlarda (*qaynash, kristallanish*) entropiyaning o'zgarishi nimaga teng?
17. Termodinamik birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan ifodasi.

18. Entropiya – izolirlangan sistemalarda jarayonlarni o‘z-o‘zidan borish – bormasligi, yo‘nalishini va muvozanatini belgilovchi mezon ekanligini izohlang.

19. Gibbs-Gel’mgols tenglamasi ahamiyatini tushuntiring.

20. Entropiya’ni izohlang. Entropiya ehtimollik bilan qanday bog‘liq?



II BOB. KIMYOVIY MUVOZANAT

2.1. Muvozanat konstantasi va uni ifodalash usullari

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.

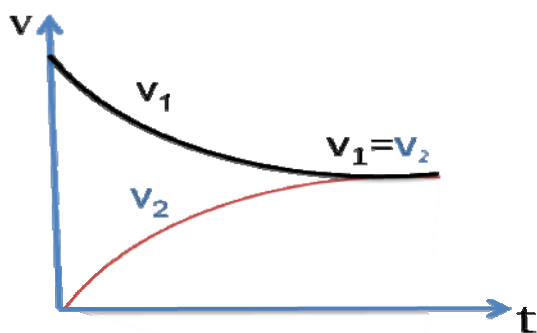
Muvozanat konstantasi

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 reaksiyaning 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* ($V_1=V_2$) – bu vaqtda muvozanat qaror topadi (2.1-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.



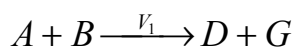
2.1-rasm. To'g'ri va teskari reaksiyalar tezligining vaqt birligi ichida o'zgarishi

v_1 – to'g'ri reaksiya tezligi

v_2 – teskari reaksiya tezligi

Kimyoviy muvozanat holati *muvozanat konstantasi kattaligi* bilan ifodalanadi.

Bizga quyidagi qaytar holatda boruvchi reaksiya berilgan bo'lsin:



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

$$\vec{v} = k_1 c_1 c_2, \quad \bar{v} = k_2 c_3 c_4 \quad \text{bilan ifodalanadi} \quad (2.1)$$

Konsentratsiya “**c**” dagi toq 1,2 ishora dastlabki, juft 3,4 ishora mahsulotlar uchun mansub, $\vec{V}_1, \bar{V}_2$ – to'g'ri va teskari yo'nalishda boradigan reaksiyalarning (*moddalarni 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. 2.1-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

$$\vec{V}_1 = \bar{V}_2 \quad \text{va} \quad k_1 C_1 C_2 \dots = k_2 C_3 C_4 \dots$$

va undan

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_3 C_4 \dots}{C_1 C_2 \dots} = K \quad \text{kelib chiqadi,} \quad (2.2)$$

yoki quyidagi reaksiya uchun $aA + bB \xrightleftharpoons[V_2]{V_1} cC + dD$

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

a, b, c, d – stexiometrik koeffitsiyentlar;

C_A, C_B, C_C, C_D – muvozanat konsentratsiyalari, bunda har 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:

$$K_c = \frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} \quad \text{ga teng} \quad (2.3)$$

Yoki:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad K_c - \text{muvozanat konstantasi.}$$

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 (2.3) tenglama parsial bosimlar orqali ifodalansa:

$$K_p = \frac{P_3 P_4}{P_1 P_2} \quad (2.4)$$

K_p – parsial bosimlar bilan ifodalangan muvozanat konstantasi.

P – muvozanat parsial bosimlari.

$aA + bB \leftrightarrow dD + gG$ reaksiyasi uchun:

$$K_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \quad (2.5)$$

a, b, d, g lar – stexiometrik koeffitsiyentlar. A, B, D, G - moddalari uchun muvozanat konstantasi ifodasini umumlashgan holda, termodinamika tenglamalaridan foydalanib keltirib chiqarish mumkin.

K_p – muvozanat konstantasi deb ataladi. (2.5) 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

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_G^g}{C_A^a \cdot C_B^b} \text{ ga teng.}$$

Demak, K_p va K_c o'rtasidagi bog'lanish:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (2.6)$$

Δn – mahsulotlarning stexiometrik koeffitsiyentlarining yig'indisidan dastlabki moddalarning stexiometrik koeffitsiyentlarining ayirmasidir, ya'ni:

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

(2.6) 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,

$$1v + 3v \quad 2v \text{ bundan}$$

$$K_p = K_c (RT)^{2-4} = K_c (RT)^{-2} \quad \text{yoki} \quad K_p = \frac{K_c}{(RT)^2} \text{ kelib chiqadi.}$$

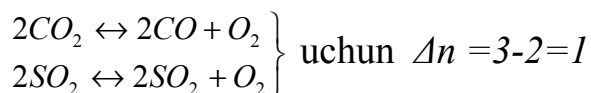
Agar $\Delta n < 0$ bo'lsa, masalan:



$$\Delta n = 1 - (3/2 + 1/2) = 1 - 2 = -1$$

$$\text{va } K_p = K_c (RT)^{-1} = \frac{K_c}{RT} \text{ bo'ladi.}$$

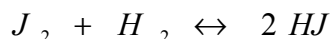
2) Agar $\Delta n > 0$ bo'lsa, masalan:



$$K_p = K_c (RT)^1 = K_c RT$$

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

$$K_p = K_c (RT)^0 \text{ bo'ladi, ya'ni } K_p = K_c$$

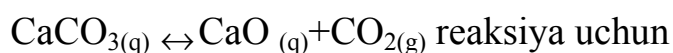
Misol uchun:

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

$$K_p = K_c$$

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 moddalarining parsial bosimlari kiradi:



$$K_p = P_{CO_2}$$

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

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (2.7)$$

$$\text{va doimo } \sum N_i = 1 \text{ bo'ladi} \quad (2.8)$$

Yuqoridagi reaksiya uchun:

$$K_N = \frac{N_D^d \cdot N_G^g}{N_A^a \cdot N_B^b}$$

(2.9)

K_p ning qiymati umuman bosimga bog'liq emas, lekin K_N ning qiymati umumiy bosimga bog'liqdir:

$$P_i = (n_i / \sum n_j) \cdot P \quad (2.10)$$

(2.5, 8) va (2.9) tenglamalardan:

$$K_p = K_N P^{\Delta n} \text{ bo'ladi,} \quad (2.11)$$

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 $K_c = K_N \left(\frac{P}{RT} \right)^{q+d-a-b}$

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:

$$K_a = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b}; \quad K_p = \frac{f_D^d f_G^g}{f_A^a f_B^b} \quad (2.12)$$

Geterogen sistemada kimyoviy reaksiyalar muvozanati

Yuqorida bayon etilgan sistemalar (*gazlar yoki suyuqliklar aralashmasi*) gomogen sistemalaridir. 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:

$$K_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \text{ ga tengdir.} \quad (2.13)$$

Geterogen sistemalarda kondensatlangan, ya'ni suyuq va qattiq moddalarning parsial bosimi (*yoki konsentratsiyasi*) muvozanat konstantasi ifodasiga kirmaydi.

Masalan, $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ reaksiyasi uchun $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ bo'ladi. (2.14)

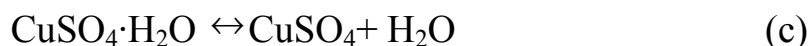
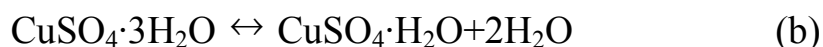
va $\text{NH}_4\text{Cl}_{(q)} \leftrightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)}$ reaksiyasi uchun $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}$ bo'ladi.

Kalsiy karbonatning termik dissotsiatsilanishi: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ uchun $K_p = P_{\text{CO}_2}$ 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 dissotsilanish 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 dissotsiatsilanishi bunga misol bo'ladi. Agar reaksiya mahsulotlari dastlabki

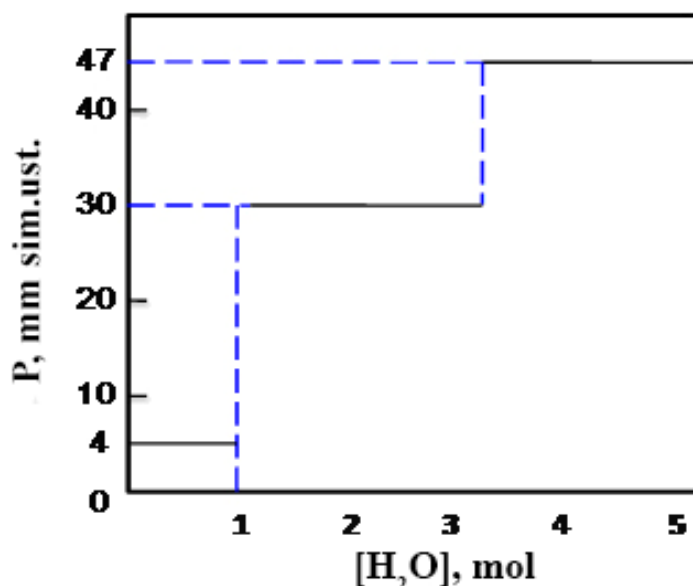
moddalar bilan suyuq yoki qattiq eritma hosil qilmasa, dissotsilanish bosimi faqat haroratga bogʻliq boʻlib, sistemadagi kondensatlangan moddalar miqdoriga bogʻliq boʻlmaydi. Lekin moddalarning struktura tuzilishiga, yaʼni **kristall shakli** (modifikatsiyasi) **ga, sirtining tabiatiga** ham bogʻliq boʻladi.

Suv isitilganda qaynash jarayonini koʻz oldimizga keltirsak, suv isitilgan sari uning bugʻlanishi kuchayadi va bugʻ bosimi oshadi. **373,16 K** (100°C) dan pastda suv-bugʻi muvozanatda boʻladi, suv toʻla bugʻlanmaydi. 373,16 K da suvning bugʻ bosimi atmosfera bosimiga tenglashadi va *suv qaynay boshlaydi* va shu harorat (*qaynash haroratida*) suv toʻliq bugʻga aylanadi. Xuddi shu hol CaCO_3 da ham sodir boʻladi.

Dissotsialanishning borishi uchun moddaning dissotsilanish bosimi qiymati atmosfera bosimidan kam boʻlmasligi shart. *Masalan*, CaCO_3 parchalanganda P_{CO_2} qiymati 880 °C dagina atmosfera bosimiga yetadi. Demak, 880 °C dan past haroratda CaCO_3 toʻliq parchalanmaydi. Agar qandaydir biror geterogen reaksiya maʼlum harorat va bosimda oʻz-oʻzicha borsa, bu jarayon dastlabki moddalardan bittasi toʻliq tugaguncha davom etadi. Shunga koʻra, jarayon bir qancha bosqichda borsa, u dissotsialanish bosqichlarini bosib oʻtadi. *Masalan*, mis (II)-sulfatning $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristallogidratlari mavjud. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ning suvsizlanishi birin-ketin oʻtadigan quyidagi bosqichlardan iborat:



Bu jarayon 50 °Cda olib boriladi (suv bugʻi uzluksiz ravishda reaksiya zonasidan uzoqlashtirib turiladi), bosim (P) - uch diskret qiymatda boradi (2.2-rasm).



2.2.-rasm. CuSO₄ kristallogidratini 50°C da dissotsialanish bosimini kristalizatsiya suvini miqdoriga bog‘liqligi

a, b, c, reaksiyalarning har biri ma'lum bosimda borishi rasmdan ko‘rinib turibdi. Masalan, (*a*) reaksiyasida tuzdagi kristallogidrat suvi 3mol ga tushguncha dissotsilanish o‘zgarmas (47 mm simob ustuniga teng) bosimda boradi va hokazo. Agarda kristallogidrat suv bug‘ sistemadan tortib olinsa u holda bosim sakrash (скачкообразно) 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)

$$\alpha = \frac{\text{dissotsialangan molekular soni}}{\text{molekulalarning (molyar) umumiy soni}} \quad \text{ga tengdir.}$$

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'lad, 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 $C_0\alpha \cdot C_0\alpha$ 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 va D moddalarning, $C_0(1-\alpha)$ A - moddaning muvozanat konsentratsiyasi, $V = \frac{1}{C}$ suyultirish deb ataladi, bir mol eruvchi modda tutgan eritmaning hajmi (m^3, l) ni ko'rsatadi:

$N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ reaksiyasi uchun

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \text{ bo'ladi} \quad (2.15)$$

Moddalarning muvozanat qaror topgandagi parsial bosimini topamiz. $t=0$ da $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ reaksiya boshida, $t = \infty$ $\frac{n_0 - n_0\alpha}{n_0(1-\alpha)}, 2n\alpha$ muvozanat qaror topganda bo'ladi.

N_2O_4 - dan to'la bir mol, dissotsialanishda ikki mol NO_2 hosil bo'ladi.

α - qismi dissotsialanganda α 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: $\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2}; \frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{n_i}{\sum n_i}$ va $P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \sum P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$

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 (2.15) tenglamaga qo'yilsa

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2 p^2}{(1+\alpha)^2} \cdot \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2)}$$

2 mol suvning dissotsialanishini ko'raylik

Bu reaksiya uchun $K_p = \frac{P_{H_2}^2 P_{O_2}}{P_{H_2O}^2}$. Parsial bosimlarni hisoblaymiz:

$$\sum n = (2 - 2\alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$$

$$P_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}P; \quad P_{H_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha}P; \quad P_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha}P$$

va
$$K_p = \frac{P_{H_2}^2 P_{O_2}}{P_{H_2O}^2} = \frac{\alpha^3 P}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}$$

Muvozanat konstantasi ifodalari tenglamalaridan ko'rinib turibdiki, suratda mahsulotlarning, mahrajda 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:



«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**

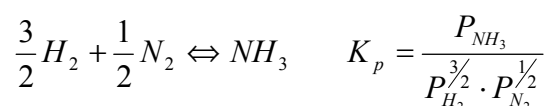
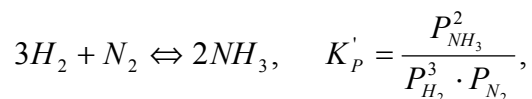
yoziladi. Masalan, yuqoridagi misolimizda «a» reaksiyada issiqlik ajraladi - *ekzotermik ravishda* boradi, aksincha «b» – reaksiyada issiqlik yutiladi, *endotermik ravishda* boradi. Yuqoridagi qoidaga ko‘ra, reaksiyani «a» shaklda yozish kerak. Bu holda H_2 , N_2 dastlabki moddalar va NH_3 mahsulot bo‘ladi. Jadvallarda K ning qiymatini belgilashda shu qoidaga e’tibor berilgan.

Muvozanat konstantasini 1mol mahsulotning hosil bo‘lishiga qarab hisoblash kerak, masalan:



$t=0$ 2mol 0 reaksiya boshida:

$t=\infty$ $2-2\alpha$ 2α muvozanat qaror topganda
 $2(1-\alpha)$



K_p' va K_p turli qiymatga ega bo‘lib, u $K_p = \sqrt{K_p'}$ ga teng.

2.2. Sistemaning muvozanat holatdagi tarkibini aniqlash.

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:



$t=0$ a b 0 mol

$t_{muv.}$ $(a-x)$ $(b-x)$ 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

$$K_c = \frac{x}{(a-x)(b-x)} \text{ ga teng bo'ladi.}$$

Bu tenglama « x » ga nisbatan yechiladi va $x, (a - x), (b - x)$ qiymatlari aniqlanadi.

2.3. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma, izoxora va izobara tenglamalari

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.

$$\Delta G = \sum \mu_i dn_i = (d\mu_D + g\mu_G) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (2.16)$$

Bu tenglamada μ ning qiymati o'rniga $\mu_0 + RT \ln P$ ni qo'y sak:

$$\Delta G = (d\mu_{0,D} + g\mu_{0,G} - a\mu_{0,A} - b\mu_{0,B}) + RT(d \ln P_D + g \ln P_G - a \ln P_A - b \ln P_B)$$

(2.16) tenglamadan:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \quad (2.17)$$

yoki

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p \right) \quad (2.18)$$

Xuddi shunday mulohazalar bilan **Gelmgolts** funksiyasining o'zgarishi:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_D^d C_G^g}{C_A^a C_B^b} - \ln K_c \right) \quad (2.19)$$

Demak, $A_{\max} = -\Delta F$ ba $A_{\max} = -\Delta G$ bo'lganligidan, maksimal ishning o'zgarishi:

$$A_{\max} = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \right) \quad (2.20)$$

(2.18, 19 va 20) tenglamalari **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 ΔF 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 o'z-o'zidan sodir

$\Delta F < 0$ bo'ladi.

$\Delta G > 0$ } demak, $A_{\max} < 0$ bo'lsa, reaksiya teskari yo'nalishda o'z-o'zidan sodir

$\Delta F > 0$ } bo'ladi.

$\Delta G = 0$ $A = 0$ muvozanat yuzaga keladi.

$\Delta F = 0$

Ya'ni, izoterma tenglamalarga muvofiq (2.18, 2.19) ΔF , ΔG - qiymatlarining o'zgarishi $\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \geq \ln K_p$ bo'lsa, $\Delta G > 0$, ya'ni reaksiya natijasida ΔG qiymati oshadi, demak, reaksiya bormaydi.

$\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} < K_p$ 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'um moddaning kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati uning **kimyoviy moyilligi** bilan o'lchanadi. **Bertlo** printsipiga 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 printsip 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 – bormas-ligining 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:

$$P_1 = P_2 = P_3 \dots P_i = 1 \text{ atm.},$$

$$C_1 = C_2 = C_3 \dots C_j = 1 \text{ kmol/m}^3 \text{ (mol/l)}.$$

Agar real sistema bo'lsa, har qaysi moddaning uchuvchanligini bir atmosferaga yoki termodinamik aktivligini birga teng deb olinadi:

$$f_1=f_2=f_3... f_i=1 \text{ atm.},$$

$$a_1=a_2=a_3 ... a_i=1 \text{ kmol/m}^3 \text{ (mol/l)}.$$

bu vaqtda izoterma tenglamasidagi parsial bosimlar nisbati birga teng bo'ladi. Natijada izoterma tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln K_p; & \Delta G^0 &= -RT \ln K_f; \\ \Delta F^0 &= -RT \ln K_c; & \Delta F^0 &= -RT \ln K_a; \end{aligned} \quad (2.21)$$

bu tenglamada «0» alomati potentsiallarining standart sharoitga mansub ekanligini ko'rsatadi. Standart sharoit uchun Gibbs energiyasini quyidagi tenglamasiga ko'ra:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

va

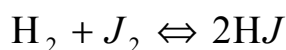
$$R \ln K_a = \Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{T} \text{ bo'ladi.} \quad (2.22)$$

bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki, K_a ning qiymati ΔS^0 bilan ΔH^0 ga bog'liq va bu kattaliklar K_a qiymatiga qarama-qarshi ta'sir ko'rsatadi. $\Delta H^0 = T\Delta S$ bo'lganda $\ln K_a = 0$ ba $K_a = 1$ bo'ladi. T - ortishi bilan $T\Delta S^0$ ham ortadi, demak, K_a qiymatining o'zgarishiga past haroratlarda *energiya omili* (ΔH^0), yuqori haroratlarda esa *entropiya omili* kuchli ta'sir qiladi. Shunga ko'ra, absolyut nol atrofida kimyoviy moyillikning o'lchovi sifatida ΔH^0 (*issiqlik 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_v) shunday sharoitda o'lchanadiki, bunda reaksiyada qatnashuvchi moddalarning konsentratsiyasi yoki portsial bosimi 1 ga teng bo'lsin. Masalan:



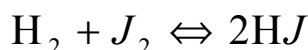
$$\frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} = 1; \quad RT \sum \ln C = RT \ln 1 = 0$$

$$A_{\max} = RT \ln K$$

bu standart maksimal ish deb yuritiladi.

Binobarin, reaksiyaga kirishuvchi turli moddalarning muvozanat konstantasi berilgan bo'lsa, $A_{\max}$ ni hisoblab topish mumkin.

Misol uchun:



$$t=444^{\circ}\text{C}$$

$$T=717\text{K}$$

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

Boshlang'ich konsentratsiyalar:

a) $[H_2]=2 \text{ mol/l}$	b) $[H_2]=1,5 \text{ mol/l}$	c) $[H_2]=1 \text{ mol/l}$
$[J_2]=5 \text{ mol/l}$	$[J_2]=0,25 \text{ mol/l}$	$[J_2]=2 \text{ mol/l}$
$[HJ]=10 \text{ mol/l}$	$[HJ]=5 \text{ mol/l}$	$[HJ]=10 \text{ mol/l}$

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

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

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

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

$$c) A_{\max} = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \left(\lg 50 - \lg \frac{10^2}{1 \cdot 2} \right) = 0; \quad \text{reaksiya muvozanat holatida bo'ladi.}$$

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.

Kimyoviy reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalari

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liq holda o'zgarishini **izoxora-izobara** tenglamalari ifodalaydi. Izoterma tenglamasi (2.18)ni harorat bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right) = R \ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (2.23)$$

ga ega bo'lamiz.

Gibbs-Gel'mgols tenglamasiga teng edi:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad (2.24)$$

bundagi ΔG o'rniga uning qiymati (2.19) tenglamadan va $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)$ ning qiymati (2.24) tenglamadan olib qo'yilsa:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.25)$$

yoki $Q_p = \Delta H$ bo'lganligidan

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2} \quad (2.26)$$

kelib chiqadi.

(2.25 va 2.26) tenglamalari *reaksiyaning izobara tenglamasi* deyiladi. Agar jarayon **izotermik-izoxorik** ravishda borsa:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2.27)$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2} \quad (2.28)$$

(2.27), (2.28) tenglamalar *reaksiyaning izoxora tenglamalari* deyiladi. Agar bu tenglamalar umumlashtirilsa, *izoxora-izobara tenglamasi*

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (2.29)$$

ko'rinishda bo'ladi.

Bu tenglamadan quyidagi xulosalarni keltirib chiqarish mumkin:

a) agar reaksiya *ekzotermik bo'lsa*, issiqlik manfiy ishorali bo'ladi, demak, $\frac{d \ln K}{dT} \leq 0$ 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. (2.29) tenglama integrallansa:

$$\ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q}{RT^2} dT; \quad \ln K_C = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U}{RT^2} dT; \quad \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (2.30)$$

Bu integralni yechish uchun issiqlik effektining haroratda bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak. Agar $Q = \text{const}$, ya'ni harorat bilan issiqlik effekti amalda o'zgarmaydi deb faraz qilinsa (*bu faqat haroratlarning kichik oralig'idagina to'g'ri bo'ladi*):

$$\ln K_p = B - \frac{Q}{RT} \quad (2.31)$$

bunda: B - integrallanish doimiysi. Agar reaksiya standart sharoitda borsa:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

bo'ladi. Bundan:

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.32)$$

Demak, $B = \frac{\Delta S^0}{R}$, ya'ni B ning qiymatini ΔS^0 orqali hisoblab, (2.31) tenglamani yechish mumkin.

Agarda (2.25) tenglamasi $T_1 \rightarrow T_2$ 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

$$\lg K_2 = \lg K_1 + \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_1T_2} \quad (2.33)$$

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 ($\Delta H = \varphi(T)$) bog'lanishini **Kirxgoff** tenglamasiga muvofiq hisoblash mumkin.

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.

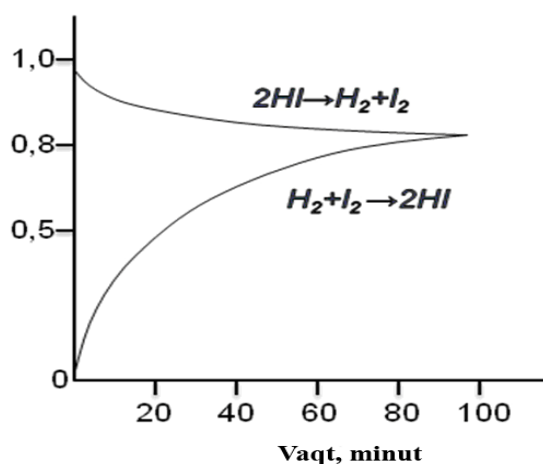
ΔG° ni asosan ikki usul bilan o'lchash mumkin:

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, $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ reaksiyaning muvozanat konstanta qiymatini aniqlash uchun $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ reaksiyasi, ya'ni HI hosil bo'lish reaksiyasi muvozanat holatgacha davom ettirilgan. So'ng 2HI ning ajralish reaksiyasi $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ muvozanat qaror topguncha davom ettiriladi. Bu ikki tajribada bir xil natija olinishi kerak (2.3-rasm).

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.



2.3-rasm. $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ reaksiyasida muvozanatni qaror topishi

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 (2.21) hisoblanadi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p; \quad \Delta F^0 = -RT \ln K_c$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT}; \quad \ln K_c = -\frac{\Delta F^0}{RT}$$

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:

$$H = H_0 + H_T; \quad S = S_0 + S_T$$

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:

$$G = (H_0 + H_T) - T(S_0 + S_T) \text{ va } dG = dH_T - TdS_T - (S_0 + S_T)dT \text{ ga ega bo'lamiz.}$$

Shunday qilib, bu kattaliklarning absolyut noldagi qiymatini bilish kerak.

Sistemada o'zgarish standart sharoitda borganida: $\Delta G^0 = -2,3RT \lg K_p$ gat eng bo'ladi yoki

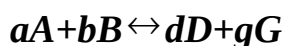
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.24)$$

Bu tenglamalardan:

$$\lg K_{P_r} = -\frac{\Delta H_T^0}{2,3RT} + \frac{\Delta S_T^0}{2,3R} \quad (2.25)$$

$\lg K_{P_r}$ - T haroratdagi K_P .

Bu tenglamalardagi $\Delta G^\circ, \Delta F^\circ$ reaksiya jarayonlaridagi funksiyalarning o'zgarishi. Quyidagi kimyoviy reaksiya uchun



$$\Delta G = (dG_D + gG_G) - (aG_A + bG_B)$$

$\Delta H, \Delta S$ lar ham shu tarzda hisoblanadi.

Bu tenglamada: $\Delta H^0, \Delta S^0, \Delta F^\circ, \Delta G^\circ$ lar A, B, D, G - moddalarning T **298K** 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: (2.25) foydalanib topiladi. O'z navbatida:

$$\Delta H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.26)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.27)$$

(2.24, 26 va 27) tenglamalardan:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.28)$$

va (2.25, 26, 27) tenglamalardan:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{298 \cdot 2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{2,3R} - \frac{1}{2,3RT} \int_{298}^T \Delta C_p dT + \frac{1}{2,3R} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.29)$$

kelib chiqadi, bunda:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_i \Delta H_{298}^0)_{\max} - \sum (n_i \Delta H_{298}^0)_{\text{dast.}}$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i \Delta S_{298}^0)_{\max} - \sum (n_i \Delta S_{298}^0)_{\text{dast.}}$$

$$\Delta C_p = \sum (n_i \Delta C_p)_{\max} - \sum (n_i \Delta C_p)_{\text{dast.}}$$

Demak, bu tenglamadagi integrallarni yechish uchun moddalarning issiqlik sigʻimi haroratga bogʻliq holda oʻzgarishini bilish kerak. Odatda, K_p - qisman tajribiy hisoblash yoʻli bilan topiladi, lekin zaruriyat tugʻilganida aniq hisoblar bajariladi.

Birinchi taxmin: faraz qilaylik, reaksiyadan oldingi moddalarning issiqlik sigʻimlari yigʻindisi mahsulotlarning issiqlik sigʻimlari yigʻindisiga teng boʻlsin. Bu holda $\Delta C_p = 0$ boʻladi, (2.29) tenglamadagi integrallar nolga teng boʻladi va $\Delta C^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$ boʻladi, undan

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{2,3R} \quad (2.30)$$

Agar bu taxminiy hisobda $\Delta G^\circ > 0$ boʻlsa, reaksiya bormaydi, $\Delta G < 0$ ekanligi reaksiyaning bir tomonlama borishini koʻrsatadi. Bunday holda K ni hisoblashga hojat qolmaydi. Agar $\Delta G^\circ < 0$ boʻlsa, bu holda reaksiya qaytar tarzda boradi va K_p ni hisoblash uchun zarurat tugʻiladi.

Demak, K_p ni hisoblash uchun jadvaldan olingan maʼlumotlarning oʻziga yetarli boʻladi.

Ikkinchi taxmin: faraz qilaylik $\Delta C_p = \text{const}$ boʻlsin, yaʼni issiqlik sigʻimlari haroratga bogʻliq emas, deb faraz qilinadi. Bu faraz haroratning kichik oʻzgarish chegarasida koʻpincha toʻgʻri boʻladi. Bunda ΔC_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 (2.29) tenglama boʻyicha aniq hisoblab topiladi.

Temkin - Shvartsman usuli. Tenglama 2.29 quyidagicha yozish mumkin:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{2,3RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{2,3R} + \frac{I}{2,3R} \quad (2.31)$$

bunda:
$$I = -\frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (2.32)$$

ΔC_p -ning harorat bilan bog'lanish tenglamadan olib qo'yilsa

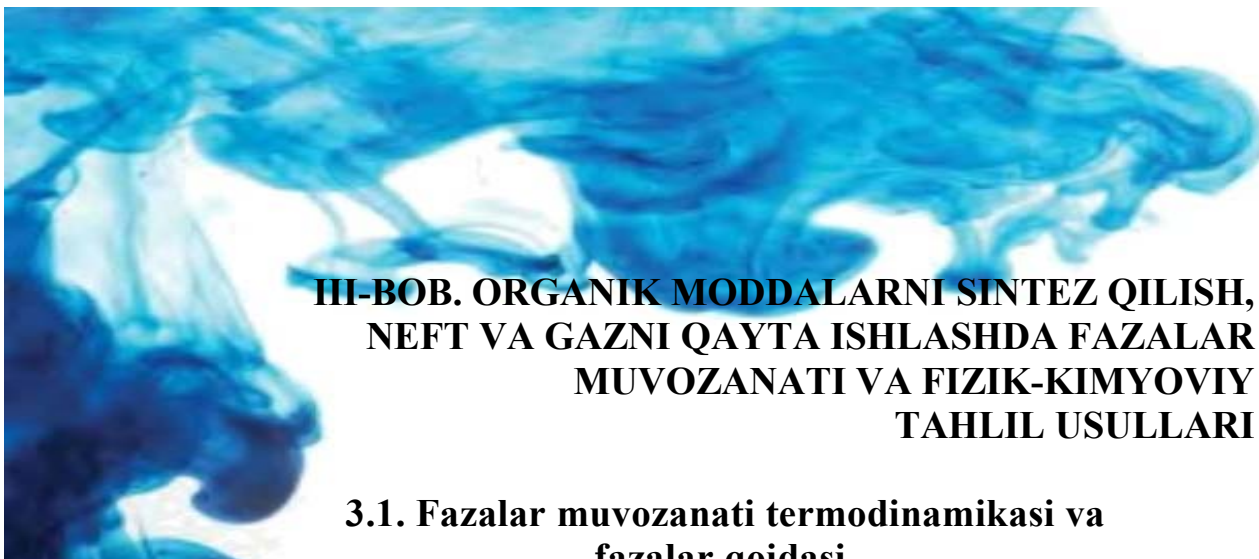
$$I = \Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta C \cdot M_2 + \Delta C' \cdot M_2' \quad (2.33)$$

bunda, $M_0, M_1, M_2 \dots M_n$ - haroratga bog'liq funksiyalar, ularning turli haroratdagi qiymati ma'lumotnomalarda berilgan.

A – mahsulotlarning issiqlik sig'implari koeffitsientlarining yig'indisidan dastlabki moddalar issiqlik sig'imi koeffitsiyentlari yig'indisini farqi.

Mavzularni chuqur 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 reaksiya 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 printsipli asosida tushuntiring.
10. Muvozanat konstantasini organik sintez, neft-kimyoviy sintez texnologiyasi va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasini ishlab chiqarishdagi amaliy ahamiyati.



III-BOB. ORGANIK MODDALARNI SINTEZ QILISH, NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASHDA FAZALAR MUVOZANATI VA FIZIK-KIMYOVIY TAHLIL USULLARI

3.1. Fazalar muvozanati termodinamikasi va fazalar qoidasi.

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 sohalarining 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.z.) 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*) - **komponentlari** deyiladi. Komponentlar *oddiy va murakkab* bo‘lishi mumkin.

Masalan, NaCl ning suvdagi eritmasida H₂O 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. H₂O va NaCl ni esa komponent deb hisoblash mumkin. Demak, NaCl ning suvdagi eritmasida ikkita komponent bor.

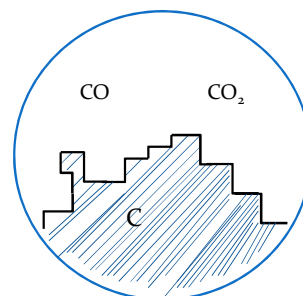
Mustaqil fikrlash uchun:

$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ ushbu sistemada

necha tarkibiy qism- ?

necha faza - ?

necha 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.*

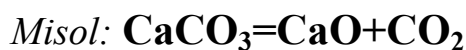
Masalan:

- osh tuzining suvli eritmasida H_2O , H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- zarrachalari bor, lekin komponentlar soni 2 ta - H_2O , NaCl .

- kaltsiy karbonat (CaCO_3) ning ajralishida, muvozanat vaqtida sistemada uchta tarkibiy qism (CaO , CaCO_3 , CO_2) bo'lishiga qaramay, **komponentlar soni 2 ga teng**, chunki biz ikki moddaning miqdorini bilsak, uchunchisining miqdorini ular orasidagi bog'lanishdan hisoblab topa olamiz.

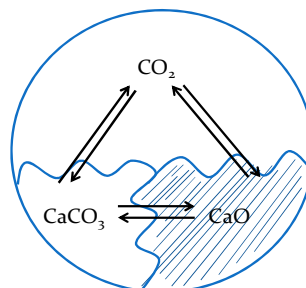
Agar sistemaning komponentlari bir-biri bilan ta'sirlashmasa (*m: fizikaviy sistemada*), komponentlar soni sistemadagi moddalar soniga (*tarkibiy qismlar soniga*) teng bo'ladi. *Masalan*, oddiy sharoitda muvozanatda H_2 , O_2 aralashmasi bo'lsin. Ular orasida bu haroratda (*oddiy sharoitda*) hech qanday 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:



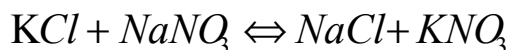
Komponentlar soni - ?

faza – 3 ta
tarkibiy qism – 3 ta
reaksiya soni – 1 ta



$$K = 3 - 1 = 2$$

Yana bir misol keltirsak

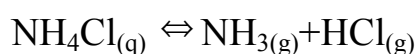


Tarkibiy qism – 4 ta

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



bu reaksiya uchun:

$$K_C = [NH_3][HCl]$$

ikkinchi tomondan:

$$[NH_3] = [HCl]$$

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 hisoblash mumkin.

Demak, kimyoviy sistemalarda komponentlar soni doimo 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 S . Lekin, P va T o‘zgartirilsa, V – o‘z-o‘zidan o‘zgaradi. V ni $PV=nRT$ tenglamadan aniqlanadi. Demak, ideal gazlarning erkinlik darajasi **2ga teng**). Demak, sistemaning termodinamik xossasini aniqlash uchun kamida *ikki parametr qiymati ma'lum bo'lishi kerak*.

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 kattaliklarni - fazalar soni (Φ) komponentlar soni (K) va erkinlik darajalari soni (F) ni bir-biri bilan bog‘laydi:

$$\varphi = (\Phi, K, F) = 0$$

Muvozanat qaror topganda hamma fazalarda harorat, bosim va har qaysi komponentning kimyoviy potentsiali 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

$$F + \Phi = K + 2 \quad \text{undan} \quad F = K - \Phi + 2 \quad (2 - \text{bosim va harorat})$$

Agar tashqi parametrlardan faqat T -harorat ta’sir etsa, ya’ni $P=\text{const}$ bo‘lgan sistemalarda (*kondensirlangan, ya’ni qattiq va suyuq fazalardan iborat sistemalar uchun*) erkinlik darajasi soni

$$F=K- \Phi +1 \quad \text{yordamida aniqlanadi.}$$

Muvozanatda har qaysi fazaning holati harorat, bosim va hamma komponentlarning mustaqil ravishda o'zgaruvchi konsentratsiyalari 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 $[(K-1) \Phi +2]$ 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 potentsiali hamma fazalarda bir xil bo'lgani uchun:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}; \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)} \dots \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(F)} \quad , \text{ ya'ni } \quad (\Phi -1) \text{ tenglama}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(3)} \dots \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(F)} \quad , \text{ ya'ni } \quad (\Phi -1) \text{ tenglama}$$

$$\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)}; \quad \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(3)} \dots \mu_K^{(1)} = \mu_K^{(F)} \quad , \text{ ya'ni } \quad (\Phi -1) \text{ tenglama}$$

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

$$F = [\Phi (K -1) + 2] - [K (\Phi -1)] \quad (3.1)$$

teng va bundan,

$$F+\Phi=K+2 \quad (3.2)$$

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 (3.2) tenglamaga muvofiq:

$$F + \Phi = 3$$

Shunga ko'ra, agar $\Phi = 1$ bo'lsa $F = 2$

$$\Phi = 2 \quad F = 1$$

$$\Phi = 3 \quad F = 0 \quad \text{bo'ladi.}$$

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 (3.2) tenglamaga muvofiq bu qiymat 4 ga teng.

3.2. Bir, ikki va uch komponentli sistemalar fazalar muvozanati

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 (m: S, Fe, suv, AgNO_3 va boshqalar) kiradi va ular uchun fazalar qoidasi $F = 3 - \Phi$ ko'rinishda yoziladi.

Misol tariqasida suv, muz, bug‘dan iborat muvozanatdagi sistemani ko‘rib chiqamiz (3.1-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

$$\Phi=3 \text{ bo'lsa, } F=0$$

$$\Phi=2 \text{ bo'lsa, } F=1$$

$$\Phi=1 \text{ bo'lsa, } F=2$$

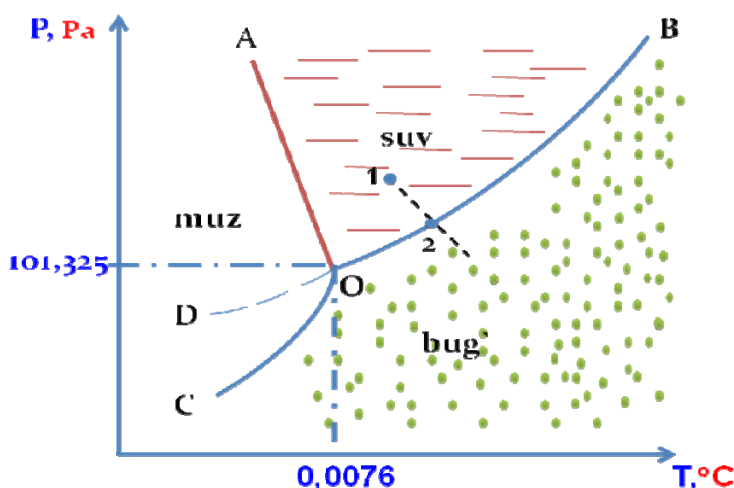
$\Phi=4$ bo‘lsa, $F=3-4=-1$ ga teng bo‘ladi, bu fizik ma’noga ega emas.

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.

3.1-rasmda suvning holat diagrammasi keltirilgan. Absissalar 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 parametрни (**P, T**) ham mustaqil o‘zgartirish mumkin, chunki $\Phi=1$ 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.



3.1-rasm. O‘rtacha bosimdagi suvning holat diagrammasi

Egrilarning og'ishi **Klauzius-Klapeyron** tenglamasi bilan belgilanadi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \quad (3.3)$$

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 bir oz o'zgarganda bosim qaysi tomonga o'zgarishini bilish mumkin.

OB - *chizig'i suvning bug'lanish egrisi* bo'lib, qaynash haroratining bosim bilan o'zgarishini *tadvirlaydi*. Bunda, **Klauzius** – **Klapeyron** tenglamasi quyidagicha 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 $V_{bug} > V_{suv}$. 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

$$V_{muz} > V_{suv} \quad V_{suv} - V_{muz} < 0 \quad \text{va} \quad \frac{dP}{dT} < 0 \quad \text{bo'ladi.}$$

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

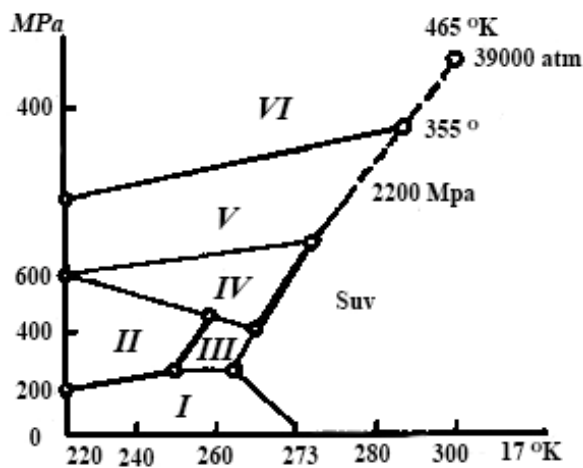
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{bug} - V_{muz})}$$

$$V_{bug} > V_{muz} \quad \Delta V > 0, \quad \Delta H > 0 \quad \text{va} \quad \text{OC chiziq o'ngga og'adi.}$$

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 sovutilgan 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'* muvozanatda turibdi, shunga ko'ra **F=1** ga teng, ya'ni fazalar sonini o'zgartirmasdan turib faqat bitta parametrlarni (*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, yo bug' yo qolib, bitta faza qoladi.*

O nuqtada 3 ta faza muvozanatda turibdi va **uchlamchi 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 1,033·10⁵Pa 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 boladi. 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** $T_0=273,16^\circ$ deb qabul qilingan



3.2-rasm. Suvning yuqori bosimdagi holat diagrammasi

3.2 - rasmda yuqori bosimda suvning holat diagrammasi tasvirlangan: *suv 8 xil muz hosil qiladi*. Bu diagrammadan ko'rinib turibdiki, muvozanatda turgan fazalar soni uchtdan 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.*

Ikki komponentli sistemalar.

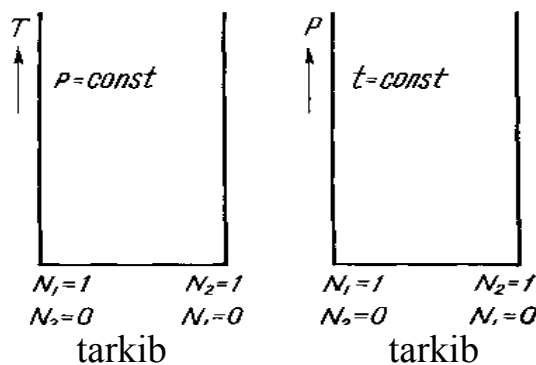
Ikki komponentli sistemalarni grafik usulda tasvirlash

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 ($P=\text{const}$ yoki $T=\text{const}$), fazalar qoidasi $F=2-\Phi+1=3-\Phi$ ko'rinishida yoziladi. Holati *harorat-tarkib* yoki *bosim-tarkib* diagrammalarida ifodalanadi (**3.3-rasm**). Bu diagrammalar tekislikda yotadi va *holat diagrammalari* deb ataladi.



3.3-rasm. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi

Ordinatalar o'qiga T yoki P , absissalar o'qiga aralashmaning tarkibi qo'yiladi. Ko'pincha tarkib mol nisbatda ifodalanadi (*foiz konsentratsiyadan ham foydalanish mumkin*). Tarkib o'qining ikki chekkasida toza modda ($N_1=1$, $N_2=1$) bo'ladi, bunda chapdan o'ngga borgan sari birinchi komponentning konsentratsiyasi kamayib, ikkinchi komponentning konsentratsiyasi ko'payib boradi.

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.

3.3. Suyuqlik bilan bug‘ fazalar muvozanati va suyuq aralashmalarni haydash

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: 298K da $P_{H_2O}=23,76$; $P_{spirt}=58$ mm simob 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_A , P_B , eritmalarining 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
$$N_i = \frac{P_i}{P}$$

(3.4)

Demak:
$$N'_A = \frac{P_A}{P}; \quad N'_B = \frac{P_B}{P}$$

(3.5)

Raul qonuniga ko'ra:

$$P_A = N_A P_A^0; \quad P_B = N_B P_B^0 \quad (3.6)$$

(3.5) va (3.6) tenglamalardan

$$N'_A = \frac{N_A P_A^0}{P}; \quad N'_B = \frac{N_B P_B^0}{P} \quad \text{va}$$

$$P = \frac{N_A}{N'_A} P_A^0; \quad P = \frac{N_B}{N'_B} P_B^0 \quad (3.7)$$

Raul qonuniga muvofiq eritmaning umumiy bosimi

$$P = P_B^0 + N_A (P_A^0 - P_B^0)$$

Demak, bu va (3.7) tenglamadan:

$$\frac{N_A}{N'_A} P_A^0 = P_B^0 + N_A (P_A^0 - P_B^0) \quad (3.8)$$

bundan:

$$\left(\frac{1}{N'_A} - 1 \right) = \frac{P_B^0}{P_A^0} \left(\frac{1}{N_A} - 1 \right) \quad \left(\frac{1}{N'_B} - 1 \right) = \frac{P_A^0}{P_B^0} \left(\frac{1}{N_B} - 1 \right) \quad (3.9)$$

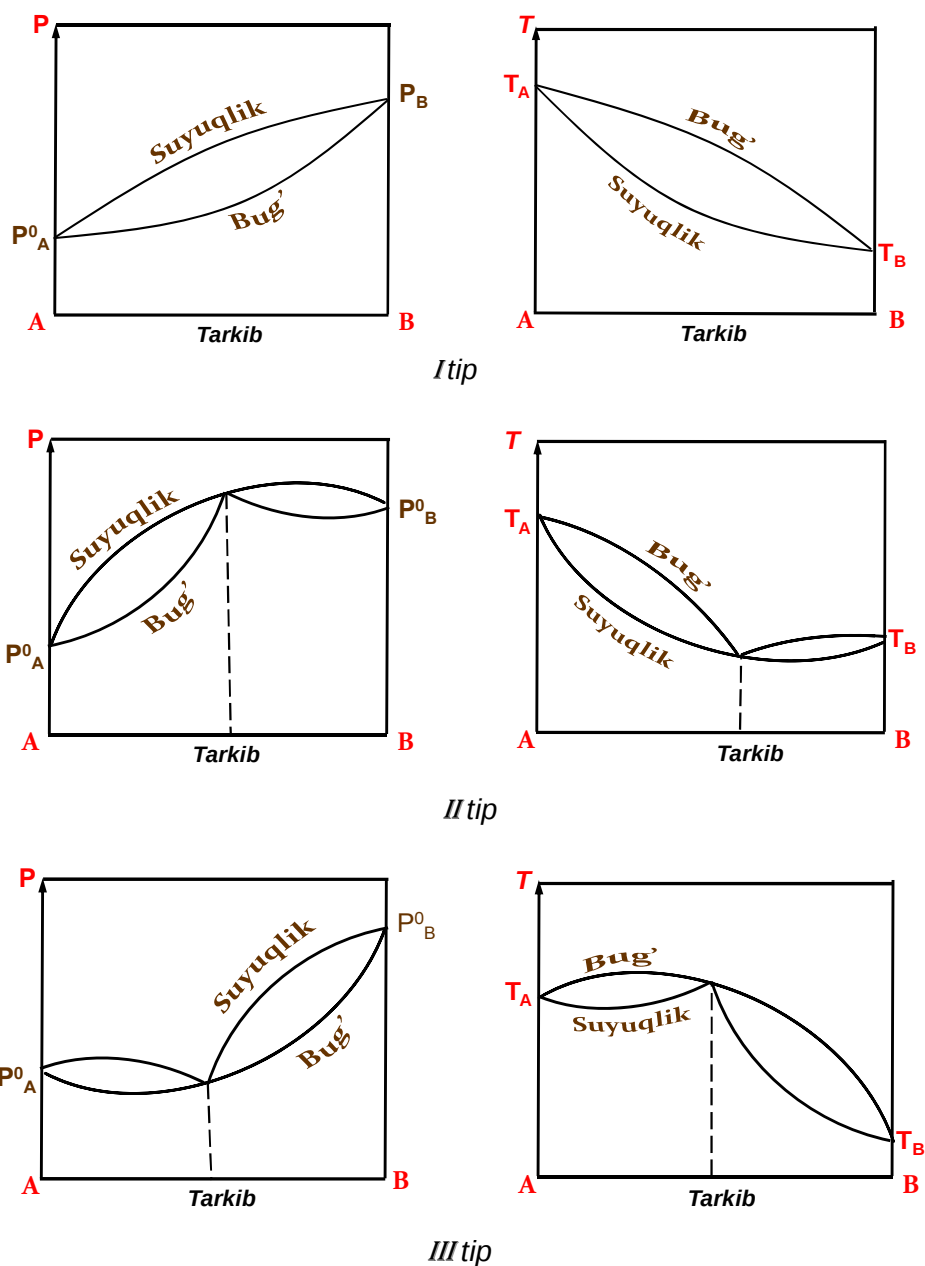
Agar $P_A^0 = P_B^0$ bo'lsa, $N_A = N'_A$ va $N_B = N'_B$ bo'ladi, demak, *komponentlarning uchuvchanligi bir xil bo'lsa, fazalarning tarkibi ham bir xil bo'ladi*. Harorat o'zgarishi bilan $P_A^0 P_B^0$ lar turlicha o'zgaradi va demak, fazalar tarkibi ham o'zgaradi.

Klauzius-Klapeyron (3.3) 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. (3.3) 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 partsial molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponentning nisbiy miqdori bug' fazada oshadi (*amaliy maqsadlar uchun, ya'ni katta aniqlik talab qilinmagan hollarda partsial molyar bug'lanish issiqligi o'rniga toza moddalarning molyar bug'lanish issiqliklaridan foydalanish mumkin*).

Suyuq aralashmalarning holat diagrammasi

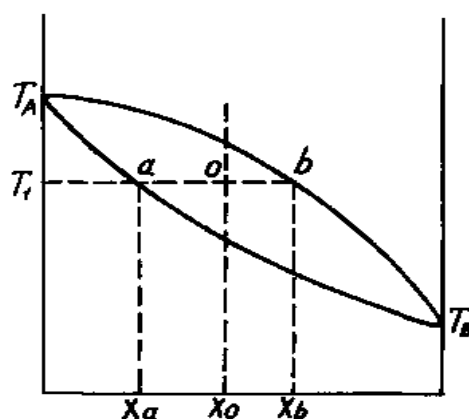
Bir-birida cheksiz eruvchi ikki suyuqlik turli nisbatda aralashtirilgan, ya'ni har xil konsentratsiyali suyuq eritmalar hosil qilingan bo'lsin. Har xil haroratda bunday aralashma isitilganda ular qaynab hosil bo'lgan suyuq va bug' fazalar turli tarkibga ega bo'ladi, ya'ni muayyan qaynash haroratiga ikki xil tarkib to'g'ri keladi - *suyuqlik va bug' tarkibi*. Shunga ko'ra, 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. 3.4- 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.



3.4-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 haoratiga teskari proporsional bo‘lgani uchun «P - tarkib» diagramma, «T - tarkib» diagrammaning teskarisi bo‘ladi.



3.5-rasm. Richag qoidasi

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*). 4.8-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. 3.5-rasmda ko'rsatilgandek X_0 -tarkibli eritma T_1 haroratgacha isitilganda figurativ nuqta O da bir qism suyuqlik bug'ga aylanadi. Suyuqlik va bug' fazalarning tarkibini aniqlash uchun O 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 m_s - suyuqlikning, m_b - bug'ning miqdori bo'lsa richag qoidasiga muvofiq:

$$m_c \cdot \overline{Oa} = m_b \cdot \overline{Ob} \quad \text{va}$$

$$\frac{m_c}{m_b} = \frac{\overline{Ob}}{\overline{Oa}} \quad (3.10)$$

Demak, yelkalarni grafikdan o'lchab, ularning nisbatini olib fazalarning nisbiy miqdorini bilish mumkin. Agar oldingi olingan eritmaning miqdori $m = m_s + m_b$ ma'lum bo'lsa, m_s , m_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 aralashmalar** (*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 partsial 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, na

faqat 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-atseton, benzol-sirka kislota.

Ma9x li azeotroplar kamroq uchraydi. Ularga **HCl (20%)-H₂O (80%)**, sulfat, chumoli kislotalarining suvli eritmalarini, xloroform-atseton kabi sistemalarni misol qilib ko'rsatish mumkin.

Azeotrop aralashmalarining qaynash harorati va tarkibi ma'lumotnomalarda berilgan bo'ladi (**3.1-jadval**).

3.1-jadval

Ayrim azeotrop aralashmalar

Komponentlar nomi		Modda va azeotrop aralashmani T _q , °C			A- komponentni azeotrop aralashmada gi miqdori, %
A modda	B modda	A	B	Azeotrop aralashma	
Maximum 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
Oltingugu rt uglerodi	Aseton	46,25	56,25	39,25	66
Suv	Izopropil spirit	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 kislotasi	100,0	86,0	120,5	32
Suv	Xlorid kislotasi	100,0	-85	108,5	79,76
Xlorid kislotasi	Metil efiri	-85	-23,65	-1,5	60

Suyuq aralashmalarni haydash

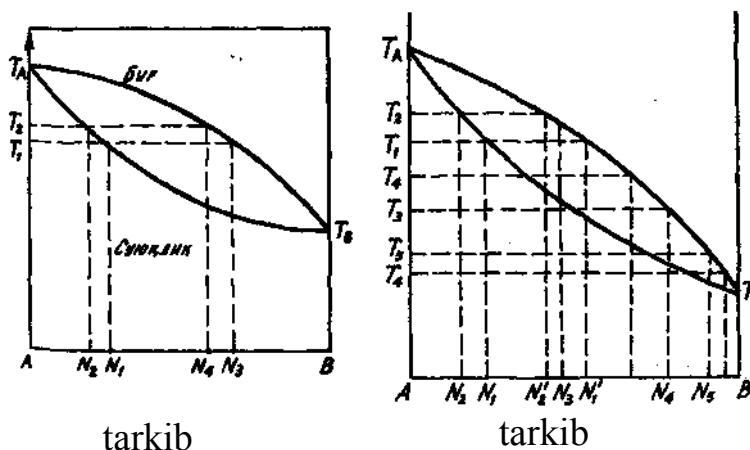
Suyuq uchuvchan aralashmalardagi komponentlarni haydash yo‘li bilan bir-biridan ajratiladi. Bu usul bilan toza suyuqlik yoki ma‘lum tarkibdagi aralashmalarni ajratib olish sanoatda, ayniqsa neft-gazni qayta ishlash va kimyo sanoatida keng qo‘llaniladi. Ularni haydash umumiy «*bug‘ bosim bilan tarkib*» 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 (3.9)ga ko‘ra:

$$\alpha = \frac{N'_B(1 - N'_A)}{N'_A(1 - N'_B)} \quad (3.11)$$

Oddiy hollarda α sistema tarkibiga bog‘liq bo‘lmaydi, ya’ni

$$\frac{m_c}{m_o} = \frac{\bar{O}_o}{O_a} \quad \text{ga teng} \quad (3.12)$$

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 3.6-rasm misolida tushuntiramiz.



3.6-rasm. Oddiy haydash

Bosqichli haydash

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 proportsional 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. Suyuqlik A moddada, bug' (*kondensat*) esa B moddada ortib boraveradi. 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 3.6-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 haroratlari 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.

Organik moddalar, neft va tabiiy gaz uglevodorodlarini qazib olish, tashish va qayta ishlash texnologiyalarida, shuningdek, neft mahsulotlarini qo‘llash orqali boradigan jarayonlarda ma’lum termodinamik sharoitlarda fazalararo o‘tish sodir bo‘ladi. Ko‘pincha fazalararo o‘tishlar kimyoviy reaksiyalar bilan sodir bo‘ladi. mana shunday fazalararo o‘tishlar neft sistemalarida “*qaynash – kondensatsiyanish*”, “*suyulish – kristallanish*” va “*kondensatsiyanish – erish*” kabi jarayonlar asosida amalga oshadi.

Yopiq sistemalarda boruvchi (tashqi muhit bilan massa almashuvi bo‘lmagan) fazalararo o‘tish jarayonlari bir xil termodinamik tenglamalar bilan ifodalanadi. Bunda solishtirma hajm sakrab-sakrab o‘zgaradi va issiqlik yutiladi (yoki ajralib chiqadi). Solishtirma hajm o‘zgarishi qiymati nolga teng bo‘lmaydi, ammo ayrim holatlarda issiqlik miqdori nolga teng bo‘lishi mumkin. Fazalararo o‘tish issiqligining haroratga bog‘liqligini Kirxgoff tenglamasi orqali ifodalab bo‘lmaydi, chunki fazalararo o‘tishlarni bir vaqtini o‘zida bosimni o‘zgartirmasdan turib ikki xil haroratda olib borib bo‘lmaydi. Shunga ko‘ra fazalararo o‘tish issiqligi harorat va bosim funksiyasidir, ya’ni

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.13)$$

yoki

$$\frac{dH}{dT} = \Delta c_p + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot \frac{dP}{dT} \quad (3.14)$$

(3.14) tenglama Kirxgof tenglamasidan farq qiladi. ΔH ni bosimga bog‘liqligini fazalararo o‘tish bo‘yicha hajm o‘zgarishiga bog‘lash bilan ifoda qilish mumkin. Shunga ko‘ra $dH = TdS + VdP$ tenglamaga nisbatan

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \quad (3.15)$$

$$\text{Lekin} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.16)$$

Shuning uchun

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.17)$$

Demak (3.17) tenglama fazalararo o'tish uchun qo'llash mumkin bo'lgan tenglamadir.

Harorat qiymatlari uncha katta bo'lmagan intervalda boradigan bug'lanish (yoki vozgonka (qattiq moddani bug' fazaga o'tkazish) qilish) jarayonida issiqlikni doimiy qiymatga ega bo'ladi deb qabul qilish mumkin. Shu sababli "lgP – 1/T" qiymatlari bo'yicha tuzilgan grafikdagi to'g'ri chiziqni burchak tangensi bilan ΔH ni quyidagicha hisoblanadi:

$$\Delta H = \frac{2,303 \cdot R T_1 T_2 \left(\lg \frac{P_2}{P_1} \right)}{T_2 - T_1} \quad (3.18)$$

(3.18) tenglama bo'yicha ΔH ni hisoblash uchun to'yingan bug' bosimlaridan (P_1 , P_2) tashqari ularga proporsional bo'lgan boshqa kattaliklarni (masalan, ion toklari intensivligi) ham qo'llasa bo'ladi.

Real holatlarda fazalararo o'tish gomogen mexanizmi bo'yicha emas, balki geterogen mexanizmi bilan sodir bo'ladi, chunki barcha sistemalarda sirt mavjud, qaysiki ularda yetarli darajadagi tezlik bilan yangi fazani hosil bo'lishi yuzaga keladi.

3.4. 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^0 , 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.

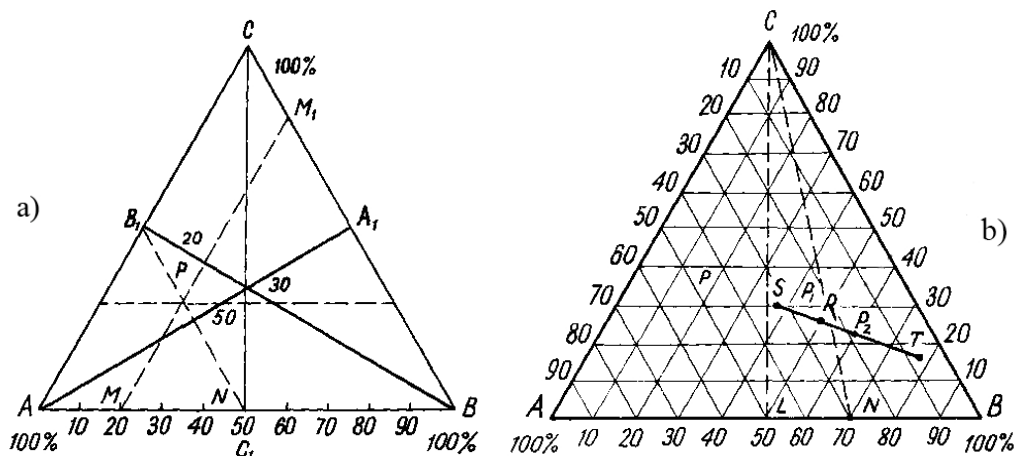
Uchburchak uchlarida komponent 100 % (*yoki mol jism qo'llanganda bir deb*) qabul qilinadi. **3.7a-rasmda** ko'rsatilgan A nuqtada A modda 100%, C nuqtada C modda 100%, B nuqtada B moddadan 100 % bordir. Uchburchak uchala tomonlariga qo'yilgan *figurativ nuqtalar* ikki komponentli sistema tarkibini ko'rsatadi. *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 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*, **3.7b-rasmda** CN chizig'ida C nuqtada C ning miqdori 100% va N nuqtalarda nolga teng, CN va Cl 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.

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 (*protsent*) miqdorini ko'rsatadi.



3.7-rasm. Uch komponentli sistemalarning (a, b) holat diagrammasini tasvirlash

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; masalan, 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 (3.7a-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 $B-20\%$, S - nuqtada $A-50\%$. Demak, $C-30\%$ dir.

Agar P (3.7b-rasm) figurativ nuqta bilan xarakterlangan sistema S 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 sistemalar ham richag qoidasini qo'llash mumkin:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{RT}{RS}; \quad m_0 = m_1 + m_2$$

m_1, m_2 – S va T -nuqtadagi fazalar massasi.

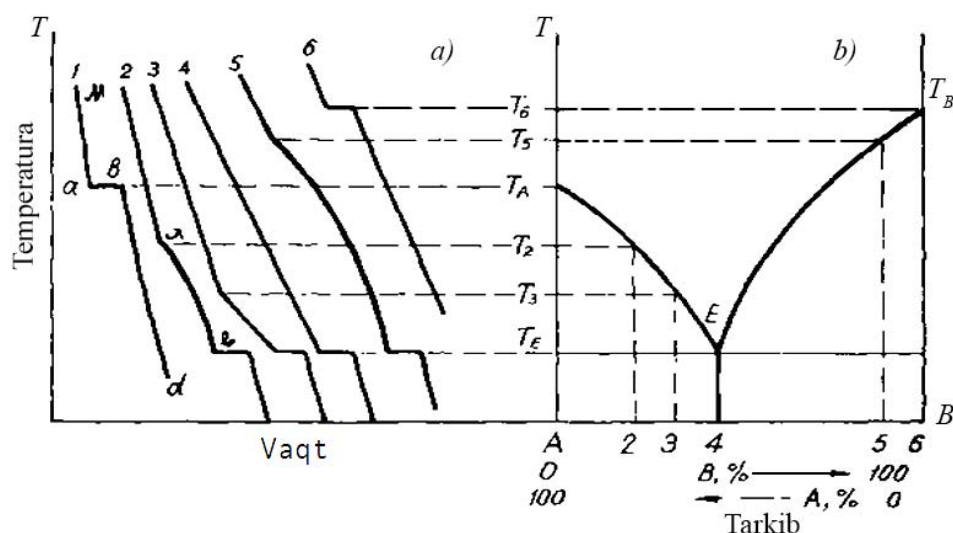
S, T – nuqtalar fazalar konsentratsiyasini ko'rsatadi. PS, PT lar 1- va 2-fazalar yelkasi. M_0 – sistemaning dastlabki (P – nuqtadagi) massasi.

3.5. 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 ordinate 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.



3.8-rasm. Ikki komponentli sistemalarning suyuqlanish holat diagrammasi (termik tahlil)

Qattiq moddalarning suyuqlanishi yoki suyuqliklarning muzlashi (*kristallanishi*) natijasida qattiq va suyuq fazalar hosil bo‘ladi.

Ikki qattiq A, B – moddalardan iborat sistemani $P=\text{const}$ da qizdirilganda yoki ularning suyuq qotishmasi sovitilganda sodir bo‘ladigan jarayonni ko‘rib chiqaylik. Bu jarayonni tasvirlagan diagrammaga **suyuqlanish diagrammasi** deyiladi.

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. 3.8a-diagrammada toza A va B ning va ularning turli nisbatda olingan suyuq qotishmalarining sovishi tasvirlangan. 1,1 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'zgaras bo'lganligi uchun*) nolga teng

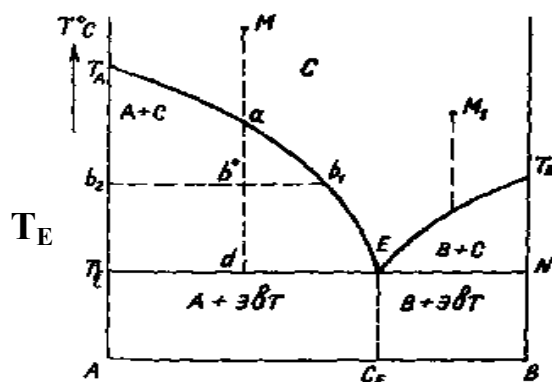
$$\Phi=2 \text{ va } F=1-2+1=0$$

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 bir oz 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 – nuqttagacha suyuqlanma soviydi, a – nuqtada A ning kristalli suyuqlanmadan ajralib kristallga tushadi va jarayon B nuqttagacha davom etadi va hokazo.

Mana shunday tajriba o'tkazib, **sovish egrilari asosida** holat diagrammasi 3.8b-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. $T_AE T_B$ – 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, ordinat o'qida evtektikaga to'g'ri kelgan harorat T_e **evtektik harorat** deyiladi.

Qotishmaning harorati pasaytirilganda qotish (*kristallanish*) jarayonini kuzataylik (3.9-rasm).



3.9-rasm. Izomorf bo‘lmagan sistemalarning holat diagrammasi

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 nuqttagacha (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 bir oz pastga tushirilsa, qolgan hamma suyuqlik, ya’ni A va B kristallga tushadi. Shunga ko‘ra T_e EN chizig‘i **solidus** (qattqlik) 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.

Yuqorida bayon etilganlarga muvofiq T_AET_B chizig'idan yuqorida faqat suyuq qotishmalar, T_3EN chizig'idan pastda faqat kristallar mavjud: T_AET_3 sohasida A kristali bilan suyuq qotishma, T_BEN sohasida B kristalli bilan suyuq qotishma mavjud. T_AET_3 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.

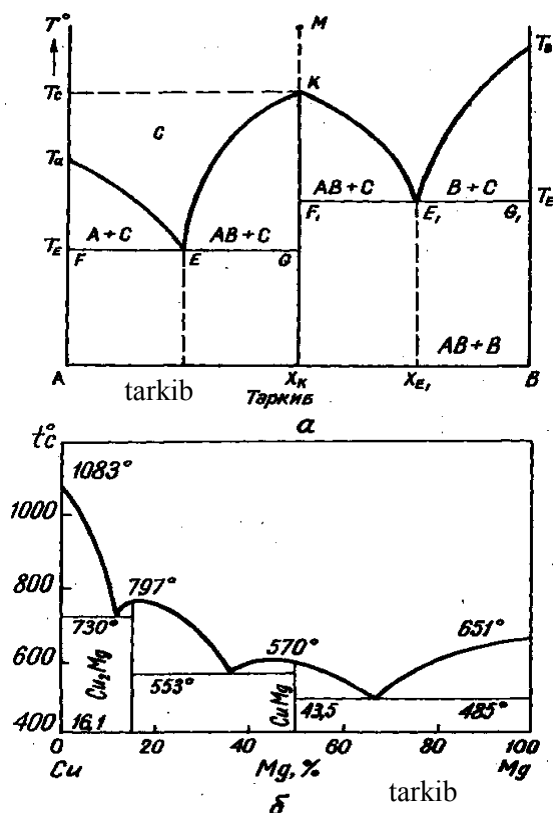
Sistemani tashkil qilgan fazalarning tarkibini ko'rsatgan figurativ nuqtalarga **yondosh nuqtalar deyiladi** (θ_1 ba θ_2 nuqtalar) qator yondosh nuqtalarni birlashtirgan chiziqa (T_AE ba T_AT_3) *yondosh chiziqlar deyiladi*. Yondosh nuqtalarni birlashtirgan chiziqa (B_1 B_0 B_2) **noda yoki konnoda chiziqlari** deyiladi.

Agar H_2O (suv, muz) KCl sistemasida $T_E=262,3K$ va $C_E=19,8\%$ KCl teng. Evtetika nuqtada uchta faza (muz, KCl kristalli, KCl - eritmasi) mavjud ekan. $T_e=263,2K$ 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 3.10-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. 3.10b-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.

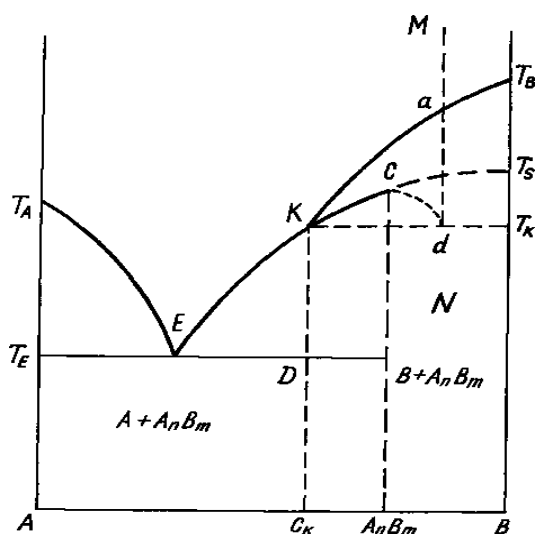


3.10-rasm. Kongruent birikma hosil qiluvchi sistema diagrammasi:

a - A-B sistemasi, b - mis-magniy sistemasi, c - A va B lardan iborat suyuqlanmasi

Agar hosil bo‘lgan birikma beqaror bo‘lib, suyuqlanish haroratiga T_s etmasdan 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 (3.11-rasm).

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_qK 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 $AuSb_2$ – 733 K (460 °C)da qayta parchalanadi. **$ZnCl_2+H_2O$** sistemasida bir necha qarorsiz birikmalar hosil bo'ladi.



3.11-rasm. Inkongruent birikma hosil qiluvchi sistemaning holat diagrammasi

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 dal'tonidlar deyiladi.

3.6. Fizik-kimyoviy tahlil usullari. 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.Kurnakov 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 printsipga ya'ni *uzluksizlik va muvofiqlik printsiplariga 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.*

3.6.1. Neftning dispers sistemasini (NDS) molekulyar-kinetik xossalari asosida tahlil etish usullari

Ushbu mavzu asosan fotokorrelyatsiyali spektroskopiya (FKS), yadermagnit rezonansi (YAMR), vaqtinchalik dielektrik spektroskopiya (VDS), elektron paramagnit rezonansi (EPR) haqidagi ma'lumotlarni bayon qilishga qaratilgan.

Neftni dispers sistemalari va boshqa dispers faza zarrachalarini Broun harakatlari sodir bo'ladi, qaysiki bu holat dispers muhit molekulalarini issiqlik harakatlari natijasidir. Eynshteyn – Smoluxovskiylarning Broun harakati nazariyasiga binoan ilgari tanilgan diffuziyaning koeffitsiyenti $D_{\text{Broun}} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ ga, aylanma diffuziyaning koeffitsiyenti esa $D_{\text{aylanma}} = \frac{kT}{8\pi\eta r^3}$ ga tengdir. Mana shu tenglamalarga kiruvchi kattaliklar doimiy bo'lishi yoki tajriba o'tkazish asosida o'lchanadi va zarrachalar o'lchamini aniqlash imkoniyati mavjud bo'ladi.

Nurni sochilishi (FKS va turbidimetriya).

Bir jinsli bo'lgan optik muhitlarda nurni sochilishi (tarqalishi) sodir bo'ladi va bu xildagi muhit xira bo'lib hisoblanadi. Shu sababli bunday vaziyatni vujudga kelishi zarracha o'lchamlarini nurni to'liq uzunligidan kichik bo'lishi, nurni yutilmasligi, zarrachalar shakli (formasi)ni sferik ko'rinishidali, zarrachalar konsentratsiyasini juda kam bo'lishi, hamda ikkilamchi sochilishni yuzaga kelmasligi hisobidan sodir bo'ladi. FKS usuli bo'yicha dispers sistemaning nurni sochish (tarqatish) korrelyatsiyasi topiladi. Tajribalar yordamida NDSlarini cheklangan qismi o'rganilayotganligi (kyuvetani eritma bilan to'ldirilgan bir qismida) uchun Broun harakatidagi zarrachalar soni shu qismda doimiy bo'lmaydi, balki birmuncha muvozanatga yaqin qiymatlarga ega bo'ladi. Shunga ko'ra nurni sochilish intensivligi ortib boradi.

FKS usulida sochilgan nurni vaqtinchalik korrelyatsiyalanish funksiyasi ($U(t)$) orqali $D_{ilg.}$ ning miqdorini τ_k vaqt bilan bog'langan quyidagi tenglama yordamida aniqlash mumkin:

$$D_{ilg.} \cdot K^2 = \frac{1}{\tau_k} \quad (3.19)$$

bunda K – konstanta.

FKS usuli qo'llanilganida nurlanish manbayi sifatida lazerlar xizmat qiladi va ular yuqori monoxromatik nur bog'lanmalarini (puchki) olish imkonini beradi. Lazer manbalarini qo'llanishi tufayli juda qattiq tiniq bo'lmagan va ko'p nur yutuvchi dispers zarrachalar o'lchamini o'lchash mumkin, qaysiki bu jihat FKS usulini qulayligini ko'rsatadi. FKS usuli bilan o'lchami bir qancha nanometr dan mikrometrni o'ndan bir qismigacha bo'lgan zarrachalarning o'lchamlarini aniqlash imkoni bor.

NDSLarni disperslik va makroskopik xossalari orasida o'zaro bog'liq bor. Agar mazutga 2 % ekstrakt qo'shilsa uni stabilligi oshadi, kinetik qovushqoqligi pasayadi, smola asfaltenli moddalarni taqsimlanishi o'zgaradi, qaysiki bu holat oxir-oqibat mazutni vakuum ostida haydash davrida gazoyl fraksiyasini chiqishini ortishiga olib keladi.

Turbidimetrik usul yordami bilan NDSning zarrachalari o'lchamini optik zichlik (J) orqali topish mumkin. Nurni yutilishi e'tiborga olinmasdan nur tarqalishini to'lqin uzunligiga bog'liqligi quyidagicha ifoda qilinadi.

$$D = \lg \frac{J_o}{J} = \text{const } \lambda^n \quad (3.20)$$

bu yerda n – faqat zarracha radiusi (r)ga bog'liq bo'lgan kattalik.

Ushbu n ning qiymati grafik usul bilan $\ln D - \ln \lambda$ bog'lanishdagi to'g'ri chiziqni og'ish burchagini tangensi orqali topiladi. Bu usul neft va neft qoldiqlarini dispersligini aniqlashda qo'llaniladi. Fotoelektrokolorimetrik usul turbidimetri ya'ni modifikatsiyalangan shaklidir.

YAMR (yadro magnit rezonans) usuli – kimyoviy moddalar tarkibi va tuzilishini infraqizil nur (spektr)lar bilan o'rganilishi optik spektroskopiya usullarini takomillashuviga (katta to'lqin uzunliklari bo'yicha) olib keldi. Bu

esa moddalarda kimyoviy va energiyaviy bog‘lanishlarni hosil bo‘lishini hamda atom va atomlar guruhini molekulada tebranishlari tavsiflash imkonini yaratdi.

Mana shunday o‘rganishlar radiospektroskopiya usuli deb nomlangan yangi tekshiruv uslublarini dunyoga keltirdi. Radiospektroskopiya’ni ikkita usuli, ya’ni yadro magnit rezonansi (YAMR) va elektron paramagnitli rezonansi (EPR) kabi usullari juda keng taraqqiy etdi. Ushbu ikkala usul kimyoviy moddalar tashqi magnit maydoniga joylashtirilganida atom yoki molekulalarning ayrim energetik pog‘onalarini (sath – уровень) parchalanishiga asoslangan.

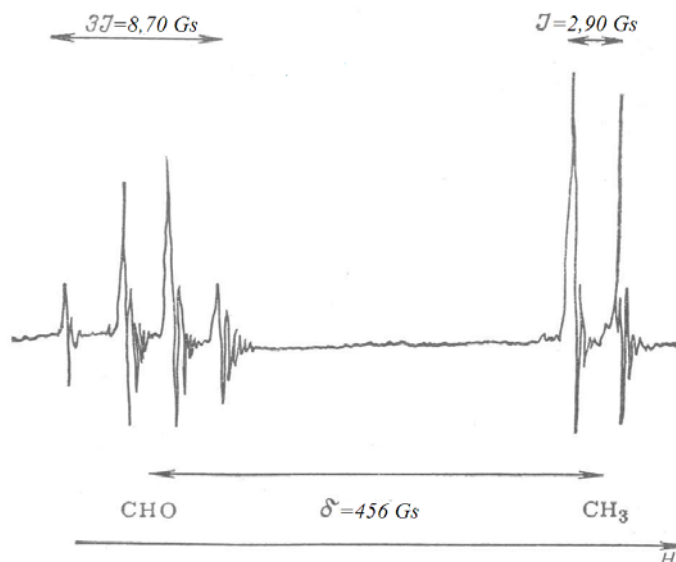
YAMR atomlar yadrosida nol qiymatdan farqlanuvchi spinlari bo‘yicha sodir bo‘ladi. bunday o‘zgarish mavjudligini 1946-yilda Blox va Persellar tomonidan kashf qilindi. Organik birikmalarda YAMR bo‘yicha tadqiqotlar asosan ko‘p darajada protonga va nisbatan kam miqdorda ^{19}F , ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P hamda boshqa yadrolarga taalluqlidir. O‘zgarmas magnit maydoniga joylashtirilgan protonni energetik pog‘onalari maydon kuchlanishiga bog‘liq bo‘ladi va bunda energiyalar ayirmasi (ΔE) magnit maydonini kuchlanishi (H)ga to‘g‘ri mutanosib ravishda bo‘ladi, ya’ni

$$\Delta E = q \cdot \beta \cdot H \quad (3.21)$$

bu yerda, q – mavjud yadroni giromagnit nisbati, β – uni yadroviy magnetoni.

Har bir yadro uchun q va β larni qiymati o‘zgarmas songa tengdir. Proton uchun $q=5,585$.

Kimyoviy modda tarkibidagi protonni kam miqdordagi energiyaga ega bo‘lgan α holati unga nisbatan yuqori qiymatdagi β holatiga o‘tishi mumkin va bunda tashqi muhitdan energiya sarf qilinishi talab qilinadi. Ushbu holat shu moddaga o‘zgaruvchan magnit maydoni ta’sirida vujudga keladi. Natijada $\Delta E = h \cdot \nu$ tenglikni qoniqtiruvchi sharoitdagi tebranishlarda nur ($h \cdot \nu$) yutiladi va buni ifoda qiluvchi grafikda o‘tkir uchli signal (piklar) hosil bo‘ladi. mana shunday intensiv holatdagi nur yutishli tebranishlar rezonanslarni vujudga keltiradi. Shu sababli mazkur o‘zgarish – **yadro magnit rezonansi** deb ataladi.



3.12-rasm. Atsetaldegid (CH_3CHO) YAMR spektri (magnit maydoni kuchlanishi chapdan o'ngga tomon oshib boradi).

3.12-rasmda atsetaldegid (CH_3CHO)ni YAMR spektrlari keltirilgan.

Atsetaldegidning YAMR spektrini o'ng tomoni katta intensivlikka ega bo'lgan chiziqlardan tashkil topgan bo'lib, ular uchta metil (CH_3) guruhini protonini YAMR spektridir. Shu bilan birga chap tomondagi nisbatan bo'shroq, ya'ni intensivligi kamroq chiziqlar aldegid guruhi protonlariga mansubdir. Demak, biror kimyoviy modda YAMR spektrlari undagi guruh protonlariga nisbatan ikkita (yoki undan ko'p) chiziqlar majmuasini hosil qiladi. Shu sababli yupqa chiziqli har qaysi piklar **spin-spinli parchalanish** deb yuritiladi.

Hozirgi kunda murakkab tuzilishga ega bo'lgan organik moddalar tuzilishini o'rganish yoki molekulalarini konformatsiyalanishini (turli formaga o'tishini) aniqlash, elektron zichliklarini erkin radikallar, vodorod bog'larni o'rganish, eritmalarda ionlarni gidratatsiyalanishini, kompleks birikmalar hosil bo'lish jarayonini aniqlash va shu kabi taqsimlanishlarni tadqiq qilishda YAMR usuli keng qo'llanilib kelinmoqda.

Elektron paramagnit rezonans (EPR) usuli – 1944-yilda E.Zavoyskiy (Qozon shahri) tomonidan kashf qilingan. EPR spektrlari faqat juftlashmagan elektronli sistemalarda (masalan, erkin radikalli, ion-radikalli, paramagnit ionli) vujudga keladi. Erkin radikalning juftlashmagan elektroni orbital magnit

momenti va shaxsiy magnit momentlariga egadir hamda bular spinlarni hosil qiladi. EPR usuli hozirda fizikaviy kimyoning turli sohalarida, ayniqsa juftlashmagan elektronlari bor bo'lgan moddalardan iborat sistemalarning tuzilishini o'rganishda qo'llanilmoqda.

3.6.2. NDSlarni elektrofizik xossalari

NDSlarni tuzilishi va ularda fazalararo o'tish holatlarini tahlil qilishda elektrofizik xossalarni o'rganish muhim o'rin tutadi. Mana shunday xossalarni bilish sanoat tarmoqlarida texnologik jarayonlarni intensivlash bo'yicha katta qiziqish egallaydi, jumladan xom neftni suvsizlantirish va tuzsizlantirish, moy fraksiyalarini deparafinlash va boshqalar hamda neft va neft mahsulotlarining sifatini nazorat qilishda. Eng ko'p darajada elektr maydonida suvli neft emulsiyalarini xossalari, kam darajada suvsiz neft uglevodorodlari sistemasini (qattiq uglevodorodlardan tashqari) xususiyatlari yaxshi o'rganilgan.

Elektrofizik xossalarga solishtirma elektro'tkazuvchanlik – λ_s , dielektrik o'tkazuvchanlik – ε , dielektrik yo'qotishni burchak tangensi $\operatorname{tg}\varphi$ kabi yuqori sezgir parametrlar kiradi. Ushbu parametrlar yordamida NDSlarda turli tashqi omillar ta'sirida strukturaviy o'zgarishlarni tezlikda muvozanat holati qiymatlarini o'rnatish mumkin. Om qonuniga ko'ra sistemalarni elektro'tkazuvchanligi teng bo'ladi.

$$\lambda_e = \frac{J}{E} \quad (3.22)$$

bunda J – namunadan o'tayotgan tok zichligi, E – o'zgaras yoki o'zgaruvchan elektr toki maydonini kuchlanishi.

Neft sistemalari elektr maydoni ta'siri ostida qutblanishi (polarizatsiya)ga uchraydi. Qutblanish (P) qiymati maydon kuchlanishiga proporsionaldir, ya'ni

$$P = \zeta E \quad (3.23)$$

bu yerda ζ – proporsionallik koeffitsiyenti.

Tashqi maydon kuchlanishi (E) va qutblanish (R) qiymati elektrik siljish vektori (induksiya)ni ifodalaydi.

$$D = E + 4\pi P = E(1 + 4\pi\zeta) = E\varepsilon \quad (3.24)$$

Dielektrik o'tkazuvchanlik (ε) sistemani makroskopik tavsifi bo'lib hisoblanadi va u molekulyar va disperslik parametrlariga bog'liq bo'ladi.

Neft sistemalari dielektrik va suyuq organik yarim o'tkazgichlar sinflariga nisbatan oraliq holatni tutadi. Ularni elektr o'tkazuvchanligi 20°C haroratda keng oraliq qiymatlar egadir, masalan, tiniq neft mahsulotlari uchun $10^{-12} - 10^{-10}$ Sm/m ga, qoldiq fraksiyalarda $10^{-9} - 10^{-8}$ Sm/m ga tengdir. Ma'lumki, suyuqliklarda elektr toki zaryadini tashish turli mexanizmlar orqali ifolanadi. Zaryad tashuvchilari bo'lib ba'zan qisman darajada neftni qattiq uglevodorodlari bo'lishi mumkin.

Smola va asfaltlarni suyultirgan eritmalarini qutblanish xossalarini o'rganishda dielektriklarga taalluqli Klauzius – Mossoti – Debay tenglamasidan foydalanishlari mumkin:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_D + \alpha_o) \quad (3.25)$$

bu yerda α_D – deformatsion qutblanish, $\alpha_o = \frac{\psi^2}{(3kT)_{20}}$ – oriyentatsion qutblanish,

ψ – dipol momenti.

Komponentlar zarrachalarini deformatsiyasi bilan bog'langan qutblanishni deformatsion qutblanish deb ataladi. Bunday qutblanish elektrobuluti va yadroni o'zining oldingi holatiga nisbatan siljishini hamda NO_2 , OH va shu kabi guruhlarni siljishini ham izohlaydi. Shu sababli deformatsion qutblanish (α_D) elektron va atom qutblanishlar yig'indisidan tashkil topadi, ya'ni

$$\alpha_D = \alpha_{elek.} + \alpha_{atom} \quad (3.26)$$

Yadro elektronga nisbatan kam harakatlanganligi uchun α_{atom} ni hisobga olmasa ham bo'ladi deb qabul qilingan ($\alpha_D \approx \alpha_{elek.}$).

Elektron qutblanish tajribalar asosida molyar refraksiya (R_m) qiymati orqali quyidagicha aniqlanadi:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{3}{4} \pi N_A \alpha_{elek.} \quad (3.27)$$

Oriyentatsion qutblanish ($\alpha_{oriyent.}$) teng

$$\alpha_{or.} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (3.28)$$

Bu tenglamadan ko‘rinadiki issiqlik mavjud bo‘lgandagi qutblanish absolyut haroratni teskari qiymatiga proporsional bo‘ladi. umuman olganda qutbli molekulalarni to‘liq qutblanishi (α) teng bo‘ladi.

$$\alpha = \alpha_{elek} + \alpha_{or} + \alpha_{atom} \quad (3.29)$$

va uning o‘zgarishi moddaning dielektrik o‘tkazuvchanligi (ϵ) bilan quyidagicha bog‘langandir.

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \Pi \quad (3.30)$$

Mana shu Π funksiya molyar qutblanish deb yuritiladi hamda u harorat o‘zgarishiga bog‘liq bo‘ladi, ya’ni

$$\Pi = A + \frac{B}{T},$$

Bunda

$$A = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{elek} + \alpha_{atom}); \quad (3.31) \text{ ga teng.}$$

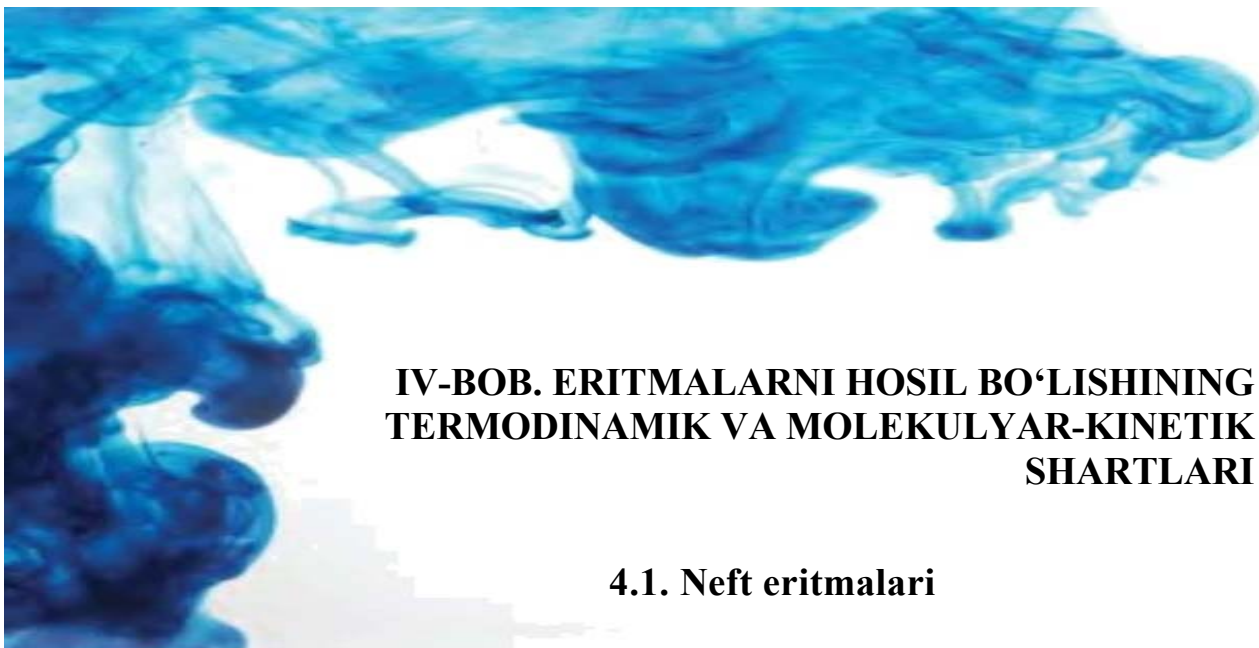
$$B = \frac{4}{9} \pi N_A \left(\frac{\mu^2}{k} \right)$$

Molekulalarni qutblanishi atom va molekulalarning o‘zaro dispersion ta’sirlanishiga bog‘liqdir, qaysiki bunday holat adsorbsiya, kondensatsiya va boshqa jarayonlardagi suyuqliklar va eritmalar xossalarida muhim o‘rin egallaydi.

Mavzularni chuqur 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-Klapeyron tenglamasidan foydalanib, qanday termodinamik ko'rsatkichlarni aniqlash mumkin?
7. Suvning holat diagrammasi misolida fazalar qoidasi tatbiqini tushuntiring.
8. Oddiy diagramma (*suyuqlanish diagramma*) ni izohlang.
9. Fizik kimyoviy tahlil usullari haqida nimalarni bilasiz?
10. Termik tahlil usuli nimaga asoslangan? Uning mohiyati.
11. Evtektika deb nimaga aytiladi? Evtetikali sistema holat diagrammasini izohlang. Evtetika nuqtasiga mos keladigan aralashma qanday xususiyatlarga ega.
12. Kongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini keltiring va izohlang.
13. Inkongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini izohlang.
14. Ikki komponentli suyuq sistemalar. D.F. Konavalov qonunlari.
15. Komponentlarning molyar bug'lanish issiqliklari va bug' fazasining tarkibi orasidagi bog'liqlik haqida Vreyvskiy qonuni.
16. Yondosh fazalar tarkibini aniqlash uchun ishlatish mumkin bo'lgan Richag qoidasini izohlang.
17. Azeotrop aralashmalar boshqa aralashmalardan nimalari bilan farq qiladi?
18. Azeotrop aralashma hosil qilish mumkin bo'lgan aralashmalarni haydash haqida nimalarni bilasiz.
19. Izomorf sistemalar deb qanday sistemalarga aytiladi?
20. Uch komponentli sistemalarni grafik usulida qanday tasvirlash mumkin?



IV-BOB. ERITMALARNI HOSIL BO‘LISHINING TERMODINAMIK VA MOLEKULYAR-KINETIK SHARTLARI

4.1. Neft eritmalari

Tashqi muhit sharoiti bilan uzviylikda bog‘liq holda organik, neft va gazli sistemalar uch xil agregat, ya’ni gaz, suyuq hamda qattiq holatda mavjud bo‘lishi mumkin. Bulardan neft uglevodorodlaridan tashkil topgan sistema o‘zgaruvchan tarkibli ko‘p komponentli suyuq aralashma bo‘lib hisoblanadi, qaysiki ular P - V - T kabi parametrlarning juda keng qiymatlari oralig‘larida molekulyar neft eritmalaridir.

Neft eritmalariga neft mahsulotlari bor distillyatlar, qazib olishdagi flyuidlar, mos ravishdagi erituvchilarda erigan neft fraksiyalari, masalan, toluolda metiletilketon bilan aralashmada erigan rafinatlarni (moylarni deparafinlashdagi) yoki moy fraksiyalarini selektiv erituvchilardagi (tozalash jarayonidagi) eritmalar kiradi. Neft va neft fraksiyalarini qayta ishlashda, jumladan, haydash hamda rektifikatsiyalash jarayonlarida suyuq holdagi neft sistemalari ideal eritmalar uchun ma’lum bo‘lgan qonunlardan chetlanadi. Ushbu chetlanish neft siste-masining tuzilishiga bevosita bog‘liq bo‘ladi.

Odatiy haroratlarda neft sistemasida uglevodorod bo‘lmagan va poliaromatik birikmalarni o‘zaro assotsiatsiyalanishi sodir bo‘ladi. Shuningdek, aromatik va parafin uglevodorodlari aralashmasida (masalan, geksadiyen, dekalinni toluol, naftalinni atsenafin bilan) ham assotsiatlar hosil bo‘lishi mumkin.

Uglevodorodlar molekulalarini ma'lum qismini assotsialangan holatda mavjud bo'lishi eritmalar xossalariga ta'sir etishi mumkin. Shu sababli suyuq eritmalarda assotsialanish darajasini baholash uchun quyidagi qovushqoqlik – harorat qiymatlari orqali quyidagicha amalga oshiriladi:

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}\right) \quad (4.1)$$

bunda, η -dinamik qovushqoqlik, A -eksponensial oldidagi ko'paytma, ΔE_{η} -qovushqoqlik oqimidagi aktivlanish energiyasi, T -harorat.

Ushbu bog'lanish Frenkel, Eyring va Panchenkovlarning ilmiy ishlarida asoslab berildi. (4.1) tenglamadagi A ni qiymati teng bo'ladi

$$A = \frac{N_A \cdot h}{V_m} \quad (4.2)$$

bu yerda, N_A -Avagadro soni, h -Plank doimiysi, V_m -molyar hajm.

Qovushqoqlik oqim holatida assotsialangan suyuqlikni A si

$$A = \frac{N_A h d}{q M_{ass}} \quad (4.3)$$

ga teng bo'ladi. Bunda d -zichlik, q -assotsiatdagi molekulalar soni, M_{ass} -assotsiatni molekulyar massasi.

Assotsiatlarni hosil bo'lish harorati n -alkanlarning molekulyar massasini ortishi bilan ko'tariladi. Misol uchun n -geksan assotsiatlarini hosil bo'lish harorati -50°C ga, n -geksadekanniki esa $+80^{\circ}\text{C}$ ga tengdir.

Eritmalarni hosil bo'lish (komponentlarni aralashtirishgacha) termodinamikasi mustaqil o'zgaruvchan V , P va T kabi kattaliklar bilan ifodalanuvchi Gibbs energiyasi (ΔG) (yoki potentsiali), Gelmgols potentsiali (ΔF), entalpiya (ΔH), entropiya (ΔS), ichki energiya (ΔU) kabi kattaliklar bilan ifodalanadi, ya'ni bunda izobarik ($P=\text{const}$) jarayonida $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ ga teng bo'ladi. k komponentli sistemalarning muvozanatga kelishi jarayonlari termodinamik parametrlar qiymati differensialangan quyidagi fundamental tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

bu yerda, dn_i -i-komponentni ushbu fazada mollari sonini o'zgarishi, μ_i - i-komponentning kimyoviy potentsiali.

Ideal eritmalarida i-komponentning kimyoviy potentsiali quyidagicha aniqlanadi:

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln n_i \quad (4.4)$$

bunda, μ_i^0 -i-komponentni ma'lum T va P dagi standart kimyoviy potentsiali (T=298K, P=1 atm), n_i -mol miqdori.

Termodinamikaning II-qonuniga muvofiq sistemani muvozanat holatiga yaqinlashtiruvchi jarayonlarni o'z-o'zicha borishi uchun Gibbs potentsialining qiymati kamayib borishi, ya'ni $\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m < 0$ bo'lishi lozim.

Shunday qilib, neft sistemasi komponentlarini o'z-o'zicha bir holatdan ikkinchi holatga o'tishi ΔH^m va ΔS^m kabi termodinamik kattaliklarni o'zgarishiga bog'liqdir, qaysiki ular quyidagicha turli issiqlik effektlariga ega bo'ladi:

Issiqlik effekti	ΔS^m	ΔH^m	ΔG^m
Ekzotermik jarayonda	>0	<0	<0
Endotermik jarayonda	>0	>0	<0

Termodinamikaning birinchi qonuniga ko'ra, $dQ = \Delta H - VdP$, bunda dQ- o'zaro o'tish issiqlik effekti. Sistemani bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni o'zgarimas bosimda olib borilgani sababli dQ=dH ga teng bo'ladi.

Demak, ushbu vaziyatlarda entalpiya va o'tish issiqligi qiymatlari bir xil bo'ladi, shunga ko'ra jarayon issiqlik effektini mikrokalorimetriya usuli bilan laboratoriya sharoitda aniqlash mumkin.

Neftning molekulyar holatdagi eritmalarini izohlashda Flori-Xaggins va Gildebrandt nazariyalaridan foydalaniladi. Past molekulyarli (1) va yuqori molekulyarli (2) eritma aralashmasi uchun ΔG ning qiymati quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$\Delta G = RT(x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2) + x_1 \varphi_2 \chi_{1,2} \quad (4.5)$$

bunda, x_1 va x_2 - 1-nchi va 2-nchi komponentlarning mol miqdori, φ_1 va φ_2 – komponentlarni hajmiy miqdorlari, $\chi_{1,2}$ - Flori-Xagginsni emperik parametri.

Gildebrand nazariyasi eruvchanlik omili (parametri) bilan bog‘liq holda quyidagicha ifodalanadi:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right)^{0,5} \quad (4.6)$$

bu yerda, ΔH - bug‘lanish entalpiyasi, T - qaynash harorati, V_m - molyar hajm.

Agar komponentlarning eruvchanligi bir-biriga yaqin bo‘lsa, ular o‘zaro cheklanmagan holda aralashadi. 4.1-rasmda neft komponentlarini tegishli erituvchilarda aralashuvini aniqlash bo‘yicha erituvchanlik parametrlarining natijalari keltirilgan.

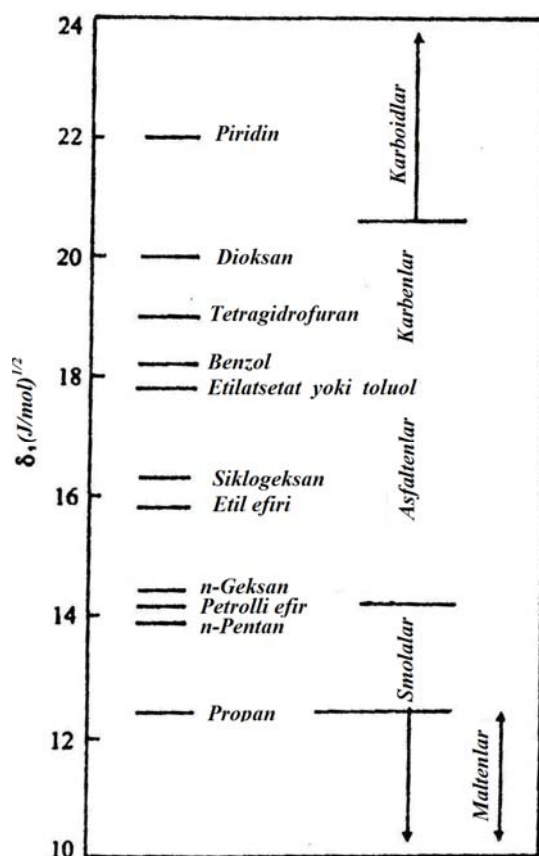
Agarda qutbli molekulalarni eritmalaridagi mavjud bo‘lishi oshsa, eruvchanlik parametrlarini hisoblash murakkablashadi.

Shunday qilib, yuqorida keltirilgan ma’lumotlarga binoan neft eritmalarini ikki xildagi tabiatiga ko‘ra (*past molekulyar erituvchida yuqori molekulyar birikmalarni erishidan hosil bo‘luvchi eritmalar hamda mikrogeterogenli sistemaligi*), ularni eritmalar nazariyasi, shuningdek, dispers sistemalar qonuniyatlari nuqtayi nazarlari bilan izohlash mumkin.

Eritmalarning sinflanishi

Eritmalar termodinamik nuqtayi nazardan uch turga bo‘linadi:

- ideal eritmalar,
- cheksiz suyultirilgan eritmalar,
- real eritmalar.



4.1-rasm. Turli erituvchilar va neft komponentlari uchun eruvchanlik parametrlari.

Ideal eritmalar deb – komponentlari aralashtirilganda alohida tortishish kuchi bo‘lmagan, hosil bo‘lishi kimyoviy ta’sirilanishsiz, $\Delta V = \text{const}$ va $\Delta H = \text{const}$ o‘zgarishsiz sodir bo‘ladigan eritmalarga aytiladi. Ularga *o‘ta suyultirilgan eritmalar* kiradi.

Ideal eritmalarining termodinamik xossalari parsial molyar kattaliklar yordamida ifodalanadi. Masalan, 1 mol eritma uchun

$$\Delta V = N_1 \Delta \bar{V}_1 + N_2 \Delta \bar{V}_2 \quad \Delta \bar{V} - \text{parsial molyar hajm}$$

$$\Delta H = N_1 \Delta \bar{H}_1 + N_2 \Delta \bar{H}_2 \quad \Delta \bar{H} - \text{parsial molyar entalpiya}$$

(4.7)

$$\Delta S_{id.} = N_1 \Delta \bar{S}_{1,id.} + N_2 \Delta \bar{S}_{2,id.} \quad \Delta \bar{S} - \text{parsial molyar entropiya} \quad \text{va hokazo.}$$

Ideal gazlar aralashganda entropiyaning o‘zgarishi

$$\Delta S_{id.} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad \text{ga teng}$$

va (4.7) tenglamadan:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1 = 0 \quad \Delta V_1 = 0 \quad \Delta S_{1,id.} = -R \ln N_1 \\ \Delta H_2 = 0 \quad \Delta V_2 = 0 \quad \Delta S_{2,id.} = -R \ln N_2 \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

Ideal eritmalarini ideal gazlardan farqi shundaki, ideal gazlarda zarrachalar orasida o‘zaro ta’siri (*tortishuv*) yo‘q, lekin ideal eritmalarining zarrachalari orasida o‘zaro ta’siri bor.

O‘xshash xossali moddalardan tashkil topgan eritmalar ideal eritmalariga mos keladi. *Masalan*, izotoplar aralashmasi, izomerlar aralashmasi, bir gomologik qatordagi moddalar aralashmasi va hokazo.

Eritma hosil bo‘lganda komponentlar kimyoviy potensialining o‘zgarishi:

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \quad (4.9)$$

Shunga ko‘ra ideal eritmalar uchun:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i; \quad d\mu_i = RT d \ln N_i = RT \frac{dN_i}{N_i} \quad (4.10)$$

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{TP} = \frac{RT}{N_i} \quad (4.11)$$

bu yerda, μ_1^0 ba μ_2^0 toza erituvchi va eruvchining kimyoviy potentsiali bo‘lsa, u holda

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln N_1 = RT \frac{dN_1}{N_1} \text{ va undan}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right) = \frac{RT}{N_1} \text{ kelib chiqadi. Shunga ko‘ra}$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln N_2 = RT \frac{dN_2}{N_2} \text{ bo‘ladi va undan}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right) = \frac{RT}{N_2} \text{ kelib chiqadi.}$$

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'sirilanishi 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 eritmalarining hamma tenglamalarini qo'llash mumkin.

Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalar termodinamikasiga bo'ysunmaydigan eritmalar - **real eritmalar** jumlasiga kiradi.

Entalpi ya'ni o'zgarmasligi bilan hosil bo'luvchi eritmalar **athermal eritma** deyiladi. Ularni hosil bo'lishidagi S qiymati hisoblangan S ($\Delta S_{\text{aralashma}} = -X_1 R \ln X_1 - X_2 R \ln X_2$) qiymatidan farq qiladi va hajm sezilarli darajada o'zgaradi.

4.2. Eruvchanlik. suyuqliklarni suyuqliklarda erishi va ekstraksiya. **Eruvchanlik. gazlarning suyuqliklarda erishi**

Erish jarayoniga tashqi sharoit ta'sirii. Eritma hosil bo'lganda muvozanat vujudga keladi $\Delta G = 0$. Binobarin, erishga harorat va bosim ta'siri o'rganilganda **Le-Shatele** printsiptan foydalanish mumkin. *Masalan, suyuqliklarda gazlarni erishiga harorat va bosimni ta'sirini ko'rsak (Genri, Dal'ton va Sechenov qonunlari), gazlarni suyuqlikda erishi qariyb har doim issiqlik chiqishi bilan sodir bo'ladi (entalpiya $\Delta H_{\text{ep}} < 0$). Shuning uchun, Le-Shatele printsiptiga muvofiq harorat ortsa, gazlarning erishi yomonlashadi, sovutilsa 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.*

Ayrim gazlarning turli haroratda suvda erishi

Harorat, K	Gazlarning eruvchanligi (1m^3 suvda / 1m^3 gaz)				
	N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂	H ₂ S
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

4.1-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.

$$P_i = kN_i \quad \text{yoki} \quad P_2 = kN_2; \quad P_2 = ka_2 \quad (4.12)$$

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, NH₃ va CO₂ 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 proportsional* $\frac{1}{K} = K_{er.}$ va haroratga bog‘liq bo‘lib, **eruvchanlik koeffitsiyenti** deyiladi. Amalda eruvchanlikni mol nisbati (N) bilan emas, balki hajm birligida ifodalash qabul qilingan, ya’ni

$$V_T = k_{er.} P_2 \quad (4.13)$$

V_T - T haroratdagi gaz hajmi.

Agar gazning hajmi $T_0=273,16\text{K}$ bilan o‘lchansa,

$$V_0 = k_{yut.} P_2 \quad (4.14)$$

$k_{yut.}$ - gazning yutilish ko'effitsienti deyiladi, ya'ni $k_{yutilish}$ gazning parsial bosimi birga teng bo'lganda, 273,16K 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,

$$\frac{V_T}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

$$\text{va} \quad \frac{K_{er.}}{K_{yut.}} = \frac{T}{T_0} = \frac{T}{273,16} \quad (4.15)$$

Gazlar eriganda *issiqlik ajraladi*. Shunga ko'ra *Le-Shatele printsipligiga* muvofiq, harorat oshishi bilan eruvchanlik kamayadi $\left(\frac{\partial N}{\partial T} \leq 0\right)$. Bu bog'lanish

$$\text{quyidagicha ifodalanadi} \quad \left(\frac{\partial \ln N}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ΔH - gazning differentsial (*parsial*) erish issiqligi. Agar bu tenglama T_2-T_1 chegarasida integrallansa:

$$\ln N = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (4.16)$$

Agar ΔH haroratga bog'liq bo'lmasa, ya'ni *turg'un son* deb faraz qilinsa:

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 \cdot T_2} \quad (4.17)$$

kelib chiqadi. N_1, N_2 lar T_1 ba T_2 - haroratdagi eruvchanlik.

Qattiq moddalarning suyuqlikdagi eritmaları (*eruvchanligi*) to'yingan eritma konsentratsiyasi bilan o'lchanadi. Qattiq moddalar eruvchanligining harorat bilan o'zgarishini **Shreder tenglamasi** ifodalaydi:

$$\frac{d \ln N}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.18)$$

N - toyingan eritma konsentratsiyasi,

ΔH - yashirin suyuqlanish (*erish*) issiqligi. Qattiq moddalar eriganda issiqlik yutilganda (ΔH) va *Le-Shatele* printsipligina binoan:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right) \geq 0$$

Harorat ortishi eruvchanlikni oshiradi. Tenglama integrallansa, ΔH harorat bilan o'zgarmaydi

$$\ln N = C - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.19)$$

C - integrallash doimiyligi. Bu tenglama to'g'ri chiziqli tenglamasidir. Demak, harorat o'zgarishi bilan eruvchanlik to'g'ri chiziqli tenglamasiga muvofiq o'zgaradi. Agar koordinatalarning ordinata o'qiga $\ln N$ va abtsissa o'qiga $\frac{1}{T}$ qo'yilsa, to'g'ri chiziqli olinadi. Bu chiziqli $\left(\ln N - \frac{1}{T}\right)$ deb faraz qilinsa:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H}{R} \quad \text{ga teng va} \quad \Delta H = R \operatorname{tg} \alpha \quad \text{bo'ladi}$$

va shunday qilib erigan moddaning yashirin suyuqlanish issiqligini hisoblab topish mumkin.

Agar tenglama T_1 dan T_2 gacha integrallansa:

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (4.20)$$

bunda: N_1 va N_2 $T_1 - T_2$ dagi eruvchanlik.

Agar eritma *real eritma* bo'lsa *Shreder* tenglamasida N ning o'rniga «a» qo'yib 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 1 ta 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, Dallton va Sechenov qonunlari kimyoda, tibbiyotda katta ahamiyatga ega. G'ovvoslarning Keson kasalligi 40m 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, 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, O₂ erishiga ta'sir qiladi.

4.3. 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 h.z.

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 4ga bo'lish mumkin:

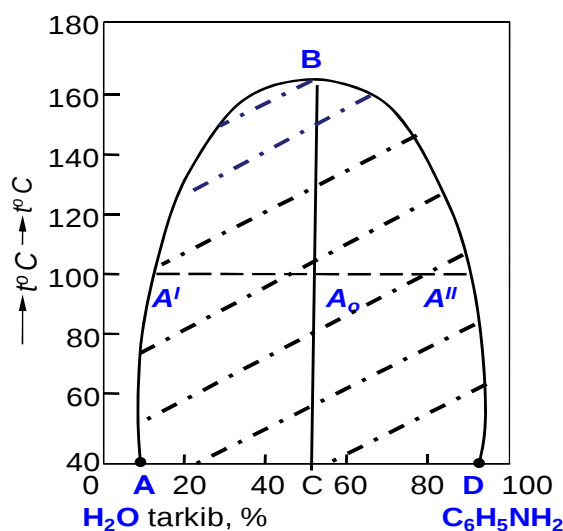
1. Yuqori kritik erish haroratili;
2. Pastki kritik erish haroratili;
3. Yuqori va pastki kritik erish haroratili;
4. Kritik erish haroratisiz.

Bu suyuqlik sistemalari $P=\text{const}$ 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 bir oz anilin (20 °C da 3,1 %) va anilin qatlamida bir oz suv (20 °C da 5 %) erigan bo‘ladi. Harorat ortganda ular bir-birida ko‘proq eriy boshlaydi. Bu 4.2-rasmda ko‘rsatilgan **AA'B** anilin suvda va **DA''B** suvning anilindagi eruvchanligini haroratga qarab o‘zgarishini ko‘rsatadi.



4.2-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*.

Yuqori kritik erish harorati $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

4.2-jadval

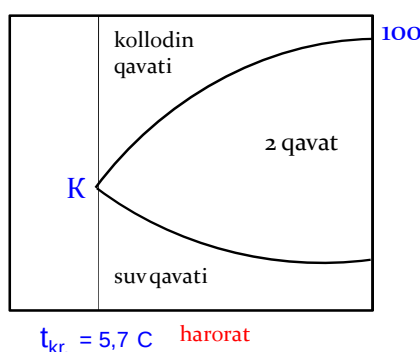
T, °C	100 g anilindagi suv	100 g suvdagi aniline
20	5.0	3.3
40	6.0	3.8
60	7.8	4.8
80	8.6	5.7
100	11.0	7.2
120	14.9	9.1
140	20.3	14.3
160	28.3	24.9
169	51.4	48.6

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 bo'yicha 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

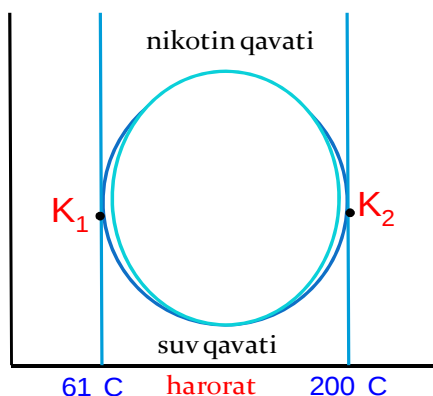
Ba'zi suyuqliklarda aksincha, past haroratlarda cheksiz eruvchanlik ro'y beradi, yuqoriroq haroratda suyuqliklar ikki qavatga ajraladi. Ularda eruvchanlikning *pastki kritik harorati* mavjud

Masalan: *kollidin-suv*



3) pastki va yuqori kritik erish haroratili (*nikotin-suv, suv-izoamil spirt*)

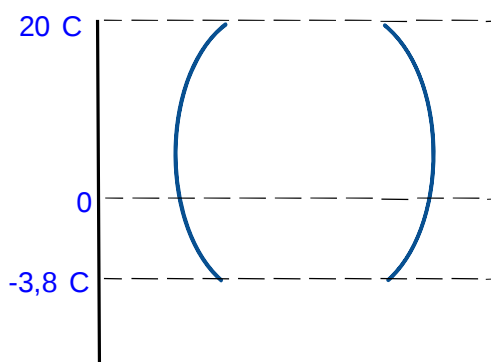
Ba'zi suyuqliklar ham yuqori, ham pastki kritik erish haroratlariga ega bo'ladilar.



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 dan pastda muzlab 1% suvning efirdagi eritmasi vujudga keladi. 20°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 halal 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 $t_{H_2O} = 100^{\circ}C$ $t_{qayn.C_6O_6} = 80^{\circ}C$ 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.

4.4. Ikki suyuqlik qavatida uchinchi moddaning taqsimlanishi. Ekstraktsiya

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 iod solinsa, u suv va xloroform qatlamlarida erib taqsimlanadi. Iod xloroformda yaxshiroq erigani uchun xloroform qatlamida iodning miqdori ko‘proq bo‘ladi. Iod qancha qo‘shilishidan qat’iy nazar uning xloroform va suv qatlamlaridagi nisbati bir

xilda bo‘ladi. Muvozanatda bu uchinchi moddaning kimyoviy potentsiali ikkala qavatda bir xil bo‘ladi: $\mu_1 = \mu_2$. Kimyoviy potentsiallar ifodasiga ko‘ra:

$$\mu_{0,1} + RT \ln a_1 = \mu_{0,2} + RT \ln a_2 \quad (4.21)$$

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 potentsiali.

(4.21) tenglamadan

$$\ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{1}{RT} (\mu_{0,1} - \mu_{0,2}) = \ln K \quad (4.22)$$

yoki

$$K = \frac{a_2}{a_1} \quad (4.23)$$

K - taqsimlanish koeffitsiyenti.

(4.23) tenglama – **taqsimlanish qonunining** umumiy ifodasidir.

Taqsimlanish qonuni uch komponentli sistemaning muvozanat holatini ifodalaydi. (4.23)ga muvofiq, ma’lum haroratda $K = \text{const}$. 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 eritmalar*da aktivlik o‘rniga konsentratsiya’ni qo‘llash mumkin:

$$K' = \frac{C_2}{C_1} \quad (4.24)$$

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' -lar bir-biri bilan quyidagicha bog'langan bo'ladi:

$$K = \frac{a_2}{a_1} = \frac{\gamma_2 e_2}{\gamma_1 c_1} = k' \frac{\gamma_2}{\gamma_1}. \quad (4.25)$$

*Kuchli suyultirilgan sistemalarda $K=K'$. (4.23,24) 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:

$$K'' = K_D K' = \frac{C_2''}{C_1} \quad (4.26)$$

(4.26) 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 (4.23) 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.

Ekstraktsiya. Ekstraktsiya jarayoni moddaning bir-biri bilan amalda aralashmaydigan erituvchilar o'rtasida taqsimlanishiga asoslangan. Moddalarni eritmadan yoki qattiq moddalardan boshqa erituvchi (**ekstragent**) yordamida ajratib olishga **ekstraktsiya** deyiladi.

Ekstragent – eritma erituvchisi bilan aralashib ketmasligi;

- erigan modda unda yaxshiroq erishi kerak.

Ekstraktsiya sanoatda keng qo'llaniladi. *Masalan*, benzol (*ekstragent*) yordamida chigitdan yog' ajratib olinadi. Yoki o'simliklardan efir moylari, glikozidlar, alkaloidlar va boshqa fiziologik aktiv moddalar ekstraktsiya qilib ajratib olinadi. Ekstraktsiya jarayoni *taqsimlanish qonuniga asoslangan*

bo'lgani uchun, K ning qiymati *Idan* qancha katta bo'lsa, modda shuncha ko'p ajratib olinadi.

Ekstraksiya'ni *bir marta* ya'ni, ekstragentni bir marta qo'shib olib borish mumkin va *bir necha bosqichda*, yani, 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:

$$C_1 = \frac{g_1}{V_1} \quad C_2 = \frac{(g_0 - g_1)}{V_2} \quad (4.27)$$

bu qiymatlar (4.24) tenglamaga qo'yilsa:

$$K' = \frac{C_1}{C_2} = \frac{g_1 V_2}{V_1 (g_0 - g_1)} \quad (4.28)$$

bundan,

$$\begin{aligned} K \cdot g_1 V_2 &= g_0 V_1 - g_1 V_1 \\ K \cdot g_1 V_2 + g_1 V_1 &= g_0 V_1 \quad g_1 (K \cdot V_2 + V_1) = g_0 V_1 \\ g_1 &= g_0 \frac{K' V_1}{K' V_1 + V_2} \quad \text{yoki} \quad g_1 = g_0 \frac{V_1}{K \cdot V_2 + V_1} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Agar birinchi eritma yana shu miqdordagi V_1 - ekstragentning yangi miqdori (*porsiyasi*) bilan ishlansa, birinchi erituvchida *ekstraksiya qilinmasdan qolgan modda* g_2 bo'ladi:

$$g_2 = g_1 \frac{K' V_1}{K' V_1 + V_2} = g_0 \left(\frac{K' V_1}{K' V_1 + V_2} \right)^2 \quad (4.30)$$

agar bu jarayon n marta takrorlansa, ekstraktsiya qilinmasdan qolgan modda miqdori

$$g_n = g_0 \cdot \left(\frac{K'V_1}{K'V_1 + V_2} \right)^n \quad \text{yoki} \quad g_n = g_0 \left(\frac{V_1}{K \cdot V_{2/n} + V_1} \right)^n \quad (4.31)$$

bo'ladi. n marta ekstraktsiya qilingandan so'ng qolgan modda miqdori g_n ga teng bo'lsa, ekstraktsiya qilingan miqdori $g_e = g_0 - g_n$ bo'ladi:

$$g_e = g_0 \left[1 - \left(\frac{K'V_1}{K'V_1 + V_2} \right)^n \right] \quad (4.32)$$

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 ekstraktsiya qilinmasdan qolgan modda g_n bo'lsa, ekstraktsiya qilingan miqdori $g'_e = g_0 - g'_n$ bo'ladi:

$$g'_e = g_0 - g'_n = g_0 \left[1 - \frac{K'V_1}{K'V_1 + nV_2} \right] \quad (4.33)$$

(4.32) va (4.33) tenglamalardan ko'rinib turibdiki, $g_e \geq g'_e$ ekstragentning ma'lum miqdori bilan ekstraktsiya ekstragentning kichik ulushlarida bir necha bor olib borilganda, shu umumiy sarflangan ekstragent miqdori bilan bir yo'la olib borilgandagiga nisbatan ko'proq modda ekstraktsiya qilinadi. Demak, kichik portsiyalar bilan qayta-qayta ekstraktsiya qilingan taqdirda yaxshi natija chiqishi bilan birga, erituvchi ham kam sarf bo'ladi. Lekin, bo'lib-bo'lib ekstraktsiya qilish ko'p vaqt talab qilishi va ko'p energiya sarf bo'lishini ham hisobga olish kerak.

Sanoatda ekstraktsiya *qarshi oqim printsipli* bilan amalga oshiriladi. Ekstraktsiya qilinayotgan suyuqlik kolonnada pastdan yuqoriga berilsa, ekstragent yuqoridan pastga tomon yuboriladi.

Hamma qavatlarida ekstraktsiya qilinuvchi eritma va ekstragent o'rtasida muvozanat qaror topadi. Kolonnaning yuqori qismida toza ekstragent ekstraktsiya qilinuvchi eritma bilan uchrashib, undan ekstraktsiya qilinuvchi moddaning so'nggi miqdorlarini ajratib oladi.

Kolonnaning pastki qismida ekstragent eritmaning yangi ulushi bilan uchrashadi va ekstragentda ekstraksiyalanayotgan modda miqdori ortadi.

4.5. Eritmalarni elektr o'tkazuvchanligi. Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi

Ionlarning harakatchanligi va tashish soni

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik. Elektrolit eritmalarida 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**) $R = \rho \frac{l}{S}$ bo'ladi, bunda:

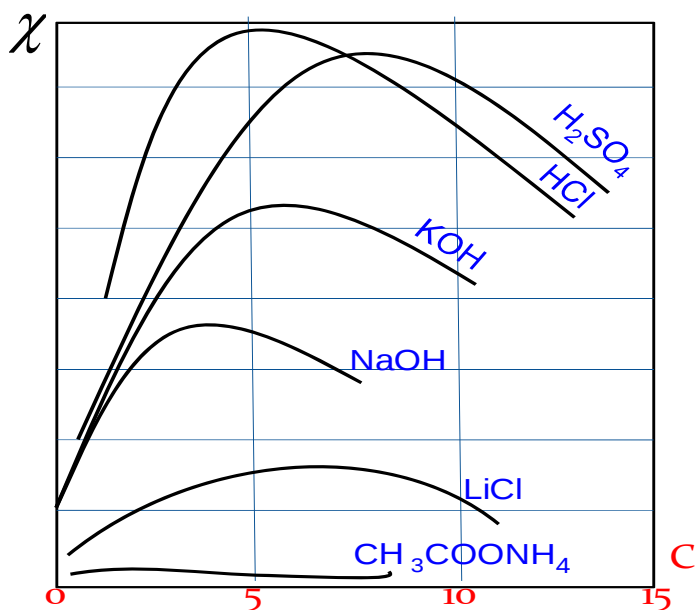
l – o'tkazgichning uzunligi; **S** – uning ko'ndalang kesim yuzasi; ρ – solishtirma qarshilik.

Kuzatilgan qarshilikni teskari qiymati kuzatilgan elektr o'tkazuvchanlikka tengdir, ya'ni $\lambda_{kuz} = \frac{1}{R}$. Xuddi shunga o'xshash holda ρ -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 m² (1 sm² yuzali) ikki tekis elektrodlar orasida joylashgan suyuqlikning elektr o'tkazuvchanligidir. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik o'lchami **Om⁻¹m⁻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 quyidagi-lardir:** elektr o'tkazuvchanlik ionlarning soniga va ularning harakat

tezligiga bog'liq. Konsentratsiya o'zgarishi bilan kuchsiz elektrolitlar ionining harakat tezligi deyarli o'zgarmaydi.



4.3-rasm. λ_c ni konsentrasiyaga bog'liqligi:

1- H_2SO_4 ; 2-HCl; 3-KOH; 4- $MgSO_4$; 5- CH_3COOH .

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 (4.3-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.

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 eritmalarining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi **2-2,5** barobar ortadi.

Suyultirilgan elektrolit eritmalarini solishtirma elektr o'tkazuvchanligi (λ_c) ni haroratga bog'liqligi quyidagi tenglama bo'yicha ifodalanadi:

$$\lambda_{c(t)} = \lambda_{c(25^\circ C)} [1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2] \quad (4.34)$$

$$\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174)$$

bunda- $\lambda_{c(25^\circ C)}$ -25°C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, α va β - elektr o'tkazuvchanlikning harorat koeffitsiyentlari, kuchli kislotalarda $\alpha=0,0164$, kuchli asoslarda $\alpha=0,0190$, tuzlarda $\alpha=0,022$

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 m² (1 sm²) tekis yuzaga ega bo'lgan elektrodlar orasiga joylashib, tarkibida **1 kg- ekvivalent** (yoki 1g - ekvivalent) erigan modda bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

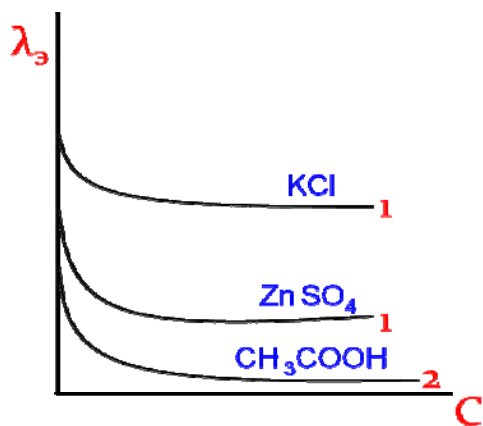
Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ_e quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$\lambda_e = \frac{\chi_c}{C} = \chi_c \cdot V; \quad V = M^3$$

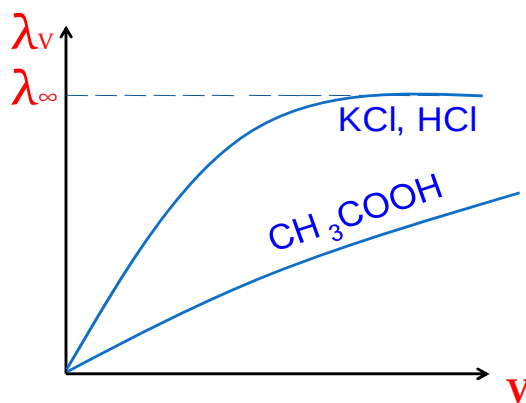
$$\text{yoki} \quad \lambda_s = \frac{\lambda_c 1000}{C} = 1000 \lambda_c \cdot V; \quad V = n \quad (4.35)$$

bu yerda: **C** – eritmaning kg-ekv. Yoki g·ekv. bilan ifodalangan (normal) konsentratsiyasi, **V** – konsentratsiyaga teskari miqdor – eritmaning suyultirilganligi (1 kg-ekv yoki gr-ekv), ya'ni erigan modda tutgan eritma hajmi m³ (yoki litr bilan). Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning o'lchami **Om⁻¹ · m²/(kg-ekv)**, yoki **Om⁻¹ · sm²/(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 $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2$ ($\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2$) 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 gramm-ekvivalent) qolib, **eritmaning hajmi o'zgaradi**. Tuzning, ya'ni eritmaning konsentratsiyasi oshishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kamayadi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, *suyultirish bilan* ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning ortishi *chegarasiz bo'lmaydi* (4.5-rasm). Ma'lum suyultirishdan so'ng elektr o'tkazuvchanlikning ortishi *to'xtaydi*, chunki suyultirib borish bilan ionlar orasidagi masofa ortadi – ionlarning elektrodan-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 (1g - ekv), ya'ni ionlar soni o'zgarmaydi.



4.4-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka eritma konsentratsiyasining ta'siri



4.5-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning eritma suyultirilishi bilan o'zgarishi

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

$$\lambda_{\alpha} = K \cdot \alpha \quad \alpha=1 \text{ bo'lsa, } K = \lambda_{\infty} \quad \lambda_{\alpha} = \lambda_{\infty} \cdot \alpha \quad (4.36)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\infty}} - \text{bu nisbat eritmadagi elektrolitning haqiqiy dissotsiatsiyanish}$$

darajasini bildiradi. Bu formula **Arrenius** tomonidan taklif qilingan bo'lib, tajriba asosida topilgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib, elektrolitning dissotsiatsiyanish darajasini hisoblab topish imkonini beradi.

$$\frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\infty}} \text{ elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deb ataladi: kuchli elektrolitlarda}$$

bu nisbat $f = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\infty}}$ bilan belgilanadi.

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_{α} dan farqi, konsentratsiyasi (C) molyar miqdorda bo'ladi, ya'ni:

$$\begin{aligned} \lambda_m &= \frac{\lambda_{\alpha}}{C} = \lambda_{\alpha} \cdot V; (V = m^3) \\ \lambda_m &= \frac{\lambda_{\alpha} \cdot 1000}{c}; (V = l) \end{aligned} \quad (4.37)$$

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), dissotsiyanish darajasi α - bo'lsa, ionlarning konsentratsiyasi C_{α} bo'ladi. Bu elektrolit orqali elektr oqimi o'tib, kuchlanishning ayirmasi $E=I \cdot R$ bo'lsin; **U** - kationlarning harakat tezligi, **V** anionlarning harakat tezligi bo'lsin. Endi *ionlar bir sekunda 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

$$I = C\alpha FU + C\alpha FV \quad \text{yoki} \quad I = (C\alpha FU + C\alpha FV)/1000 \quad (4.38)$$

bu yerda, $(C\alpha)$ - ionlarning konsentratsiyasi bo'ladi. F -bir kg-ekv (gr-ekv) ionning olib o'tgan elektr miqdori bo'lib, **Faradey** qonuniga ko'ra taxminan $(9,65 \cdot 10^7 \text{ klG} \cdot \text{kg-ekv} (96500) \text{ kulonga})$ teng: Bir kg-ekv ionning tashib o'tgan elektr miqdori F_u - bo'ladi; $(C\alpha)$ kg-ekv ionning tashib o'tgan elektr miqdori $(C\alpha)$ - teng bo'ladi. $C\alpha FU$ -kationlarning, $C\alpha FV$ -anionlarning olib o'tgan elektr miqdori.

Olib o'tilgan umumiy elektr miqdoridan:

$$n_+ = \frac{C\alpha FU}{C\alpha FU + C\alpha F_u} = \frac{U}{U + V} \quad (4.39)$$

qismini kationlar,

$$n_- = \frac{C\alpha FV}{C\alpha FU + C\alpha FV} = \frac{V}{u + V} \quad (4.40)$$

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. (4.38,39 va 40) tenglamalardan

$$n_+ + n_- = 1 \quad (4.41)$$

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{u}{V} \quad (4.42)$$

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 (4.6-rasm).

	+Anod		-Katod
a	+10 -10	+10 -10	+10 -10
B	+7 -12	+10 -10	+13 +8
c	+7 -7	+10 -10	+8 -8
	(-5)		(+5)

4.6-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 (*v* 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 elektrodga 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:

$$P_k=10-8=2; \quad P_a=10-7=3$$

bo'ladi. Umuman:

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{u}{v} = \frac{P_a}{P_k}$$

yoki

$$\frac{P_a}{P_k} = \frac{n_+}{n_-} \quad (4.43)$$

bundan

$$n_+ = \frac{P_a}{P_a + P_k}; \quad n_- = \frac{P_k}{P_a + P_k} \quad (4.44)$$

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 eritmalarida ionlar tartibsiz harakatda bo‘ladi va undan elektr toki oqimi o‘tkazilsa ionlarni 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 eritmalaridagi ionlarni absolyut harakat tezligi (v) $0,0004$ da $0,0008 \text{ sm}^2 \text{ b}^{-1} \text{ sek}^{-1}$ qiymatlar oralig‘da bo‘ladi. Eng yuqori harakat tezligiga gidroksoniy (H_3O^+) va gidroksil (OH^-) ionlari egadir, ya’ni ularni tezligi 25°C da $v_{\text{H}_3\text{O}^+}=0,003625$, $v_{\text{OH}^-}=0,002048$ ga teng. Yuqorida ionlar olib o‘tgan umumiy elektr oqimi miqdori:

$$I = (C\alpha F U + C\alpha F v) \text{ ga teng}$$

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.

$$\text{Demak: } \lambda_c = C\alpha F U + C\alpha F V \quad (4.45)$$

tenglamaning ikki tomonini C ga bo‘lsak va (4.42) ni e’tiborga olsak:

$$\lambda_e = \alpha(FU_o + FV_o) = \alpha F(U_+ + V_-) \quad (4.46)$$

bo‘ladi. Kuchli elektrolit va suyultirilgan kuchsiz elektrolitlarda $\alpha=1$ bo‘ladi.

Ion tezligi eritmadan o‘tayotgan elektr toki oqimining kuchlanishiga (E) va eritma temperaturasiga proportsionaldir. $E=1$ va $T_q=298^0 \text{ K}$ bo‘lganda ionlar tezligi ionlarning absolyut tezligi deb ataladi va U_0 , V_0 bilan belgilanadi. Demak, $\alpha=1$ bo‘lganda, $\lambda_0, \lambda_\infty$ ga teng bo‘ladi. Shunga binoan $\alpha=1$ bo‘lganda (4.45) tenglamadan

$$\lambda_\infty = F U_0 + F V_0 \quad (4.47)$$

bo‘ladi. (4.45, 4.47) tenglamalardan

$$\lambda_0 = \alpha \lambda_\infty \cdot \frac{U + V}{U_0 + V_0} = \alpha \lambda_\infty f_\lambda$$

$f_{\lambda} = \frac{U+V}{U_0+V_0}$ elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyentidir. Suyultirilgan kuchsiz

elektrolit eritmalarida $f_{\lambda} = 1$ bo'ladi va bu xil eritmalar uchun

$$\alpha = \frac{\lambda_+}{\lambda_{\infty}} \quad (4.48)$$

Shunday qilib, eritmaning dissotsiyalanish darajasi elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash yo'li bilan ham aniqlanishi mumkin.

$\lambda_+ = FU_0$, $\lambda_- = FV_0$ deb olsak (4.47) tenglamadan

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_- \quad (4.49)$$

bo'ladi, bu yerda λ_+ , λ_- *kation va anion harakatchanligi*. Shunday qilib, cheksiz suyultirilgan kuchsiz elektrolit eritmalarining 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 1kg-ekvivalent (1 gramm-ekvivalent) ion tashib o'tgan zaryad miqdoriga (F) ga ko'paytmasi 1 kg-ekv (gr-ekv) ionning vaqt birligida 1m 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 eritmalarini cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblab chiqish mumkin. λ_+ , λ_- lar qiymatini ma'lumotnomalardan ham topish mumkin bo'ladi.

Ionlar tezligining o'zaro nisbati $\left(\frac{U}{V}\right)$ maydonning kuchlanishi (E) ga deyarli bog'liq emas. Demak, $\frac{U}{V} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$ yoki

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{U}{V} = \frac{n_+}{n_-} = \frac{1-n}{n_-}, \quad \text{bundan} \quad \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\lambda_-} = \frac{1}{n_-}$$

yoki

$$n_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ \lambda_-}; \quad n_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ \lambda_-}$$

$$\text{bo'lganligi uchun} \quad \lambda_- = n_- \lambda_\infty; \quad \lambda_+ = n_+ \lambda_\infty \quad (4.50)$$

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:

$$\lambda_+(\lambda_-) = Ae^{-\theta/RT} \quad (4.51)$$

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:

$$\lambda_\infty \cdot \eta = const \quad (4.52)$$

Bu tenglama **Valden – Pissarjevskiy** 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 muvozanat konstantasi qiymatini aniqlash tenglamasiga $\alpha = \frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}$ ning qiymatini qo'ysak:

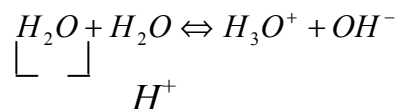
$$K = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{C\lambda_0^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_0)} \quad (4.53)$$

$$\text{yoki} \quad \lambda_0 = \frac{K}{2C} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K}} - 1 \right) \lambda_\infty \quad (4.54)$$

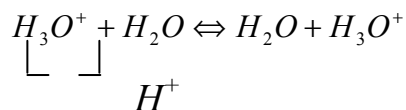
Bu tenglama **Ostvaldning suyultirish qonuni** yoki to'g'ridan to'g'ri suyultirish qonuni deb ataladi. Bu qonun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ_∞ ni eritma konsentratsiyasi bilan o'zgarishini ifodalaydi.

H_3O^+ va OH^- ionlardan boshqa ionlarning harakatchanligi $T=291^0\text{ K}$ (18° C) da $10\text{--}70\text{ Om}^{-1}$ chamasi bo'lsa, H^+ ning harakatchanligi $300,6\text{ Om}^{-1}$ 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:

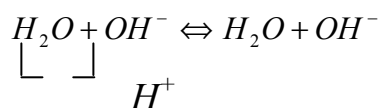
suvning dissotsialanishi quyidagicha boradi:



Proton bir suv molekulasidan ikkinchi suv molekulasiga o'tadi. Hosil bo'lgan gidroksoniy ioni esa tartibsiz harakat qilib, o'z navbatida atrofidagi suv molekulalariga proton beradi:



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 harakatlanadi, bir molekuladan ikkinchi molekulaga «sakrab» harakatlanadi. Shunday qilib, proton estafeta ko'rinishida harakat qiladi. Xuddi shunday OH^- anod tomon harakat qiladi.



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} sek 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.

4.6. Konduktometrik tahlil qilish usuli

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 kontsentratsiyasini hisoblab topish mumkin. Bu usulning kamchiligi- *murakkab asboblarni 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 byuretkaga 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.*

Ionlarning molyar harakatchanligi qiymatlarini tahlil qilib, quyidagi qoidalarini keltirib chiqarish mumkin:

1. *Teng kontsentratsiyali 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.

4.3 – jadval

Ayrim ionlarning suvli eritmadagi molyar harakatchanligi (T=298 K)

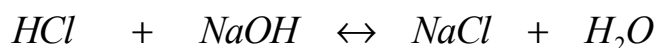
Ion	$1 \times 10^4,$ $\text{Om}^{-1} \text{ m}^2/\text{mol}$	Ion	$1 \times 10^4,$ $\text{Om}^{-1} \text{ m}^2/\text{mol}$
H^+	349,8	Ag^+	61,9
Li^+	36,6	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9
K^+	73,5	OH^-	198,3

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 0,1n bo'lsin. Eritmaning $\lambda_{\infty} = \ell_{\text{H}^+} + \ell_{\text{Cl}^-} = 315 + 65,3 = 380,3$ ga teng.



$$V = 10\text{ml} \quad C = 0,1\text{n}$$

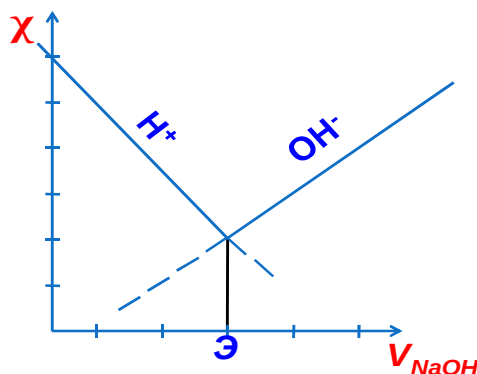
$$C = ? \quad V = ?$$

Titrlashni olib borish uchun **Kolraush sxemasi yig'iladi**. Idishga konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan **HCl** eritmasi solinadi. Idish tepasiga byuretkka 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 dissotsiylanmayadigan suv hosil bo'ladi. Vodorod o'rnida eritmada unga nisbatan kam harakatlanadigan Na^+ qoladi ($\ell_{\text{Na}^+} = 43$). Eritma batamom neytrallanadi, unda asosan, **Na va Cl** ionlari bo'ladi: $\lambda_{\infty} = 65,3 + 43 = 108,3$ 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, rasmda ko'rsatilgan egri chiziq hosil bo'ladi.

Titrlash davomida hosil bo'lgan egri chiziqning singan joyidan abtsissa 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:*



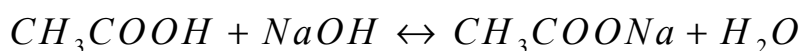
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1(HCl)}; \quad N_1(HCl) = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

V_1 – berilgan HCl hajmi;

V_2 – titrlash uchun ketgan ishqorning miqdori, grafikdan topiladi;

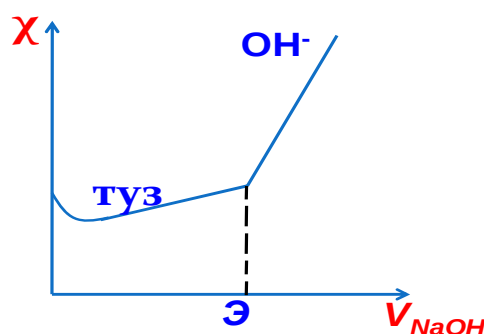
N_2 – ishqor konsentratsiyasi.

2) Kuchsiz kislotani (masalan, sirka kislotasi), kuchli asos (NaOH) bilan titrlash:



$$C = ? \quad C = 0,1n$$

$$V = 10ml \quad V = ?$$



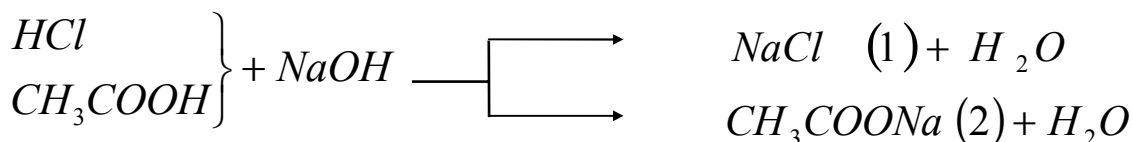
Titrlash davomida yomon dissotsiylanadigan kislota yaxshi dissotsiylanadigan uning tuziga almashinadi. Shuni hisobiga elektr o'tkazuvchanlik asta-sekin ortib boradi. Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik **OH⁻ ionlari** hisobiga keskin ortadi.

3. Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli asos bilan titrlash:

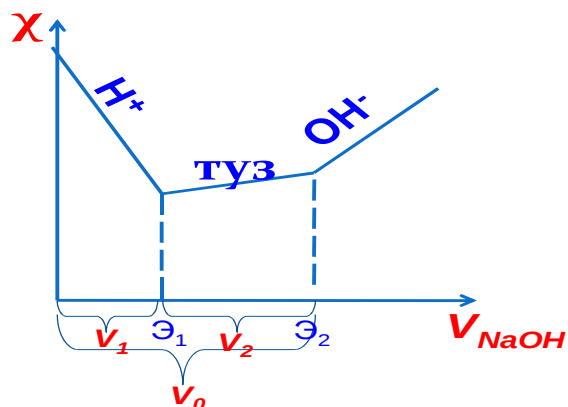


$$C = ? \quad C = ? \quad C = 0,1n$$

$$V = 5ml \quad V = 5ml \quad V = ?$$



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.*

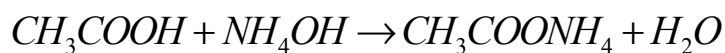


V_0 – aralashmani titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;

V_1 – HCl ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;

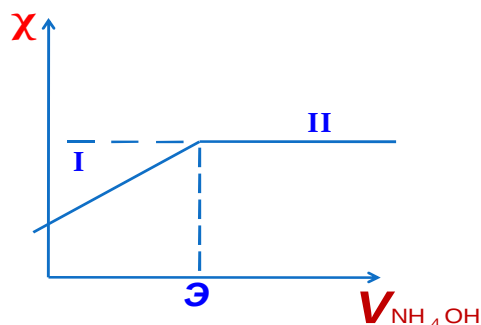
V_2 – CH_3COOH ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi.

4. Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan titrlash:



$$C_1 = ? \quad C_2 = 0,1n$$

$$V_1 = 10\text{ml} \quad V_2 = ?$$

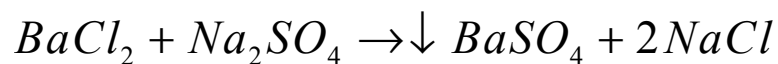


I chiziq – $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (yaxshi dissotsiyanlanishi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi).

II chiziq – NH_4OH (kam dissotsiyanlanadi).

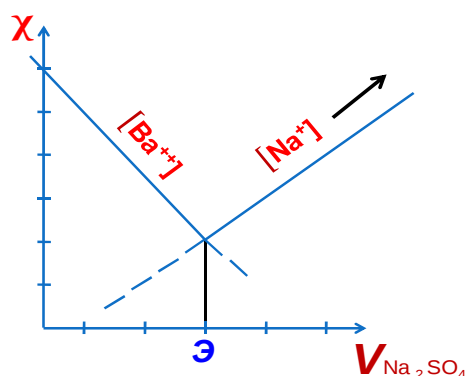
Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik qariyb o'zgarmaydi. Chunki, hosil bo'lgan tuz – kuchli elektrolit bo'lgani uchun ortiqcha qo'shilgan *kuchsiz asos* elektr o'tkazuvchanlikka ta'siri ko'rsatmaydi.

5. Tuzni tuz bilan titrlash (yoki cho'ktirish reaksiyasiga asoslangan konduktometrik titrlash):



$$C_1 = ? \quad C_2 = 0,1n$$

$$V = 10\text{ml} \quad V_2 = ?$$



$$\ell_{\text{Na}^+} = 43, \ell_{\text{Ba}^{++}} = 55, \ell_{\text{Ba}^{++}} > \ell_{\text{Na}^+}$$

bo'lganligi uchun elektr o'tkazuvchanlik avval kamayadi. Ekvivalent nuqtadan so'ng **ionlarning soni ko'payishi hisobiga** yana ortadi

Mavzularni chuqur o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Elektrolitik dissotsiatsiyanish nazariyalari (Arrenius, Kablukov va boshqalar).

Dissotsiatsiyanish 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 eritmalarining 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?

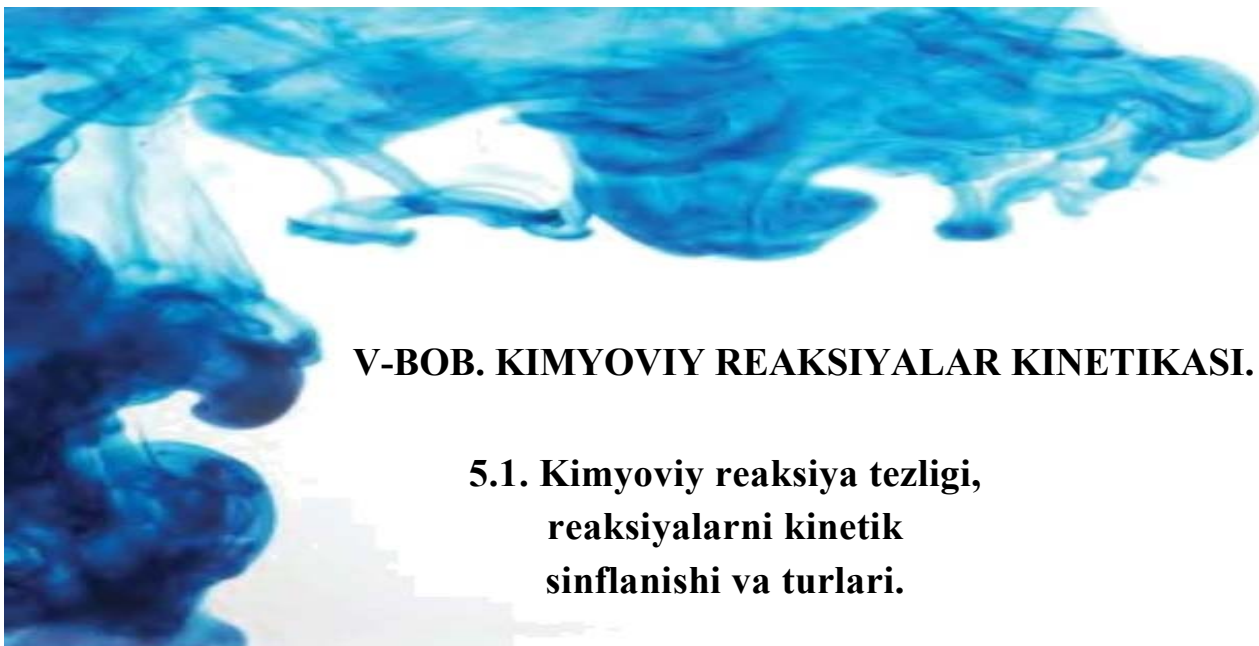
10. Ionlarning harakatchanligi deganda nimani tushunasiz?

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.



V-BOB. KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASI.

5.1. Kimyoviy reaksiya tezligi, reaksiyalarni kinetik sinflanishi va turlari.

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.5.Rakovskiy** va boshqalarning ishlari muhim ahamiyatga ega.

Neft va gaz xomashyosini termik krekinglash jarayonini tezlik konstantalari turlichadir. Masalan, parafin uglevodorodlarini termik krekinglashda past molekulali komponentlarni hosil bo'lish tezligi parchalanish darajasiga bog'liq bo'ladi. oddiy tuzilishga ega bo'lgan parafin uglevodorodlari, termik jihatdan barqarordir. Misol uchun, metan 700-800 °C dan past haroratda parchalanmaydi. Etan va propan degidrogenizatsiyalash reaksiyalariga moyil bo'lib mos ravishda olefin uglevodorodlarini hosil qiladi.

Neft va gaz tarkibiga kiruvchi naften uglevodorodlarini asosiy vakili siklopentan va siklogeksandir. Ushbu moddalar mos holda 49 va 81 °C qaynash haroratiga ega bo'lib doimo suyuq fazada mavjud bo'ladi. naften uglevodorodlari parafin uglevodorodlariga nisbatan termik chidamli (5.1-jadval)

5.1-jadval

Naften va parafin uglevodorodlarining krekinglash tezlik konstantalari

Uglevodorodlar nomi	Krekinglash tezlik konstantalari (k), $k \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$		
	500 °da	550 °da	600 °da
Siklopentan	0,015	0,17	1,3
Siklogeksan	0,025	0,27	2,2
Dekalin	0,37	5,0	49,0
Tetralin	0,26	2,8	22,0
n-geksan	0,68	6,9	55,0
n-dekan	4,9	50,0	-

Aromatik uglevodorodlardagi benzol halqasi termik jihatdan mustahkam, biroq benzol osonlikcha vodorod chiqarib difenilga aylanishi mumkin:



Bu qaytar jarayon hisoblanadi va shu sababli vodorod bosimi oshirilsa jarayon muvozanati benzol hosil bo'lish tomoniga siljiydi. Aromatik uglevodorodlarni krekinglash jarayonini tezlik konstantasi (500 °C haroratda) 5.2-jadvalda keltirilgan.

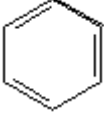
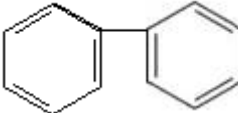
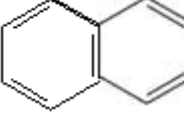
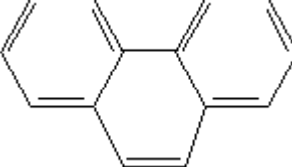
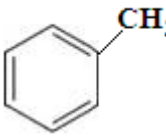
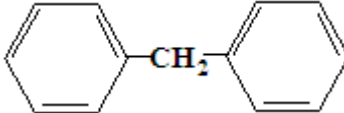
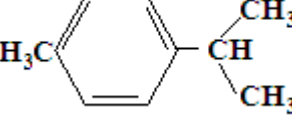
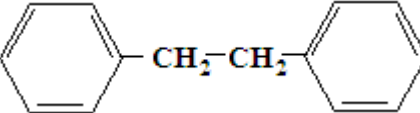
Neftni qayta ishlashdagi qoldiq uglevodorodlarni termik krekinglash o'ziga xos bo'lgan holatda amalga oshadi. Bunda odatda reaksiya xomashyosi va mahsulotlari aralash fazali (suyuq va bug') holatda mavjud bo'ladi. Agar harorat

qancha yuqori bo'lsa bug' faza qismi shuncha ko'p ortib boradi va natijada reaksiya aralashmasining hajmi (V , m^3) ortib boradi. Agarda ma'lum vaqt birligi ichida o'tuvchi reaksiya xomashyosi va mahsulotining o'rtacha hajmini v bilan belgilasak, u hol jarayonni borish vaqti $\tau = \frac{V}{v}$ (sek) ga teng bo'ladi va shunga ko'ra

$$V = \tau \cdot v \quad (5.1)$$

5.2-jadval

Harorat 500 °C bo'lgandagi aromatik uglevodorodlarni termik krekinglash tezlik konstantalari

Uglevodorodlar nomi	Moddani struktura formulasi	Tezlik konstantasi, $k \cdot 10^4 \text{ sek}^{-1}$
Benzol		0,17
Difenil		0,16
Naftalin		0,0081
Fenantren		0,76
Toluol		0,54
Difenilmetan		1,7
Simol		15
Dibenzol		>130

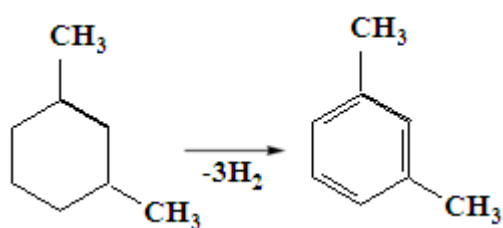
Bug‘ faza miqdori ortishi bilan v ni qiymati ham ortib boradi, natijada mutanosib ravishda reaksiya zonasini talab etiladigan hajmi ham ortadi.

Katalitik krekinglash jarayonlari quyidagi birinchi tartibli reaksiyalar kinetikasi bilan ifodalanadi:

$$n_0 x = -\beta n_0 \ln(1-x) - \alpha, \quad (5.2)$$

Bu yerda, n_0 – xomashyoni reaktorga berish tezligi, x – xomashyoni mahsulotga aylanish darajasi, α – krekinglash tezligiga proporsional bo‘lgan kinetik koeffitsiyent, β – o‘zgarmas koeffitsiyent. Tenglamadagi α ni qiymati qanday katalizator (seolit yoki alyumosilikatlar) ishlatilishiga hamda xomashyoni molekulyar massasi, katalizatorni maydalanganlik darajasi va haroratga bog‘liqdir.

Hozirgi kunda neftni qayta ishlash korxonalarining eng asosiy qurilmasi bo‘lib katalitik **reforming hisoblanadi** va bu jarayon yordamida neft uglevodorodlari fraksiyalaridan yuqori oktan soniga ega bo‘lgan avtomobil benzinlari ishlab chiqarilmoqda. Reforming jarayonida olti halqali naften uglevodorodlari degidrotsiklizatsiyalanishi hisobidan benzinlar tarkibiga aromatik uglevodorodlar kiritiladi, masalan,



Degidrirlash reaksiyalari qaytar bo‘lib harorat 300°C bo‘lganida siklogeksanni hosil bo‘lish ΔG 185 kJ/mol ga, benzol uchun esa 178 kJ/mol ga tengdir. Shunga ko‘ra bunday sharoitda reaksiya ΔG ni kamayishi bilan faqat degidrirlash tomonga siljiydi. Harorat ortishi bilan jarayon muvozanatini o‘ng tomonga borishi kuzatiladi va bunda 500°C haroratda siklogeksanni hosil bo‘lish ΔG si 302 kJ/mol ga teng bo‘ladi. Odatda platina katalizatori ishtirokida boruvchi katalitik reforming jarayoni **platforming** deb yuritiladi.

Kimyoviy reaksiya tezligi

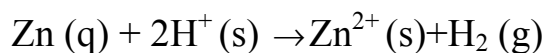
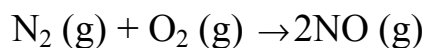
Kimyoviy reaksiyalarning o'zgaras haroratda reaksiya tezligi bilan reagentlarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan sohasi **rasmiy (formal) kinetika** deyiladi.

Reaksiyalar statik va dinamik sharoitlarda olib borilishi mumkin. *Statik sharoitda* reaksiya berk idishda, demak, o'zgaras 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 *zarrachalarni 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 birorta 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 H₂ 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.



$$C = \frac{n}{V}$$

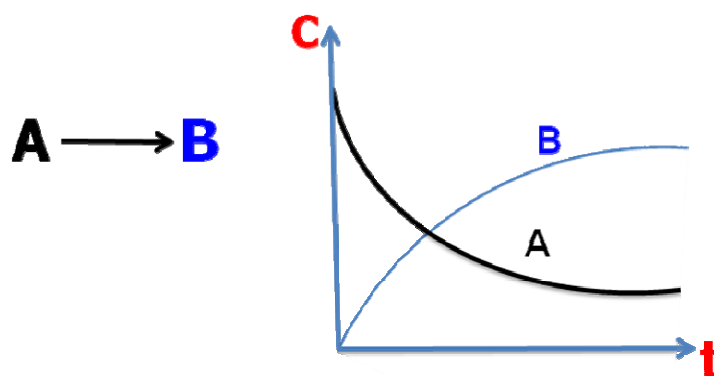
$$\nu = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{dC}{d\tau}$$

gomogen reaksiyalarda

[konsentratsiya/vaqt] hajm o'zgarmaydi.

Kimyoviy reaksiya tezligi deb, vaqt va hajm birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining o'zgarishiga aytiladi.

Kimyoviy reaksiya tezligi vaqt funktsiyasi 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.



5.1-rasm. Reaksiyaning kinetik egrilari

Shuning uchun hajm o'zgarmasdan boruvchi gomogen reaksiyalardagi haqiqiy tezlik reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining 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 ($C=m/V$ gat eng) .

Turli reaksiyalar tezligini *taqqoslash* mumkin bo'lsin uchun tezlik hajm birligida hisoblanadi. Lekin hajm o'zgarmaganda statik tajribalarda hajm (V) ifodasi odatda tushirib qoldiriladi.

$$v = \pm \frac{d}{d\tau} \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} - \frac{n}{V^2} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{dC}{d\tau} - \frac{C}{V} \left(\frac{dV}{d\tau} \right) \quad \text{ga teng bo'ladi.}$$

Gaz fazasida boradigan reaksiyalar tezligi

$$v = \pm \frac{dP}{d\tau} \quad \text{bo'yicha aniqlanadi.}$$

[Pa/sek]

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 konsentratsiyasi esa aksincha ko'payib boradi (5.1-rasm). Reaksiya tezligi (ϑ) 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 (+) qo'yiladi. Shunday qilib:

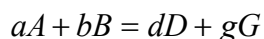
$$v = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (5.3)$$

Reaksiya tezligi moddalarning tabiatiga, haroratga, katalizatorga, konsentratsiya va boshqa faktorlarga 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:



reaksiyaning tezligi quyidagicha qayd etiladi:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (5.4)$$

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), (5.4) tenglamadan foydalanib hisoblanadi.

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 sinflanishi

Kimyoviy reaksiyalarni kinetik jihatdan bir qancha gruppalariga 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.

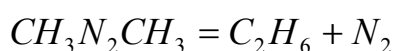
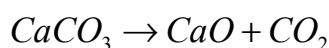
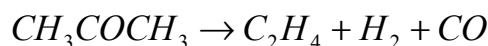
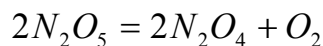
Kimyoviy reaksiya molekulyarligi deganda 1ta elementar aktda to'qnashgan molekulalar soni tushuniladi. Molekulyarligi bo'yicha

- monomolekulyar;
- bimolekulyar;

- uchmolekulyar reaksiyalar uchraydi.

1. 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:



va gaz fazada boradigan $J_2 = 2J$ reaksiyalari monomolekulyar reaksiyalar jumlasidandir. Monomolekulyar reaksiyalarning tezligi:

$$v = k \cdot C \quad \text{bilan ifodalanadi, yoki} \quad -\frac{dc}{d\tau} = kc \quad (5.5)$$

Bu yerda, C – dastlabki modda konsentratsiyasi (gazlardagi reaksiyalarda konsentratsiya o'rniga partsial bosim olinadi).

Monomolekulyar reaksiyalarda k ning o'lchami **1/vaqt**, ya'ni τ^{-1} bilan ifodalanadi. Demak, k -ning son qiymati vaqtning qanday o'lchov birligida olinishiga bog'liq.

k -ni topish uchun (5.5) tenglamani *integrallash kerak*:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc \quad \text{yoki} \quad -\frac{dc}{c} = kd\tau, \quad \text{bundan,} \quad -\ln C = k\tau + A \quad \text{kelib chiqadi,}$$

bu yerda, A –integrallash konstantasi, $\tau=0$ bo'lganda $A = -\ln C_0$ bo'ladi. C_0 - olingan moddaning dastlabki konsentratsiyasi; C esa τ vaqtdagi konsentratsiya. A ning 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)

$$C = C_0 e^{-k\tau} \quad (5.6) \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning miqdorini ularning konsentratsiyasi bilan emas, balki olingan moddalarni ***mol soni*** bilan ifodalaylik. Reaksiyaning boshlanishida, ya'ni $\tau = 0$ 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 (5.5) tenglamaga qo'ysak:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x) \quad (5.7)$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaga hajm (**V**) kiritilgan emas, demak, *monomolekulyar reaksiyalarning tezligi suyultirishga bog'liq bo'lmaydi*, ya'ni reaktсион 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 (5.7) tenglamadan topish ancha qulay. Bu tenglama integrallansa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

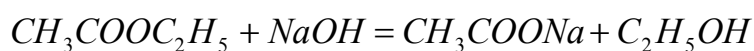
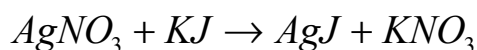
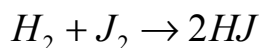
$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}; \quad k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x} \quad (5.8)$$

a va **x** o'z navbatida – reaksiya uchun olingan va reaksiyaga kirishgan moddaning miqdori

$$x = a(1 - e^{-k\tau}) \quad (5.9)$$

1. Bimolekulyar reaksiyalarga

$A+B \rightarrow C$ yoki **$2A \rightarrow B$** tipidagi reaksiyalar misol bo'ladi



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:

$$\frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}$$

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

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k'}{V} (a-x)(b-x)$$

Demak, bimolekulyar reaksiyalarning tezligi umumiy hajmga teskari mutanosib yoki gaz reaksiyalar uchun umumiy bosimga to'g'ri mutanosibdir.

$$k = \frac{k'}{v} \quad \text{deb olsak:}$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x) \quad (5.10) \quad \text{bo'ladi:}$$

Bimolekulyar (umuman, ko'p molekulyar) reaksiyalar tezligini suyultirishga bog'liqligi yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdi.

Agar **A** va **B** moddalar ekvivalent miqdorda olinsa (**a=b**) (5.10) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2 \quad (5.11)$$

5.11 tenglama integrallansa:

$$k = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right] \quad (5.12)$$

yoki

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (5.13)$$

kelib chiqadi.

Agar **A** va **B** moddalarning **dastlabki konsentratsiyalari har xil bo'lsa**, (5.12) tenglama integrallanganda quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b} \left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right] \quad \text{va bu tenglama}$$

integrallansa: $k\tau = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + A$ kelib chiqadi.

A – integrallash doimiyligi

$$A = \frac{1}{a-b} [\ln b - \ln a] \quad (5.14)$$

Demak,

$$k\tau = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x) + \ln b - \ln a]$$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (5.15)$$

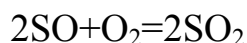
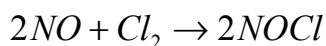
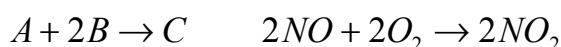
(5.13) va (5.15) tenglamalardan **k** ning o'lchamini aniqlash mumkin:

$$[k] = [\tau^{-1} \cdot c^{-1}] \quad (5.16)$$

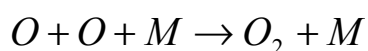
Demak, $k = [\tau^{-1} m^{-1} m^3]$ ya'ni **l/mol-sek** bilan ifodalanadi, bunda $c = \frac{m}{v}$

Bimolekulyar reaksiyalarning tezligi hajm o'zgarishi (suyultirish) bilan o'zgaradi.

2. Uch molekulyar reaksiyalar kamroq uchraydi



misol bo'la oladi. Lekin bu xil reaksiyalar ko'pincha *idish devorlari ishtirokida* boradigan jarayonlarda ko'proq uchraydi:



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:

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad (5.17)$$

Neft va gaz uglevodorodlarini termik krekinglash jarayoni monomolekulyar reaksiyalarga tegishli kinetik tenglamalar bilan ifodalanadi, ya’ni

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x) \quad (5.18)$$

yoki integrallashtirishdan so‘ng

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (5.19)$$

Oxirgi o‘rganishlar natijasida katalitik krekinglash jarayonining chuqur ravishda (углублени) borishi reaksiya tezlik konstantasini kamayishiga olib kelishi aniqlandi. Shunga ko‘ra bu holat parchalanish natijasida hosil bo‘luvchi ayrim mahsulotlarni asosiy reaksiya’ni borishiga ta’siri (sekinlashtirishi yoki tormozlashi) mavjudligi va krekinglash jarayoni (5.19) tenglama bilan emas, balki quyidagicha ifodalash amalga kiritildi:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(a-x)}{a-\beta(a-x)} \quad (5.20)$$

yoki

$$k = \frac{1}{\tau} \left(a \ln \frac{a}{a-x} - \beta x \right) \quad (5.21)$$

bunda, β – reaksiya sekinlashuvining darajasini tavsiflovchi o‘zgarmas qiymat.

Agarda termik krekinglash jarayoni oqimda borsa (uzluksiz ravishda ishlovchi qurilmalar) u holda homashyoni parchalanishi to‘liq holda borishi bilan hosil bo‘layotgan mahsulotlarning hajmi xomashyo hajmiga nisbatan doimo ortib bordi va bu holatni jarayonni borish davriyligiga ko‘ra e’tiborga olish zarur bo‘ladi.

5.2. Reaksiyalarni kinetik nazariyasi. reaksiya tezligiga harorat ta'siri

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

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4, \text{ bu erda } \gamma - \text{kimyoviy reaksiya tezligini harorat koeffitsienti.}$$

Agarda haroratni oshishi $n \cdot 10$ ga teng bo'lsa u holda $\gamma^n = \frac{k_{t+n \cdot 10^0}}{k_t}$ 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:

$$\frac{d \ln k_1}{d\tau} - \frac{d \ln k_2}{dt} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}$$

B₁ va **B₂** 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:

$$\frac{d \ln k}{d\tau} = \frac{A}{RT^2} + B \quad (5.22)$$

Bu tenglamada V – o‘zgarmas kattalik yoki haroratga bog‘liq bo‘lmagan ixtiyoriy funksiya. Arrenius $V=0$ deb qabul qilib, quyidagi tenglamani chiqaradi:

$$\frac{d \ln k}{d\tau} = \frac{A}{RT^2}$$

Bu tenglama integrallanganda: $\ln k = -\frac{A}{RT} + c$ yoki $\ln k = C - \frac{A}{RT}$ 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 $k = z \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ (5.23)

Z – opentsial kattalik; 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:

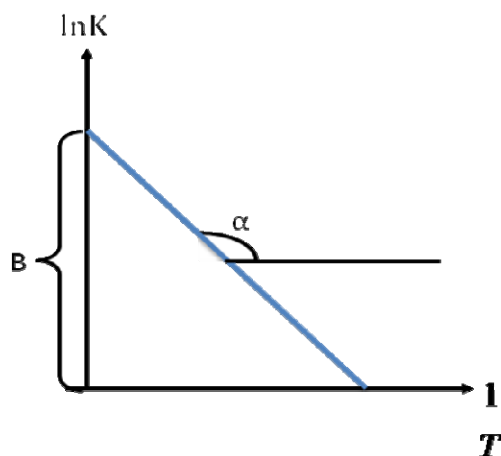
$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \lg \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5.24)$$

kelib chiqadi. Demak:

$$A = \frac{2,3R \lg k_1 / k_2}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (5.25) \text{ bo‘ladi.}$$

A – aktivlanish energiyasi kimyoviy reaksiya sodir bo‘lishi uchun zarur bo‘lgan eng kichik qo‘shimcha energiyadir. Aktivlanish energiyasi 1g-mol

modda uchun xisoblanadi va joullda 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. (5.23) tenglamaning grafik ifodasi 5.2-rasmda berilgan. Absissalar o'qiga $\frac{1}{T}$ ning qiymati, ordinatalar o'qiga esa turli haroratdagi k ning qiymati qo'yilsa, to'g'ri chiziqli hosil bo'ladi. Bu chiziqli absissalar o'qi bilan hosil qilgan tangens burchagi α bo'lsa, demak, bu grafikdan A - ning qiymatini hisoblab topish mumkin. Ordinatalar o'qidagi kesma esa $\text{tg } \alpha$ ga teng bo'ladi. A va z miqdorining fizik ma'nosini Arrenius ochib bergan edi. Bu to'g'rida keyingi paragraflarda bayon etiladi.



5.2-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 $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ reaksiyasini tekshirib ko'raylik. Agar vodorod va yod bug'ining partsial bosimlari yig'indisi atmosfera bosimiga teng bo'lsa, ular molekulalarining o'zaro to'qnashish soni bir sekunda (18°C da) $5 \cdot 10^9$ 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:

$$z = \text{const } n_1 \cdot n_2 \quad \text{bo'ladi.}$$

r_1, r_2 - gaz molekulalarining radiusi;

M_1, M_2 - gazlarning molekulyar massasi.

Agar, aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi uchun birinchi gazning molekulalari energiyasi eng kamida ε_1 , ikkinchisidiki 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

$$z = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{bo'ladi}$$

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,

$$k = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.26)$$

Bu tenglamani (5.23) tenglama bilan solishtirsak, $A=E$ va $z=\text{const}$ 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. $\frac{1}{2}RT = 1,24 \text{ kJ/mol}$ 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:

$$k = z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.27)$$

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 (5.24) tenglamani quyidagicha yozish qabul qilingan:

$$k = pze^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.28)$$

Agar $k_0 = pz$ deyilsa, Arrenius tenglamasi quyidagi ko‘rinishda bo‘ladi:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{yoki} \quad \frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E}{RT^2} \quad (5.29)$$

k_0 -eksponentsial oldidagi son deyiladi; P -kattalik ehtimollik omili yoki sterik (fazo) faktor (*omili*) deb ataladi. Uglevodorod radikallarining vodorod atomi bilan almashish reaksiyasida sterik omilning 10^{-3} - 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 omil yuqorida bayon etilgan omillardan tashqari, kimyoviy reaksiyalarning tezligiga ta'sir qiluvchi boshqa hamma omillarning umumiy ta'sirini aks ettiruvchi kattalikdir.

Bu omillar 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, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ molekulasini A molekula bilan reaksiyaga kirishayotgan bo'lsin. Agar A molekula $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 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 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ning Cl li uchi (o'ng tomoni) bilan to'qnashishi kerak.

Molekulalarning umumiy qutbliligi yoki ulardagi ayrim bog'larning qutbliligi (yohud 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 **Arrhenius** tenglamalaridan quyidagi tenglamani chiqarish mumkin:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\overline{E}_a - E}{RT^2}$$

Bu tenglama (5.29) 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 ν ga nisbatan ham o'z kuchini saqlaydi:

$$\nu = \nu_0 e^{-E/RT} \quad (5.30)$$

bunda:

$$\nu = \nu_0 [A]^n [B]^m$$

Harorat o'zgarishi bilan tezlik qanchalik o'zgarishini bilish uchun yuqoridagi tenglamani temperatura bo'yicha differensiallash kerak:

$$\frac{d \ln \nu}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$$

Demak, E – qancha katta bo'lsa, harorat o'zgarishi bilan tezlik shuncha keskin o'zgaradi.

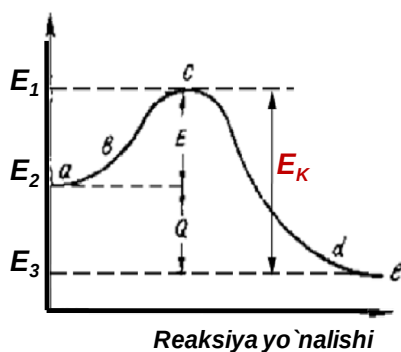
Murakkab reaksiyalarda, aktivlanish energiyasi E o'zining yuqorida bayon etilgan oddiy fizik ma'nosini yo'qotadi; bunday hollarda ba'zan E effektiv yoki empirik aktivlanish energiya deb yuritiladi. Tajribada bevosita topilgan bunday aktivlanish energiyasi murakkab reaksiyadagi tezlikni aniqlovchi (eng sekin boruvchi) reaksiya bosqichining aktivlanish energiyasi bo'ladi.

Ba'zi murakkab reaksiyalar Arrenius qonuniga bo'ysunmaydi, $\ln k = \frac{1}{T}$ 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 chiziqli emas, egri chiziqli 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 chiziqli o'tkazilgan urinmaning og'ishidan topilgan $\tan \alpha$ - turli qiymatga ega bo'ladi.

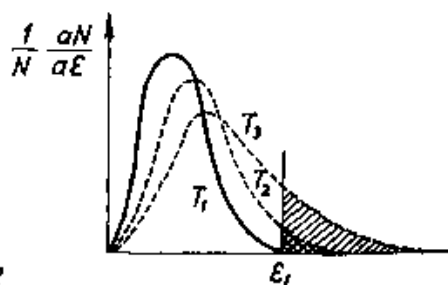
Energiya g'ovi. Yuqorida $\Delta H = A_1 - A_2$ energiya g'ovi deb qabul qilingan edi. Demak, $A_1 = E_1$ va $A_2 = E_2$ ko'ra $\Delta H = E_1 - E_2$ yoki $E_1 = \Delta H + E_2$ bo'ladi. Bu tenglamadan ko'rinadiki, qaytar reaksiyalarda to'g'ri va teskari jarayonlar aktivlanish energiyalari orasidagi 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 kkal/mol), teskari reaksiyaning aktivlanish energiyasi esa $16,748 \cdot 10^7$ J/kmol (40000 kkal/mol). Tajriba yo'li bilan topilgan issiqlik effektining qiymati $12,561 \cdot 10^7$ J/kmol atrofidadir (30-40 kkal/mol). Bu munosabatlar 5.3-rasmda grafik tarzda ko'rsatilgan. Ordinatalar o'qiga sistemaning energiyasi, abssissalar o'qiga esa reaksiyaning koordinati qo'yilgan.

5.3-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_T) yengishi kerak.

Energiya g'ovidan faqat aktiv molekulalargina osha oladi.



5.3-rasm. Energiya g'ovi



5.4-rasm. Maksvellning taqsimot qonuni

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 molekulalarning tabiatini **D.5. 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.

5.4-rasmda *Maksvell qonuni* grafik tarzda tasvirlangan. Bu grafikda absissalar 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'lmashligi 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.

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) ilgari lanma 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 ilgari lanma 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 energiya'ni yuttirish bilan erishiladi.*

2. *Energiya g'ovining balandligini, ya'ni aktivlanish energiyasini kamaytirish katalizator yordamida amalga oshiriladi.*

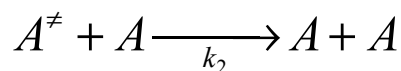
3. *Reaksiyaning aktivlanish energiyasini molekulalardan ko'p kinetik energiya talab qilmaydigan bir qancha mayda aktivlanish energiyalariga katalizator yordamida parchalash bilan erishiladi.*

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 qonuniga* 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.

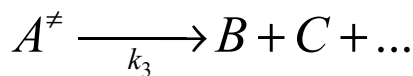
Bu ziddiyatning sababi quyidagicha: jarayon uch bosqichda boradi:

1. *Aktivlanish:* $A + A \xrightarrow{k_1} A^\ddagger + A$. Bunda aktivlangan A^* molekula hosil bo'ladi.

2. Aktivlangan molekulaning boshqa molekulalar bilan to'qnashishi natijasida o'z aktivligini yo'qotishi (*aktivsizlanish*):



3. Aktiv molekulaning *parchalanib*, reaksiya mahsulotlarini hosil qilishi



Statsionar sharoitda aktiv molekulalarning konsentratsiyasi o'zgarmas bo'lganligi uchun uning hosil bo'lishi va yo'qolish tezligi teng bo'ladi:

$$k_1[A]^2 = k_2[A][A^{\ddagger}] + k_3[A^{\ddagger}]$$

Bu tenglamadan:

$$[A^{\ddagger}] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \text{ ga teng bo'lib, bu reaksiyaning tezligi}$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_3[A^{\ddagger}] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad \text{bo'ladi} \quad (5.31)$$

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

$$k_2 \geq k_3 \quad \text{bo'lsa} \quad \text{va} \quad -\frac{dA}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3} [A] = k_1[A] \quad \text{bo'ladi.}$$

Aktiv molekulalarning soni konsentratsiyaga proportsional bo'ladi va natijada reaksiya birinchi tartib bilan boradi.

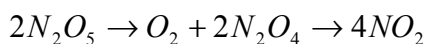
Agar aksincha aktiv molekulalarning mavjud bo'lish vaqti ikki to'qnashish orasidagi vaqtdan kam bo'lsa, aktiv molekulalarning ko'pchiligi ikkinchi to'qnashishga yetmay, aktivsizlanishga ulgura olmasdan ajralib ketadi. Bunday holda aktivlanish eng sekin boruvchi jarayon bo'lib, reaksiyaning umumiy tezligi aynan shu jarayonga bog'liq. Tezlik to'qnashishlar soniga va konsentratsiyaning kvadratiga proportsional bo'ladi hamda reaksiya ikkinchi tartib bilan boradi:

$$k_3 \geq k_2[A] \quad \text{va} \quad -\frac{dA}{dt} = k_1[A]^2$$

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:



Bu reaksiya *0,005mm.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.

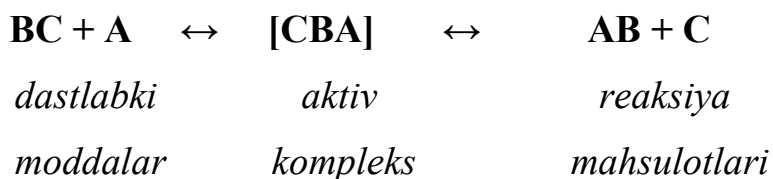
O'tar holat nazariyasi. Aktiv to'qnashishlar nazariyasi kimyoviy kinetikaning ko'pgina masalalarini tushunishga yordam beradi. Lekin, ba'zan bu nazariya bilan olingan natijalar tajribada olingan natijalarga zid keladi va ayni masalalarni yetarli aniqlikda tushuntira olmaydi. *Masalan*, tez va sekin boradigan reaksiyalarni tushuntirishda yaxshi asoslanmagan qo'shimcha nazariyadan va (5.28), (5.29) 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.

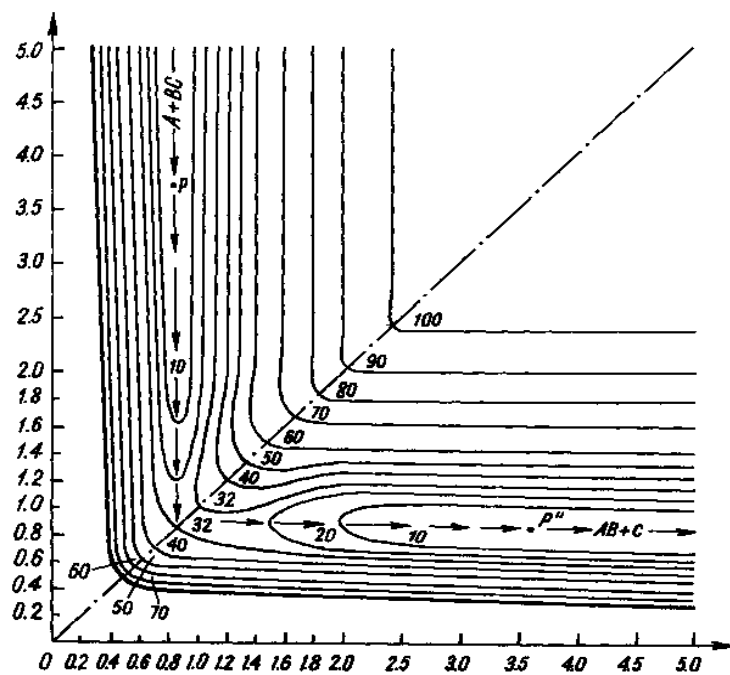
1953-yilda **Eyring** va u bilan bir vaqtda **Polya'ni** kimyoviy kinetika masalalarini hal qilish uchun yangi usul taklif etdilar. Bu nazariya *o'tar holat* yoki aktiv kompleks nazariyasi deb ataladi. Aktiv to'qnashishlar va o'tar holat nazariyalarini bir-biriga qarama-qarshi qo'yish kerak emas. Bu 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:



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 5.5-rasmda ko'rsatilgan grafik hosil bo'ladi.

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.



5.5-rasm. $BC+A=AB+C$ reaksiyaning energetik kartasi

Reaksiyaning kuzatilgan tezligi p - p' - p'' yo'lidagi komplekslarning konsentratsiyasiga va ularning harakat tezligiga proporsionaldir. Demak,

$$v = kC_1 \cdot C_2 = \bar{v}C^\ddagger \bar{v} \quad (5.32)$$

bo'ladi. Bu yerda, C_1 va C_2 moddalarning dastlabki konsentratsiyalari;

$C^\ddagger$ - aktiv komplekslarning bir chiziqli 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. (5.32) tenglamadan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$k = l \frac{C^\ddagger}{C_1 \cdot C_2} \bar{v} = lk^\ddagger l$$

bu yerda, $K^\ddagger$ - aktiv kompleks hosil bo'lish reaksiyasining $BC + A \leftrightarrow [CBA]^\ddagger$ muvozanat konstantasi. Termodinamikadan va gazlarning kinetik nazariyasidan foydalanib, tenglamadagi kattaliklarning qiymatlarini topsak, bu tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$k = l \frac{RT}{\eta} e^{\Delta G^\ddagger / RT} \quad (5.33)$$

Shunday qilib, tezlik konstantasining qiymati Gelmgolts energiyasining (yoki Gibbs energiyasining) aktiv kompleks hosil bo'lishidagi o'zgarishiga bog'liq. Agar ikki reaksiyada $\Delta G^\ddagger$ bir xil bo'lsa, bu reaksiyalarning tezligi ham teng bo'ladi. Termodinamikaning II qonuniga ko'ra:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

bo'lganligi uchun

$$k = l \frac{RT}{\eta} e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (5.34)$$

bu - o'tar holat nazariyasining asosiy tenglamasidir.

(5.29) va (5.33) tenglamalardan:

$$\begin{aligned} E &= RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta G^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T^2} - \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\Delta G^\ddagger}{dT} \right) = \\ &= RT + \Delta G^\ddagger + T\Delta S^\ddagger = \Delta H^\ddagger + RT \end{aligned}$$

Demak: $E = \Delta H^\ddagger + RT$; $\Delta H^\ddagger = E - RT$.

Shunday qilib aktivlanish entalpiyasi tajribada topilgan aktivlanish energiyasidan (E dan) RT ga farq qiladi (298°K da $RT = 2,48\text{kJ/mol}$ yoki $0,592\text{ kkal/mol}$).

$\Delta H^\ddagger$ ning bu qiymatini (5.34) tenglamaga qo'ysak:

$$k = l \frac{RT}{n} e^{-\Delta S^\ddagger / T} \cdot e^{-E / RT} \quad (5.35)$$

(5.28) va (5.35) tenglamalardan quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = pZ \cdot e^{-E^\ddagger / RT} \quad (5.36)$$

Demak, sterik faktor (omil) (P) ning qiymati aktiv kompleks hosil bo'lish reaksiyasida entropiyaning o'zgarishiga bog'liq. Shunga ko'ra, **p – entropiya omili deyiladi.** Shularni e'tiborga olgan holda

$$pZ = \frac{RT}{n} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad \text{bo'ldi. Bu bog'liqlik yuqoridagi fikrni tasdiqlaydi.}$$

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 $\Delta S^\ddagger$ 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, entropiya'ni 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:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_k} n \cdot v_i$$

v_i – atomlarning no'l 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:

$$E_0^\ddagger = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_k^\ddagger} n \cdot V_i^\ddagger$$

$E_0^\ddagger$ – aktiv kompleksning no'l energiyasi. Demak, aktiv kompleksning jami energiyasi $E_0 = E + E_0^\ddagger$ 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:

$$E = E_0^\ddagger + E_a \quad (5.37)$$

E_a – reaksiyaning chin aktivlanish energiyasi. Agar sistemaning holatiga qarab sistemaning energiyasi $p - p'$ bo'yicha o'zgarishini grafikda ifoda qilinsa, Y.3-rasmda keltirilgan grafik olinadi. Energiya g'ovining fizik ma'nosi oydinlashadi.

5.3. Kimyoviy reaksiyalar tezligiga erituvchilar ta'siri

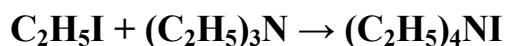
Kimyoviy reaksiyalar tezligiga erituvchilarning ta'siri

Jarayon borayotgan muhitning reaksiyalar kinetikasiga ta'siri yuqorida ko'rib o'tilganidek muhim o'rin tutadi. Temperatura, bosim, katalizator va boshqa ta'sirlardan tashqari, erituvchi ishtirokida ham reaksiya tezligi o'zgaradi.

Erituvchilarning kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sirini aniqlash maqsadida turli xil erituvchi va erituvchilar aralashmasida bir nechta reaksiyalar olib

boriladi. Bunda ularning kinetik tabiati aniqlanadi. Bu tekshirishlar natijasida ba'zi reaksiyalar gaz muhitidan erituvchi muhitiga ko'chganda yoki bir erituvchidan boshqa erituvchiga o'tganda, asosiy kinetik xossalarini (tabiatini) o'zgartirmasligi aniqlandi, ya'ni gaz holatda va ayrim erituvchilarda Arrenius tenglamasidagi ($k = k_0 e^{-E/RT}$) k_0 taxminan bir xil qiymatga ega bo'lgan.

Ko'pchilik reaksiyalar erituvchi ta'sirida o'z tezligini o'zgartiradi. Masalan,



reaksiyasining tezligi erituvchining tabiatiga qarab anchagina o'zgaradi. Bu reaksiyaning kinetikasini xarakterlovchi asosiy kattaliklar k_0 va E o'zgaradi, ya'ni reaksiya tezlashadi yoki sekinlashadi.

Gaz muhitidagi reaksiya tezligini erituvchilar ishtirokida borganda kamayishi aktivsizlanish (dezaktivatsiya) hodisasi sababchi, degan fikrlar mavjud. Bunga ko'ra aktiv molekulalar erituvchining molekulalari bilan to'qnashib, o'z aktivligini yo'qotadi. To'qnashish nazariyasiga asoslangan bu fizikaviy nazariya bir tomonlama bo'lib, erituvchilarning turlicha ta'sir etish sabablarini tushuntirib bera olmaydi.

O'tkazilgan ko'p tajribalar erituvchilarning ta'siri, ularning tabiati bilan bog'liqligini ko'rsatdi. Odatda, uglevodorodlarda, ayniqsa, alifatik uglevodorodlarda reaksiyalar o'tkazilganda, ularning tezligi eng kam qiymatga ega bo'ladi. Galogenlarning hosilalarida reaksiya tezligi ozroq ortadi, keton va spirtlarda esa nihoyatda katta bo'ladi.

Erituvchilarni reaksiya tezligiga ta'sirlarini, uning birorta fizikaviy xossasi bilan bog'lashga urinib ko'rildi. Lekin bu ham erituvchilarning turlicha ta'sir etish sabablarini to'la-to'kis izohlab bera olmadi.

Reaksiya tezligiga erituvchining ta'sirini o'rganishda shu erituvchining reaksiyaga kirishayotgan moddalar yoki reaksiya mahsulotlari bilan turli kompleks birikmalar (yoki solvatlar) hosil qilishi, shubhasiz katta ahamiyatga egadir. Erituvchi uglevodorodlarini erigan (reagentlar) bilan birikma hosil qilish

ehtimoli juda kam. Polyar va vodorod bog‘lanishli xususiyati bo‘lgan erituvchilarning erigan moddalar bilan birikmalar hosil qilishi ancha oson.

Erituvchi reaksiya reagentlarining birortasi bilan beqaror oraliq birikma hosil qilish va buning natijasida reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytirish mumkin. Bu holat esa reaksiya borishini tezlashtiradi. Agar hosil bo‘lgan oraliq birikma barqaror bo‘lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasi ortib boradi va natijada reaksiya tezligi kamayishi mumkin.

Erituvchilarning ta’sirini o‘rganishda erituvchi muhitida dastlabki moddalarning o‘zaro ta’sirlanishini va oraliq aktiv kompleksining tashqi muhit bilan ta’sirlanishini e’tiborga olish kerak.

O‘tar holat nazariyasi tenglamasida:

$$k = \frac{RT}{r} e^{-\Delta G^0 / RT} \quad (5.38)$$

ΔG^0 – oraliq aktiv kompleks bilan dastlabki moddalarning Gibbs energiyalarini (konsentratsiya 1 mol bo‘lganda) farqi, l – aktiv kompleksining reaksiya mahsulotiga aylangan qismi, n – mollar miqdori. Real sistemalar uchun:

$$G = G_0 + RT \ln a = G_0 + RT \ln C + RT \ln \gamma \quad (5.39)$$

ga teng. Bu yerda, G_0 – ionlarning aktivlik koeffitsiyenti ($\gamma=1$ ga teng bo‘lgandagi) va u eritma tarkibiga bog‘liq bo‘lmagan termodinamik o‘zgarmas miqdordir, a – aktivlik. Agar $c=1$ bo‘lsa,

$$G = G_0 + RT \ln \gamma$$

ga teng bo‘ladi va bu tenglamalardan:

$$k = \frac{RT}{h} \cdot e^{(-\Delta G_0 / RT)} \cdot (\gamma_1 \gamma_2 \gamma^*) = k_o \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma} \quad (5.40)$$

kelib chiqadi. Bunda, k_o – dastlabki va oraliq aktiv kompleksning $\gamma=1$ ga teng bo‘lgan muhitdagi tezlik konstantasi. Demak, erituvchilarning ta’siri 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: dastlab, masalan, ikki modda bir-biriga yaqin turgan erituvchi molekulalarining o‘ramiga go‘yo (qamog‘iga) yacheykasiga tushadi.

Dastlabki moddalar bunday yacheykalarda bo‘lganlarida birdaniga bir-biridan uzoqlasha olmaydi va natijada vaqt birligida to‘qnashishlari ham ko‘p bo‘ladi, reaksiya tezligi oshadi. Bu ikki zarrachaning yacheykadan chiqib ketish ehtimoli, ularni yacheykaga kirish ehtimoliga teng bo‘lganligi uchun reaksiya tezligiga erituvchining ta’siri bo‘lmaydi. Umuman yacheyka effektivligining mavjudligi turli o‘zgarishlarning sodir bo‘lishiga sabab bo‘ladi.

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 (5.28, 5.29)

K_0^z 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.

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.

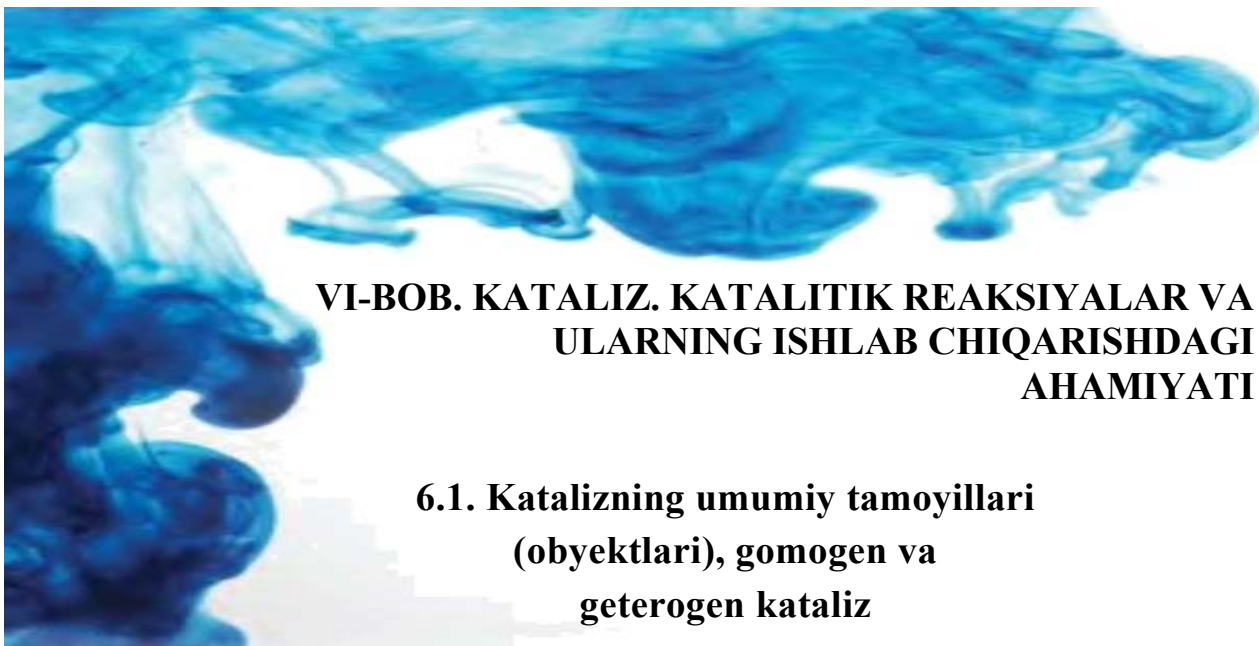
Erituvchilarda boradigan reaksiyalarning yana bir xususiyati – yacheyka effektining mavjudligidir. Bu effekt quyidagilardan iborat – dastlabki, masalan,

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.

Mavzularni chuqur 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. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o‘rganishning amaliy ahamiyati.
11. “Arrenius” tenglamasini izohlang undan aktivlanish energiyasini topish mumkinligini ko‘rsating.
12. Aktiv to‘qnashishlar nazariyasini mohiyatini keltiring.
13. O‘tar holat nazariyasi mohiyatini keltiring.
14. Zanjir reaksiyalar oddiy reaksiyalardan nimasi bilan farq qiladi?
15. Zanjir reaksiyalarini amalga oshish mexanizmini tushuntiring.
16. Zanjir reaksiyalarini bosqichlarini izohlang.



VI-BOB. KATALIZ. KATALITIK REAKSIYALAR VA ULARNING ISHLAB CHIQRISHDAGI AHAMIYATI

6.1. Katalizning umumiy tamoyillari (obyektlari), gomogen va geterogen kataliz

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. V bobda reaksiyaning tezligi aktivlanish energiyasiga teskari proportsional 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) darajada (5.29 tenglama), shunga ko‘ra uning ozgina kamayishi tezlikning (k) juda ko‘p marta oshishiga olib keladi.

Aktiv kompleks nazariyasiga muvofiq (5.36)

$$k_0 = l \frac{RT}{\eta} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad (6.1)$$

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.

Organik moddalarni sintez qilish, neft va gaz uglevodorodlarini qattiq katalizatorlar yordamida qayta ishlashning har qanday katalitik jarayonlari bir qancha bosqichlardan tashkil topgan, jumladan, katalizator g'ovaklarini yuzasi va ichiga dastlabki xomashyo molekulalarini tashqi va ichki diffuziyanishi, keyinchalik katalizatorning aktiv markazlariga xomashyo komponentlarini adsorbsiyanishi, kimyoviy o'zgarish keltiruvchi faol to'qnashuvlar (aktlar), so'ngra jarayon muhitidan hosil bo'lgan mahsulotlar molekulalarini katalizatorni tashqi yuzasidan reaksiya aralashmasi hajmiga desorblanishi.

Katalitik o'zgarishlarni olib borishning shart-sharoitlariga va katalizatorning strukturaviy tuzilishiga nisbatan jarayon diffuziyanishi, sorbsiyanish yoki kimyoviy omillarga ko'ra barqaror bo'lishi mumkin. Bunda jarayonning umumiy borish tezligi eng sekin borayotgan bosqich tezligi bilan ifoda etiladi.

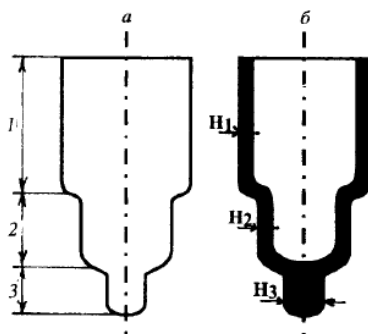
Neftni uglevodorodli komponentlarini qattiq g'ovakli katalizatorlarda boruvchi katalitik krekinglash va gidrogenizatsion jarayonlaridagi kimyoviy o'zgarishlar odatda katta tezlikda boradi.

Shuning uchun katalitik jarayonlar tezligini rostlab turish (*регулирование*) bilan bog'liq muammolarni hal qilish (ayniqsa ichki diffuziyanish va sorbsiyanish bosqichlarida) hozirgi kundagi ustivor vazifalardan biri bo'lib hisoblanadi.

Katalizatorlar makro-, mezo- va mikrog'ovakli turlarga bo'linadi. Makrog'ovakli katalizatorlarni g'ovagi radiusi 200 nm dan ortiq bo'ladi. mezog'ovakli (o'tkazuvchi g'ovaklar) katalizatorlarda bu ko'rsatkich 2 – 200 nm ga teng (solishtirma yuzasi 10-500 m²/g). Neftni qayta ishlash katalizatorlari (seolit saqllovchilardan tashqari) mezog'ovakli bo'lib hisoblanadi.

Mikrog'ovakli katalizatorlarda (masalan, turli tabiatli seolitlarda) g'ovak o'lchami radiusi 0,5-2 nm ga tengdir (solishtirma yuzasi 500-1000 m²/g).

Mikrogʻovakli katalizatorlarda yutilayotgan modda molekulasini ancha mustahkam bogʻlangan boʻladi (6.1-rasm).



6.1-rasm. Katalizatorning gʻovaklari holati

a – adsorbsiyalanishgacha; b – adsorbsiyalanishdan keyin.

1 – makrogʻovak; 2 – oʻtkazuvchi yoki mezogʻovak; 3 – mikrogʻovak;

H_1 , H_2 va H_3 – adsorbsion qavat qalinligi.

Katalitik jarayonlarda boruvchi diffuziyaning qiymatini quyidagicha ifoda qilish mumkin.

$$D_{eff.} = D_{\infty} \cdot G(\lambda) \quad (6.2)$$

Bunda, D_{∞} - Eynshteyn-Smoluxovski tenglama boʻyicha topiladigan molekulyar diffuziyaning koeffitsiyenti; $G(\lambda) = (1 - \lambda)^4$ - sterik yoki geometrik omil ($\lambda = r_{molek.} / r_{g'ovak}$).

Shunga koʻra

$$D_{eff.} = D \left(1 - \frac{r_{molek.}}{r_{g'ovak}} \right)^4 \quad (6.3)$$

Gidrogenizatsion katalitik jarayonlar uchun xomashyo sifatida dizel fraksiyasi va vakuum gazoylidan neftni qayta ishlash qoldiqlarigacha boʻlgan uglevodorod fraksiyalari ishlatiladi. Bu xildagi jarayonlar yetarli darajada yuqori tezlikda boradi.

Gidrogenizatsion katalitik jarayonlar uchun xomashyo sifatida dizel fraksiyasi va vakuum gazoylidan neftni qayta ishlash qoldiqlarigacha boʻlgan uglevodorod fraksiyalari ishlatiladi. Bu xildagi jarayonlar yetarli darajada yuqori tezlikda boradi.

Demak, sanoat miqyosida qattiq katalizatorlar ishtirokida olib boriladigan termokatalitik jarayonlarni intensivlashtirish uchun homashyoni mos ravishda qayta ishlashga tayyorlash muhim sanaladi.

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 ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$)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 ($\text{CO} + \text{H}_2$) reaksiyasida qanday katalizator ishlatilishiga qarab turli mahsulotlar hosil bo'ladi. Harorat o'zgarishi katalizator selektivligi ham ta'sir etishi mumkin.

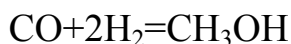
Selektivlik katalizatorning tabiatiga (*tarkibiga*) bogʻliq boʻlish bilan birga uning gʻovakligi, zarrachalarining oʻlchami va shu kabi boshqa xossalari bogʻliqdir. Katalizator selektivligi $A + B \rightarrow D + G$ reaksiyasi uchun (agarda D-asosiy mahsulot deb qabul qilinsa) quyidagiga teng boʻladi:

$$H_{selek} = \frac{\vartheta_D}{(\vartheta_A + \vartheta_B)} \quad (6.4)$$

bunda, ϑ_D , ϑ_A , ϑ_B - lar D, A, B – moddalarga nisbatan katalitik reaksiya tezligi.

Katalizatorlar reaksiyaning muvozanati konstanta qiymatini oʻzgartirmaydi. Katalizatorlar nazariy yoʻl bilan hisoblab topilganiga qaraganda koʻp mahsulot hosil qilishga yordam bermaydi, yaʼni reaksiya unumini oʻzgartirmaydi. Faqat kerakli unumni qisqa vaqt ichida olishga yordam beradi.

Katalizator taʼsirida qaytar (*toʻgʻri va teskari*) reaksiyaning tezlanishi. Bunday katalizatorlar reaksiya muvozanatini siljitmasdan ularning toʻgʻri va teskari reaksiyalarining tezligini bir xilda oshiradi. Masalan:

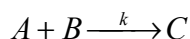


Bu reaksiya bosim ostida turli katalizatorlar (ZnO ; $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{ZnO}$; $8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ va boshqalar) ishtirokida olib boriladi. Ular yuqori bosimda reaksiyani chapdan oʻngga, past bosimda esa oʻngdan chapga tomon tezlatadi.

Gomogen kataliz

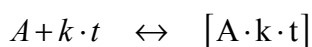
Gomogen katalizning borish mexanizmi katalizning kimyoviy nazariyasi bilan tushuntiriladi. Bu nazariya baʼzan *oraliq birikmalar nazariyasi* deb ham aytiladi. Bu nazariyaga muvofiq, gomogen katalizda jarayonning tezlanishiga asosiy sabab aktivlanish energiyasining maydalanishidir.

Jarayon birin-ketin boradigan qator jarayonlardan iborat boʻlib, bunda beqaror bir qancha oraliq moddalar hosil boʻladi. Bu oraliq moddalarni hamma vaqt ajratib olib boʻlmasa ham, ularning borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Faraz qilaylik,

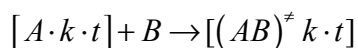


reaksiyasi **kt** – katalizator ishtirokida boradigan bo‘lsin. Bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi.

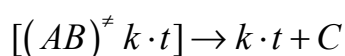
a) reagentlardan bittasi katalizator bilan birikma beradi:



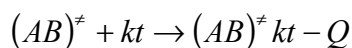
b) bu akt oraliq birikma ikkinchi komponent bilan aktiv kompleks hosil qiladi:



c) aktiv kompleks ajralib mahsulotni (C) beradi:



Agar katalizator ishtirokisiz hosil bo‘lgan aktiv kompleks katalizator mavjudligida hosil bo‘lgan aktiv kompleksga o‘tganda issiqlik ajralsa, ya’ni



ekzotermik bo‘lsa, katalizator mavjudligida aktivlanish energiya ΔE kamayadi (6.2-rasm).

Agar bunda, masalan $T=300^{\circ}\text{C}$ da $\Delta E = 10\,000$ kal/mol bo‘lsa tezlik

$$e^{-\frac{(E+10000)RT}{e^{-E/RT}}} = e^{-10000/1,98 \cdot 300} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ marotaba oshadi.}$$

6.2-rasmda katalizatorsiz va katalizator ishtirokida boruvchi reaksiyalarda energiyaviy to‘siqning (*barer*) o‘zgarishi keltirilgan. Undan ko‘rinib turibdiki katalizatorsiz boradigan reaksiya’ni aktivlanish energiyasi (E) doimiy ravishda $E_1 + E_2 < E$ holatda bo‘ladi Agarda $E_1 = E_2 = \frac{1}{2}E$ deb hisoblansa reaksiya’ni ikkala bosqichdagi tezlik konstantasi qiymati o‘zaro teng bo‘lib *Arrenius* tenglamasiga ko‘ra

$$k_1 = k_2 = A \cdot e^{-E/2RT} \quad \text{bo‘ladi}$$

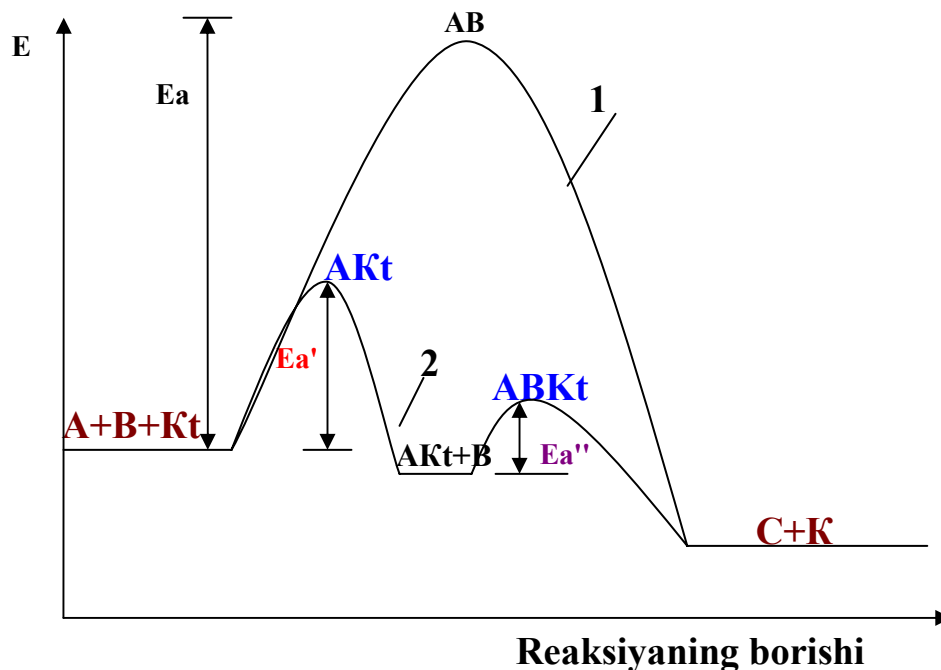
va katalizatorsiz boradigan reaksiyaning tezlik konstantasini

$$k = A_1 e^{-E/RT}$$

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 $E_2 < E$ bo‘lgan holatlarda ham reaksiya tezligi ortar ekan.

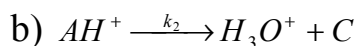
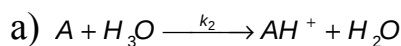


6.2-rasm. Aktivlanish energiyasining pasayishi:

- 1) katalizator ishtirokisiz boruvchi reaksiya; 2) katalizator yordamida boruvchi reaksiya

Agar kislota katalizator bo‘lganda faqat oksoniy ioni H_3O^+ , asos katalizatorida 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:



$k_1 \gg k_2$ bo‘ladi.

A – substrat (*reaksiyaga kiruvchi modda*), C – mahsulot.

Demak:

$$v = k_2 [AH^+] \quad (6.5)$$

k_2 - chin tezlik konstanta

Agar
$$d = \frac{[AH^+]}{[A]} \quad \text{bo'lsa,} \quad (6.6)$$

$$v = k_2 d [A] = k_{ef} [A] \quad (6.7)$$

bunda, k_{ef} -effektiv tezlik konstanta bo'lib, uni tajribada topiladi. k_{ef} dan k_2 ni quyidagicha topiladi. Reaksiyani turli kontsentratsiyali kislotada (H_2SO_4) olib boriladi va olingan natijalar uchun aktivlik koeffitsiyentini hisobga olinsa, $A + H_3O^+ \leftrightarrow AH^+ + H_2O$ reaksiya uchun

$$k_2 = \frac{a_{AH^+} \cdot a_{H_2O}}{a_{H_3O^+} \cdot a_A} = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_3O^+}} \cdot \frac{\gamma_{H_2O}}{\gamma_{H_3O^+}} \cdot \frac{\gamma_{AH^+}}{\gamma_A} \quad \text{bo'ladi,}$$

γ, γ_{AH^+} ionlashmagan va ionlashgan asosning aktivlik koeffitsiyenti yoki

$$\frac{[AH^+]}{[A]} = K_2 \cdot \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}} = K_2 h_0 \quad (6.8)$$

bunda

$$h_0 = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}}$$

kuchsiz kislota uchun reaksiya muhitini pH ko'rsatsa, kuchli kislotalar uchun reaksiya muhitini H_0 – ko'rsatadi

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} \quad (6.9)$$

$$H_0 = -\lg h_0 \quad (6.10)$$

H_0 – kislotalik funksiyasi ba'zan **Xammet funksiyasi** deb ham ataladi, suyultirilgan eritmalarda $a_{H_2O} = 1$, $\gamma = 1$, $a_{H_3O^+} \approx C_{H_3O^+}$ teng. Demak, $H_0 = pH$.

(6.8) tenglamaga a -ning qiymatini (6.7) tenglamadan olib qo'yilsa, dastlabki A – moddaning reaksiya vaqtidagi miqdori uni reaksiyaga kirishgan (AH^+) va reaksiyaga kirishmagan miqdori yig'indisiga tengligini - $[A] = [AH^+] + [A_0]$ va (6.8) tenglamani e'tiborga olinsa

$$k_{ef} = k_{\alpha} = k \cdot \frac{[AH^+]}{[A]} = \frac{[AH^+]}{[AH^+] + [A_2]} = \frac{1}{1 + \frac{[A_2]}{[AH^+]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_2 h_0}} = \frac{k_2 h_0}{k_2 h_0 + 1} = k k_2 h_0$$

va $\lg k_{ef} = \lg k k_2 + \lg h_0$

yoki

$$\lg k_{ef} = \lg B - H_0 \quad (6.11)$$

kuchsiz kislotalar uchun: $\lg k_{ef} = \lg B - pH$

(6.12)

Tajribalarning ko'rsatishicha, ma'lum muhitda (*kislotaning ma'lum kontsentratsiyasida*) γ_A / γ_{AH^+} nisbatining qiymati asos A ning tabiatiga bog'liq emas. Shunday qilib h_0 – *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 reaksiya aralashmaga kislota bilan birga shu kislotaning tuzi qo'shilsa, katalitik effekt ortadi. Vaholanki, tuz ta'sirida kislotaning dissotsiylanishi 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 katalizatoridir.

Reaksiya 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.

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 nazariyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar ham katalitik jarayonlarni to'liq va mukammal izohlash imkoniyatini bermaydi.

Ilova: Juda qadim zamonlardanoq, hatto hali kimyoning ilmiy asoslari paydo bo'lmasdanoq biologik katalizatorlar qo'llanilgan. *Masalan*, turli spirtli ichimliklar tayyorlaganda (vino), oziq-ovqat tayyorlashda (pishloq, sirka, non), charm tayyorlash jarayoni va h.k. Bular asosan biologik katalizatorlardir. XVIII asrda va XIX asr boshlarida kimyoviy adabiyotlarda faqat biologik emas, balki boshqa katalizatorlarni ham qo'llanilayotganligi haqidagi xabarlar e'lon qilina boshlandi.

Kataliz haqidagi birinchi ma'lumot 1835-y. **Ya.Berselius** tomonidan berildi. Biroq uning dunyoqarashi **idealistik** edi. U kataliz jarayonini qandaydir «sirli, ilohiy kuchlar» bilan bog'laydi. *K.Sheeli* 1782-y. eterifikatsiya uchun, 1778-y. *J.Prisli* degidratatsiya uchun, *G.E.Kirxgoff* 1911-yilda polisaharidlar 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 guruhga: *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 diffuziyalanib, 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 absorbsiyalanish jarayonlari bir vaqtda boradi. Bunday jarayon *sorbtsiyalanish* deyiladi.

Yutuvchi modda adsorbent (*sorbent*) deb, yutilayotgan modda esa adsorbktiv (*sorbktiv*) 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 adsorbsiyalanishlarga* bo‘linadi. Adsorbsiyalanishda adsorbktiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasida tortilishi mumkin (*bu ularning tabiatiga bog‘liq*).

Fizik adsorbsiyalanishda adsorbktiv adsorbent yuzasiga kuchsiz bog‘langan bo‘lib, bir-biriga *Van-der-Vaals kuchi* bilan tortilib turadi. Jumladan, agar adsorbktiv molekulalari qutblangan bo‘lsa, u yuzaga oriyentatsion kuch bilan tortiladi. Adsorbktiv molekulalari qutblangan bo‘lmasa, ular adsorbent yuzasidagi mavjud zaryadlar yoki dipol molekulalar ta’sirida *induktsion dipolga*

ega bo'lishi mumkin. Bunday holda ular yuzaga induktsion kuch ta'sirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodorod bog'lanish vositasida tortiladi.

Kimyoviy adsorbsiyalanishda adsorbent valent kuchlari ta'sirida adsorbktiv molekulalari adsorbent yuzasiga *kimyoviy bog'langan* bo'ladi. Bu xil adsorbtsiyalanish *xemosorbsiyalanish* ham deyiladi.

Adsorbktiv adsorbent yuzasidagi molekula, atom yoki ionlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib yoki bo'linmagan elektron juft hisobiga (*Lyuiss 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 CO₂ 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. Xemosorbtsiya va unda hosil bo'lgan sirtidagi birikmalar kimyoviy birikmalardan farq qiladi.

Geterogen katalizdagi jarayonning birinchi bosqichi reaksiyadagi reagentlarning katalizator yuzasiga adsorbsiyalanishidan iborat. Faradeyning 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 kontsentratsiyasi 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.

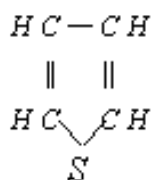
Katalizning asosiy nazariyasini **D.I.Mendeleyev** yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra adsorbsiyalangan molekula ma'lum o'zgarishlarga uchraydi. Katalizator yuzasidagi aktiv markazlar ta'siri natijasida molekuladagi bog'lanishlar bo'shashadi va hatto uziladi. Buning natijasida reaksiya uchun kam aktivlanish 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 katalizning birinchi bosqichi reagent bilan katalizator orasida kimyoviy birikmalar hosil bo'lishidan iborat ekanini ko'rsatadi.

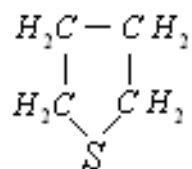
Shu jihatdan olganda kimyoviy va fizikaviy nazariyalar orasida printsiipial farq yo'q. Kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikdagina katalizator hodisasini yaxshiroq tushuntiradi.

Kimyoviy adsorbsiyaning katalitik jarayondagi vazifasini tiofenni gidrogenlash (*vodorod atomini birlashtirish*) misolida ko'rib o'tamiz:



Bu jarayonni akademik A.S.Sultonov o'rgangan. Ushbu jarayonda katalizator sifatida $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{MoO}$ 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 $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ 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 energiyasi 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 CS₂ o'z miqdoriga ko'ra turli markazlarni zaharlaydi. Birinchi navbatda, katalizatorning zaharlanishi natijasida dipropil ketonning spirtgacha qaytarilishi to'xtaydi, CS₂ 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 NH₃ adsorbsiyalanganda quyidagi natijalar olingan (birinchi qatorda NH₃ 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

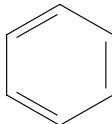
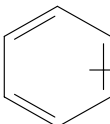
Bu olingan natijalar temirda bir necha xil aktiv markaz borligini va adsorbsiyalanish dastlab *kuchli aktiv markazlarda*, so'ngra *kuchsizroq aktiv markazlarda sodir bo'lishini ko'rsatadi*.

Differensial issiqlikning miqdoriga adsorbsiyalangan gazning tabiati ham ta'sir qiladi. Bu ta'sir e'tiborga olinganda ham differensial issiqlik har xil bo'ladi.

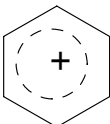
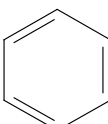
Aktivlangan adsorbsiyalanishda aktivlanish energiyasining va adsorbsiyalanish issiqligining adsorbsiyalangan gaz miqdoriga bog'liqligi ham aktiv markazlarning turlicha bo'lishini ko'rsatadi. Kislorod aktivlangan ko'mirga adsorbsiyalanganda uning uch xil, ya'ni kislorod, CO va CO₂ holida qaytib chiqishini ko'rib o'tgan edik. Bu esa ko'mir yuzasida kamida uch xil aktiv markaz bo'lishini ko'rsatadi.

Koordinatsion-kompleks kataliz. Katalizning bu turi organik reaksiyalarning ko‘pchiligida uchraydi va juda muhim ahamiyatga ega. Alkenlarni ruteniy, rodiiy, kobalt, platina komplekslari ishtirokida gidrogenlash, dikarbon kislotalarni zaryadi katta metall kationlari yordamida dekarboksillash, rodiiy komplekslari va Sigler–Natta katalizatoridan foydalanib, polimerlash jarayonlari, alkenlardagi qo‘shbog‘-larni rodiiy, palladiy, kobalt komplekslari ishtirokida izomerlash, alkenlarning PdCl_2 ta’sirida oksidlanib aldegidlar, ketonlar va vinil efirlariga aylanishi, asetilenning simob tuzlari va ruteniy xlorid ishtirokida gidratlanishi («Kucherov reaksiyasi») shular jumlasidandir. Bundan tashqari, Lyuis asoslari va kislotala-rining katalitik ta’siri ham donor-akseptor tipdagi komplekslar hosil bo‘lishi bilan bog‘liqligi aniqlangan.

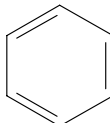
$$R-X + AlX_3 \rightleftharpoons [R-X \cdots AlX_3] \rightleftharpoons [R^+ \cdots AlX_4^-]$$

 + $[R^+ \cdots AlX_4^-]$ $\rightleftharpoons$  $\rightleftharpoons$ $[R^+ \cdots AlX_4^-]$ $\rightleftharpoons$ $\rightarrow$

Benzol p- Komplexe

$\rightleftharpoons$  $R^+ \cdots AlX_4^-$ $\xrightleftharpoons{B:}$  $\rightarrow H^+ \cdots B \rightarrow$

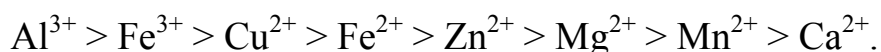
p- Komplexe c- Komplexe

$\rightarrow$  + B: + HX + AlX₃

Reaksiya tenglamalaridan ko‘rinib turibdiki, dastlab donor-akseptor kompleks hosil bo‘ladi va u ion juftiga aylanadi. Ion juftining aromatik halqa bilan ta’sirlashishi natijasida p- va c-komplekslar hosil bo‘ladi.

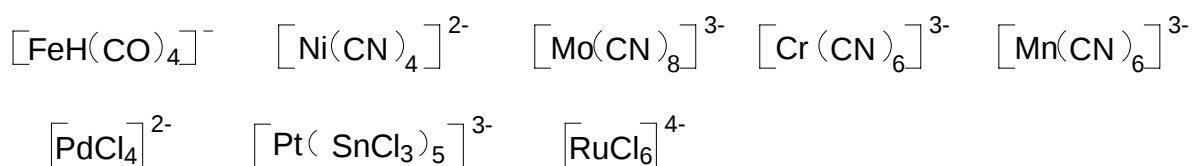
Dekarboksillanish reaksiyalarida metall kationlari karboksil-anion zaryadi-ning molekulaning qolgan qismiga tarqalishini kuchaytiradi va karboksil guruh-ning ajralishi osonlashadi. Boshqacha aytganda, metall kationi COO^- guruhning manfiy zaryadini kamaytiradi. Bu metall bilan karbon kislota o‘rtasida koordi-natsion-kompleks hosil bo‘lishi tufayli amalga oshadi.

Dekarboksillanish reaksiyalarida metall ionlari – katalizatorlarning faolligi tubandagicha:



Ionning katalitik faolligi ion zaryadi kvadratining uning radiusiga nisbati – bilan belgilanadi. Bu nisbat qancha katta bo‘lsa, faollik shuncha yuqori. Lekin o‘tuvchan elementlar uchun bu qonuniyatdan chetlanishlar kuzatiladi. Ko‘p hollarda o‘tuvchan elementlar ionlari yuqori katalitik faollikka ega bo‘ladi. Sababi, o‘tuvchan element ionlarida bo‘sh **d**-orbitallar mavjud. Ion bilan kompleks hosil qiluvchi ligandning, dekarboksillanish reaksiyalarida esa COO^- guruhning anion jufti bo‘sh **d**-orbitallarni to‘ldiradi.

Koordinatsion-kompleks katalizda o‘tuvchan metallarning ushbu kompleks birikmalaridan foydalaniladi:



Tirik organizmda boradigan qator jarayonlarni tezlashtiruvchi fermentlar tarkibida Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} Cu^{2+} kabi kationlar bo‘ladi. Reaksiyalar fermentativ kataliz deyiladi. Mn^{2+} xlorofill, Fe^{2+} gemoglobin, Fe^{3+} katalazning tarkibida bo‘lishi isbotlangan.

Oksidlanish-qaytarilish kataliz. Oksidlanish-qaytarilish katalitik jarayonlar katalizator va reaksiyaga kirishayotgan moddalar o‘rtasidagi elektron o‘tishlarga bog‘liq. Katalizator sifatida ko‘pincha D.I.Mendeleyev davriy

sistemi IV–VI davrlarining d-qavatchasi elektronlar bilan to‘lmagan o‘tuvchan elementlaridan foydalaniladi. Pt, Pd, Ni, Co, Mn, Fe, Cu va ularning oksidlari V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3 shular jumlasidandir. Etilenning etilenoksidiga, naftalinning ftal angidridgacha oksidlanishi, gidrogenlanish, degidrogenlanish, vodorod peroksidning parchalanish, halqa va aromatik sistemalar vujudga kelishi bilan boradigan qator reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish kataliz hisoblanadi.

6.2 Katalizator aktivligiga turli faktorlarni ta’siri

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 printsiptiga* 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 kontsentratsiya gaz muhitidagi gazlarning partial bosimiga emas, balki ularning katalizatorga adsorbsiyalangan kontsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbsiyalanish to'yinguncha bu kontsentratsiya osha borgan 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, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) tezligini emas, hatto molekulalar soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarning tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbsiyalanish to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi kontsentratsiya 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 molekulyar 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, PH₃, AsH₃, As₂O₃, P₂O₅, CO, H₂S, HgCl₂, HgBr₂ lar misol bo'la oladi.

Katalizatorning zaharlanishi 4 xil bo'lishi mumkin: 1) Qaytar zaharlanish; 2) Qaytmas zaharlanish; 3) Kummullativ zaharlanish; 4) Qulay zaharlanish.

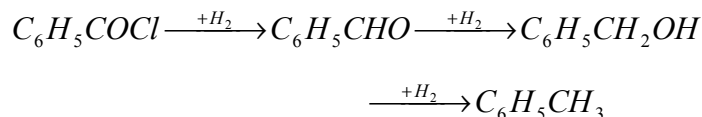
Qaytar zaharlanishda zaharlanib aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usullar bilan yana aktiv holga keltirish mumkin. Bu usullardan biri katalizator yuzasidan zaharni gaz yoki suyuqlik oqimi yordamida desorbsiyalantirib yo'qotishdir. Lekin zahar katalizator qattiq yopishganligidan, bu usul hamma 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*, H₂O₂ ni Pt katalizator ishtirokida parchalanish reaksiyasida CO gazi zahardir. Bu zahar ishtirokida reaksiya oldin tez susayib, so'ngra sekin-asta o'z-o'zidan yana tezlasha boshlaydi. Buning sababi, H₂O₂ ning parchalanishidan hosil bo'lgan kislorodning CO ni CO₂ ga oksidlanishidir. CO₂ esa yomon adsorbsiyalanadi; CO₂ katalizator uchun zahar emas, CH₄ ga aylantirish yo'li bilan ham (CH₄ zahar emas) CO ni yo'qotish mumkin.

Qaytmas zaharlanishda katalizatorning aktivligi butunlay yo'qoladi. Zaharlangan katalizatorning aktivligini qaytadan tiklab bo'lmaydi. *Masalan*, H₂S ba PH₃ - gazlari katalizatorlarni qaytmas zaharlaydi.

Ba'zan reagent tarkibidagi ozgina zahar ham katalizatorning aktivligini keskin pasaytiradi. Bu xil zaharlanish **kummullativ** yoki *yiqlik boradigan zaharlanish* deyiladi. *Masalan*, H₂O₂ ni Pt katalizatori ishtirokida parchalashda katalizatorni yod zaharlaydi (*vaqt o'tishi bilan reaksiya tezligi kamaya boradi*).

Ba'zan katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo'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.



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 jinsliligini* ko'rsatadi.

Katalizator zaharlarining 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 CS₂, CHCl₃, Br₂, HgCl₂ lar zahardir. Bu reaksiyada bir g-atom katalizatorning aktivligini tamomila yo'qotish uchun quyidagi miqdordagi (g-atom) zahar kifoya qiladi: CS₂ dan 0,0069; CHCl₃ dan 0,0069; Br₂ dan 0,016; HgI₂ (yoki HgCl₂) dan 0,00022. Zaharning birinchi ulushi katalizatorning aktivligini 70 - 80 % kesadi. Bu chegarada aktivlikning kamayishi to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha boradi:

$$\frac{A_{\text{zahar}}}{A_0} = \alpha \cdot C \quad (6.13)$$

bu yerda, A₀, A_{zahar} –katalizatorning oldingi va zaharlangandan keyingi aktivligi;

a – 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 gruppasi 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 $500^\circ C$ da kuchli zahar As_2O_3 ta'siriga bardosh beradi. Umuman, *yuqori haroratda, masalan, $700 - 1000^\circ C$ 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 qolipdagi parda*) hosil qilishga ham yetmaydi.

Aktiv markaz nazariyasiga muvofiq *zaharlanishning asosiy sababi* zaharning katalizatoridagi *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 $250^\circ C$ da nasos yordamida atigi $0,3 \text{ sm}^3$ CO ni bug'latib chiqarish mumkin bo'lgan.

Oltingugurt birikmalari bilan **Ni** katalizatorining zaharlanishi **NiC** ning hosil bo'lishi natijasidir. **Ni** ning **C** ga moyillligi shu qadar kuchliki, nikel

katalizatori oltingugurtini 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 jarayonni 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 aktiv-ligi 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 katali-

zatorning 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 reak-siya sodir bo'ladi va ko'p jinslilik hosil bo'ladi va 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 gazlarni 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 kontsentratsiyasi 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* eksponentsial oldidagi sonning (k_0) o‘zgarishi ekanligi aniqlandi.

Katalizatorning aktivligi o‘zgarganda E ning kamayishi bilan bir qatorda Arrenius tenglamasi (5.29) dagi k_0 ning qiymati ortadi, bir effekt ikkinchi effekt bilan qoplanadi. Bu hodisa **kompensatsion (qoplanish) effekti** deyiladi va miqdorlar quyidagi tenglama bo‘yicha o‘zgaradi:

$$\Delta \lg k_o = \frac{\Delta E}{const} = \frac{\Delta E}{RT_c} \quad (6.14)$$

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.

6.3. Neftni qayta ishlash texnologiyasida termokatalitik jarayonlar

Neftni qayta ishlab ulardan olinadigan uglevodorod fraksiyalarining miqdorini va xilini yanada oshirish, hamda davlat standartlari talablariga mos keladigan yoqilg‘i, moylash yog‘larini hamda qurilish materiallarini olishda

ikkilamchi qayta ishlash jarayonlari muhim ahamiyat kasb etadi. Shuningdek, ushbu jarayonlarni olib borish bilan neftdan neftkimyo sintezi sanoati uchun ko'pgina xomashyolar ishlab chiqariladi.

Neftni birlamchi (dastlabki) qayta ishlash bilan olingan tiniq distillyatlarni xalq xo'jaligi uchun zarur bo'lgan mahsulotlarga aylantirishning ikkilamchi jarayonlari quyidagilardan iboratdir: termik jarayonlar (termik kreking, kokslash, piroliz); **termokatalitik jarayonlar** (katalitik kreking, katalitik riforming, katalitik izomerlash); gidrogenizatsiya (gidrotozalash, gidrokreking, gidrooltingugurtsizlan-tirish) va past haroratda olib boriluvchi katalitik jarayonlar.

Termik jarayonlar amalda yuqori harorat (450–900°C) va bosimda (2,0–4,0 MPa) suyuq holdagi tarkibida yuqori molekulali uglevodorodlar mavjud bo'lgan og'ir fraksiyalarni, birlamchi qayta ishlash qoldiqlarini, hamda gaz holatidagi ko'p tarkibli uglevodorodlarni qismlarga ajratishda foydalaniladi va ularda ko'pincha **zichlanish reaksiyalari** sodir bo'ladi.

Termik krekinglash jarayoni uchun ligroin, gazoyl va mazut homashyo bo'lib hisoblanadi, hamda gudron fraksiyasini ham termik krekinglash imkoniyati mavjud.

Neftni qayta ishlash jarayonida hosil bo'luvchi va tarkibida yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan og'ir qoldiq xomashyoni bir marotaba termik krekinglash – **visbreking** deb ataladi. Visbreking birmuncha yengil texnologik sharoitlarda olib boriladi va bu jarayon xomashyosi bo'lib atmosfera bosimi ostida neftni haydashda hosil buluvchi mazut yoki vakuum gudroni hisoblanadi.

Visbreking jarayoni asosan suyuq holdagi qozon yoqilg'ilarini, shuningdek, gidrokrekinglash va katalitik krekinglash uchun gazoyl xomashyosini olish maqsadida o'tkaziladi. Visbrekingda yengil gaz va benzin fraksiyalari **3 va 8% (massa)** miqdorida hosil bo'ladi. Gudronni visbrekinglash 460–500°C harorat va 1,4–3,5 MPa bosim ostida olib boriladi. Xomashyoni reaksiya borayotgan joyda qancha vaqt bo'lish davri birinchi tartibli reaksiyalar tezlik konstantalari ($k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_x}$) tenglamasi asosida aniqlanadi.

Neftni qayta ishlash qoldiqlarini kokslash natijasida tarkibi vodorodga boy bo'lgan gazoyl, benzin va gaz mahsulotlar olinadi. Shuningdek, bu jarayonni o'tkazishdan asosiy maqsad koks ishlab chiqarishdir. Ma'lumki koks qattiq yoqilg'i va elektrokimyoviy ishlab chiqarish sanoatida elektrod sifatida ko'p ishlatiladi. Termik jarayonlarning eng yuqori haroratda (700–900°C)da olib boriladigani piroliz jarayoni bo'lib, uni o'tkazish natijasida gaz holdagi to'yinmagan uglevodorodlar (etilen, propilen) olinadi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol, naftalin) hosil bo'lishi mumkin. Piroliz jarayoni atmosfera jarayoniga yaqin holatlarda olib boriladi.

Termik krekinglash jarayonining termodinamikasi. Neftni uglevodorod fraksiyalarini krekinglash jarayonini sodir bo'lish ehtimolligi Gibbs energiyasini (izotermik–izobarik potensial– ΔG) o'zgarishga muvofiq amalga oshadi. Standart ($T=298K$) holatdagi Gibbs energiyasining qiymati (ΔG°_T) ma'lumotnomalarda berilgan. Agar ΔG ning qiymati qancha kichik bo'lsa uglevodorodni barqarorligi shuncha yuqori bo'ladi.

Turli haroratlarda ΔG°_T quyida tenglamaga binoan aniqlanadi:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

bu yerda ΔH°_{298} – reaksiyaning issiqlik effekti,

ΔS°_{298} – kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi natijasida entropiya'ni o'zgarishi.

Gibbs energiyasini o'zgarish jarayonining muvozanat konstantasi qiymati (K_p) bilan quyidagicha bog'langan:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad \text{yoki} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

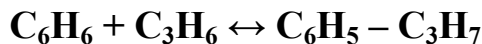
bunda K_p – reaksiyaning bosim orqali ifodalangan muvozanat konstantasi.

Muvozanat konstantasi teng $K_p = k_1 / k_2$, bu yerda k_1 va k_2 – to'g'ri va teskari reaksiyalarni tezlik konstantasi.

Agar to'g'ri reaksiya tezligi qaytar reaksiya tezligidan katta bo'lsa, u holda $k_1 > k_2$ bo'ladi va shunga ko'ra $K_p > 1$ va $\ln K_p > 0$, ya'ni ΔG° manfiy qiymatga ega bo'ladi. ΔG° ning absolyut qiymati qanchalik kichkina bo'lsa, to'g'ri reaksiya (mahsulot hosil bo'lish tomoniga boruvchi)ni termodinamika nuqtayi nazaridan borish ehtimolligi shuncha yuqori bo'ladi. Boshqacha qilib aytganda

oʻz – oʻzicha boruvchi reaksiyalar izotermik – izobarik potensialni kamayishi natijasida amalga oshadi.

Misol. Harorat 25°C boʻlganida benzolni alkillash reaksiyasini termodinamik borish ehtimolligini aniqlang:



Benzol, propilen va izopropilbenzol uchun Gibbs energiyasi qiymatini maʼlumotnomalardan topamiz: $\Delta G^\circ_{\text{C}_6\text{H}_6} = 146,47 \text{ kJ/mol}$; $G^\circ_{\text{C}_3\text{H}_6} = 77,86 \text{ kJ/mol}$; $G^\circ_{\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7} = 183,93 \text{ kJ/mol}$.

Reaksiya muvozanatda boʻlgan vaqtda:

$$\Delta G^\circ = m_1 G^\circ_1 + m_2 G^\circ_2 = \dots - n_1 G^\circ_{\text{I}} - G^\circ_{\text{II}},$$

bu yerda G°_1 , G°_2 , G°_{I} va G°_{II} – hosil boʻlgan mahsulotlar va dastlabki moddalarning izotermik–izobarik potentsiallari;

m_1 , m_2 , n_1 va n_2 – stexiometrik koeffitsiyentlar.

Shu tenglamaga binoan:

$$\Delta G^\circ = -183,93 - 146,47 - 77,86 = -40,40 \text{ kJ/mol}$$

Demak ushbu alkillash reaksiyasini 25°C da oʻtkazish ehtimoli mavjud boʻladi. Biroq bunday sharoitda reaksiya tezligi juda yuqori boʻlmasligi mumkin.

Krekinglash jarayonida Gibbs energiyasini oʻzgarishi uglevodorodlarni termik barqarorlik chegarasini aniqlash imkonini yaratadi.

Birorta haroratda boruvchi hoxlagan reaksiya uchun $\Delta G^\circ = 0$ ga tengdir. Masalan, n–butanni 647°C da degidrogenizatsiya qilish reaksiyasini $\Delta G^\circ = 0$ teng, shu uglevodorodni parchalash reaksiyasini Gibbs energiyasini qiymati 313°C da $\Delta G^\circ = 0$ boʻladi. Demak shularga koʻra bu reaksiyaʼni borish chegarasi va parchalanish reaksiyasi yuqori ahamiyatli ekanligi koʻrinadi.

Gibbs energiyasi musbat qiymatga ega boʻlsa, u holda shu modda oson ravishda parchalanishi mumkinligini belgilaydi. Jumladan, 527°C da metanni hosil boʻlish izotermik–izobarik potentsiali $-2,30 \text{ kJ/mol}$, hamda shu haroratda dodekanniki $+669,12 \text{ kJ/mol}$ ga teng. Maʼlumki, shu haroratda metan ancha barqaror hisoblanadi, dodekan esa parchalanib ketadi.

Gibbs energiyasi haroratga bog‘liq bo‘ladi va mana shu bog‘liqlik asosida muvozanat konstantasini xohlagan haroratdagi qiymati aniqlanadi.

Misol uchun bizga n–dekanni pentan va amilenga parchalanish reaksiyasi berilgan bo‘lsin:



298K haroratdagi mana shu uglevodorodlarni izotermik–izobarik potentsiallarini qiymati mos ravishda teng bo‘ladi: 33,35; 8,37 va 79,33 kJ/mol (ma’lumotnomalar bo‘yicha). U holda:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -8,37 + 79,33 - 33,35 = + 37,61 \text{ kJ/mol}$$

Demak, 298 K da bu reaksiya bormaydi. Harorat 800 K bo‘lganidagi ΔG° ni hisobi mos holda teng bo‘ladi.

$$\Delta G^{\circ}_{800} = 245,89 + 266,02 - 547,27 = - 35,36 \text{ kJ/mol}$$

Demak, 800K (527 °C) da mazkur reaksiya’ni o‘tkazishni termodinamik ehtimolligi mavjud bo‘ladi.

Gibbs energiyasini qiymati harorat o‘zgarishi bilan to‘g‘ri chiziqli bog‘lanish bo‘yicha o‘zgaradi, ya’ni $\Delta G_T = A + VT$. Shunga muvofiq ikki xil haroratdagi ΔG_T qiymatiga binoan bu tenglamadagi A va V koeffitsiyentlarini topish mumkin:

$$\begin{array}{ll} + 37,61 = A + V \cdot 298 & -35,35 = A + V \cdot 800 \\ \text{bunda } A = +80,64 & \text{va } V = -0,145 \end{array}$$

Shularga ko‘ra yuqoridagi tenglama quyidagi ko‘rinishda ifodalanadi:

$$\Delta G_T = 80,64 - 0,145 \cdot T$$

Bunda 556 K (283°C) $\Delta G_T = 0$ ekanligi kelib chiqadi, ya’ni n–dekanni parchalash reaksiyasini 283°C dan yuqorida olib borishni termodinamik ehtimolligi bor ekanligi kelib chiqadi (283°C da bu reaksiya’ni borish tezligi juda kichik).

Yuqori oktan soniga ega bo‘lgan sifatli benzin yoqilg‘isini olish, butan–butilen uglevodorodlariga boy bo‘lgan gaz fraksiyasini va gazoylni ajratish maqsadida **katalitik krekinglash** jarayoni o‘tkaziladi. Ularda alyumosilikat, sintetik, amorf hamda seolitlarga shimdirilgan metallardan iborat katalizatorlar

qo'llaniladi va jarayon 470–540°C da olib boriladi. **Katalitik riforming** jarayoni 480–540°C harorat, 2–4 MPa bosimda va alyumoplatinali katalizatorlar yordamida o'tkaziladi. Natijada benzin fraksiyasida naften va parafin uglevodorodlarini aromatlashib yuqori oktanli benzina va individual aromatik uglevodorodlar ajralishiga olib keladi. Aromatik uglevodorodlar neftkimyo sanoatida xomashyo sifatida ishlatiladi. **Katalitik izomerlash** yengil benzin uglevodorodlarini (n–pentan va n–geksan) oktan sonini oshirish va ularni yuqori oktanli benzin komponenti sifatida ishlatish maqsadida o'tkaziladi. Bu jarayonlar ham alyumo–platina katalizatorlar ishtirokida va vodorod bosimi ostida olib boriladi.

Termik kreking – kimyoviy jarayon bo'lib, yuqori temperatura va bosim ta'sirida, ma'lum τ ichida boradi. Bunda uglevodorodlar bir vaqtni o'zida, parchalanish, boshqa guruhga o'tish, zichlanish kabi reaksiyalar borishi mumkin.

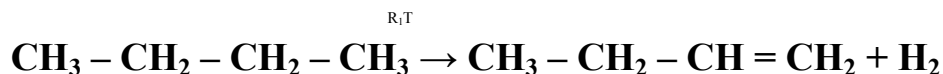
Neft qayta ishlash sanoatida termik kreking (**bosim ostida**) jarayoni keng qo'llaniladi. Termik krekingga neft distillyatlari va qoldiqlari uchratiladi. Bunda mazut, kreking – kerosin, benzin va kreking – gaz kabi mahsulotlar olinadi.

Bosimda ishlovchi termik kreking jarayoni neftni og'ir fraksiyalari (tarkibida yuqori molekulyar ogirliqqa ega bo'lgan uglevodorodlari bor) ni va distillyatlarini qayta ishlashga mo'ljallangan.

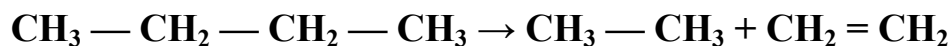
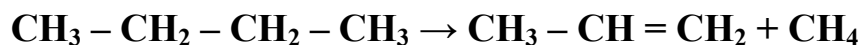
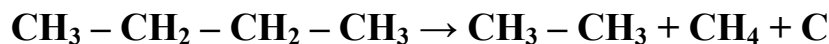
Neft distillyatlari bo'lib esa: – kokslash distillyati; to'g'ri haydashni solyarka fraksiyasi; legroin fraksiyasi; past oktanli benzinlar hisoblanadi. Neftni og'ir xomashyosi bosim ostida mazut hosil bo'lganicha termik krekingga uchratiladi. Shu vaqtni o'zida 15 %gacha benzin distillyati va 4% kreking gaz olinadi. Krekinglash jarayoni 455–460°C harorat, 40–50 atm bosimda 2–4 min. olib boriladi.

Termik kreking jarayoni kimyosi. Krekinglash jarayoni asosan dastlabki xomashyoni ajralishi reaksiyalaridan iboratdir. Bundan tashqari murakkab organik birikmalar hosil bo'lishini ta'minlovchi zichlanish jarayonlari ham borishi mumkin.

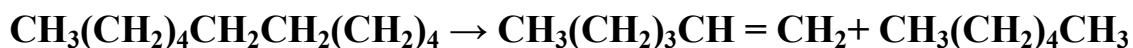
Ajralish reaksiyalari asosan parafin uglevodorodlari ishtirokida boradi:



n-butan



500 °C dan past temperaturada og'ir parafin uglevodorodlarni parchalanishi zanjirni o'rtasiga to'g'ri keladi. Masalan:



dodekan

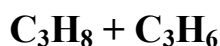
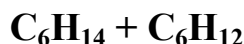
geksilen

geksan

Kreking vaqtida gazlarni hosil bo'lishi, qayta hosil bo'layotgan parafin uglevodorodlarni yana parchalanishini ifodalaydi. Bu parchalanish quyidagicha:



dodekan



Uglevodorodlarni molekulyar og'irligiga qarab (zanjir uzunligiga) kreking vaqtida turli mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin.

Masalan, 425 °C temperaturada, 1 soat ichida, dekan – C₁₀H₂₂ (27,5%) mahsulotdan, C₃₂H₆₆ – dotrioktan – 84,5 % miqdorda hosil qiladi. Jarayon sharoiti o'zgarishi bilan degidriklanish reaksiyasi borishi mumkin.

Zichlanish reaksiyalari ikkilamchi reaksiyalar bo'lib hisoblanadi. Bu ham krekinglanayotgan modda kimyoviy tarkibiga bog'liq. Masalan: kam aromatik uglevodorodli va smolasi bor parafinli xomashyo krekinglanganida koksni hosil bo'lishi juda kamdir.

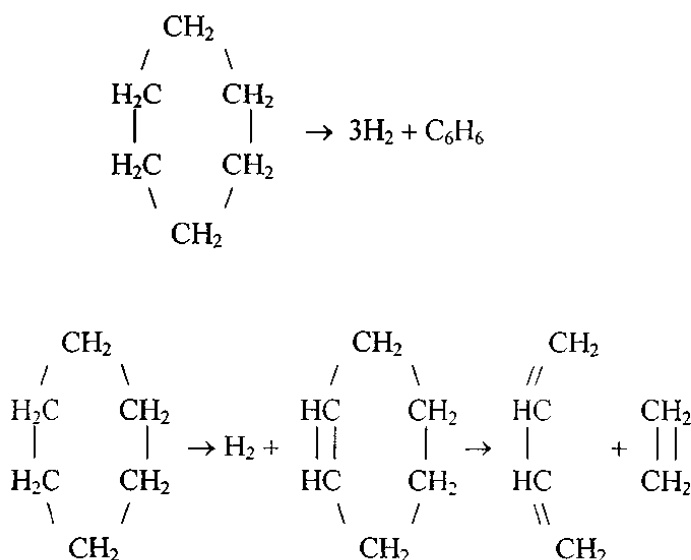
Krekinglashni temperaturasi oshishi bilan reaksiya borishi o'zgaradi. Ajralish zanjir oxirlariga yaqin joydan boshlanib, gaz hosil bo'lishi ko'payadi, natijada kam uglerodli parafin uglevodorodlar va yuqori molekulali olefin uglevodorodlari hosil bo'ladi.

Termik krekinglash qurilmalarida faqat distillyatlar emas, balki ikkilamchi mahsulotlar, masalan, kokslash distillyatlari, mazutni haydash vaqtida hosil bo'luvchi qism – flegma qayta ishlanishi mumkin. Bu mahsulotlar asosan to'yinmagan uglevodorodlardan iborat.

Termik krekinglash vaqtida olefin uglevodorodlari polimerlanish, ajralish, aromatik uglevodorodlar bilan bog'lanish reaksiyalariga uchraydi. Polimerlanish va kondensatsiyalanish reaksiyalari ko'proq uchraydi.

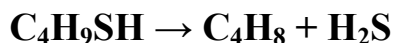
Termik kreking jarayoni bosim har vaqt 40–70 atm. teng bo'ladi. Bu holda gazlarni hosil bo'lishi kamayadi. Le–Shatellye prinsipiga ko'ra “Ajralish vaqtida jarayonda mahsulotni hosil bo'lishi bug' holatdagi moddalarni tortiluvchanli (*uprugost*) kam tomonga boradi”.

Kreking vaqtida yuqori molekulali naften uglevodorodlari yopishqoqligi past bo'lgan mahsulotlarga aylanadi. Masalan: siklogeksandan 575–650°C haroratda quyidagi parchalanish reaksiyasi boradi:



Ligroin fraksiyasini 560 °C harorat va 40–50 atm. bosimda bug' fazada krekinglash aromatik uglevodorodlarni oshishiga olib keladi.

Tarkibida oltingugurti bor bo'lgan uglevodorod birikmalari krekinglash vaqtida (monosulfid va disulfidlar) olefin va oltingugurt vodorodiga aylanadi:



Neytral smola va asfaltenlarni krekinglashda gaz, suyuq mahsulotlar va ko'p miqdorda kokslar hosil bo'ladi. Bunday sharoitda koksni hosil bo'lishi 60% gacha boradi.

Termik krekinglash jarayonida boradigan dastlabki reaksiyalarning kinetik tenglamasi quyidagicha

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)$$

$$\text{yoki integrallashtirishdan so'ng} \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

Termik krekinglash jarayoni to'liq borgan sari reaksiyalarni sodir bo'lishi murakkablashib boradi, natijada reaksiya'ni tezligi va tezlik konstantasi, hamda Gibbs energiyasi teng bo'ladi:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(a - x)}{a - \beta(a - x)}$$

$$k = \frac{1}{\tau} \left(a \ln \frac{a}{a - x} - \beta x \right)$$

$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G = -2,3 \lg K_p RT$$

bu yerda, β – doimiy qiymat bo'lib, reaksiya'ni tormozlanishini hisobga oluvchi kattalik.

Biror t da boradigan termik krekinglash jarayonini tezlik konstantasini topish orqali bu reaksiya'ni aktivlanish energiyasi (E)ni hisoblash (Vant – Goff tenglamasi) mumkin:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

$$\text{agar bu tenglama integrallansa } \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ kelib chiqadi}$$

Bundan foydalanib grafik usul bilan jarayoni aktivlanish energiyasini quyidagicha topish imkoni mavjud: $E = Rtg\alpha$

6.4. Hidrogenizatsion jarayonlar

Gidrotozalash. Yoqilg'i distillyatlarini gidrotozalashdan asosiy maqsad ular tarkibidagi azot, oltingugurt, kislorod, metallorganik birikmalar, smolalar va to'yinmagan uglevodorod moddalaridan tozalashdir. Bunda yoqilg'ini sifat ko'rsatkichlarini yaxshilanishiga erishiladi.

Katalitik reforming jarayonida foydalaniladigan xomashyo (benzin fraksiyasi) gidrotozalashga uchraydi. Mana shunday dastlabki ishlov berish tadbiri reforming jarayonini muhim ko'rsatkichlarini, xususan, xomashyoni aromatik uglevodorodlarga o'tish darajasi, olinadigan benzin mahsulotini oktan sonini oshishi va katalizatorni ishlash davrini uzayishini ta'minlab beradi.

Kerosin va dizel fraksiyalarini gidrotozalash bilan ulardagi oltingugurt miqdorini standart talablari darajasigacha tushirish, qulay yonish va termik barqaror bo'lgan yoqilg'i distillyatlarini olishga erishiladi. Shular bilan birga yoqilg'ilarning qurilmalarni korroziyalanishiga ta'sirini kamaytirish va yoqilg'larni saqlash davrida har xil cho'kmalar hosil bo'lmasligi imkoniyati yaratiladi.

Benzin fraksiyasini gidrotozalashda barqaror bo'lgan gidrogenizat 90–99% (mass.) olinadi va uni tarkibida oltingugurt miqdori 0,002% (mass.) gacha bo'ladi.

Gidrotozalash jarayoni **alyumo–kobalt–molibden (Al–Co–Mo) yoki Al–Ni–Mo katalizatori** ishtirokida olib boriladi va unda harorat 380–420°C (benzin fraksiyasi olinganida), 350–360°C (kerosin fraksiyasidan foydalanilganda) hamda 350–410°C (dizel fraksiyasi olinganda), bosim esa mos ravishda 2,5÷5,0; 7,0; 3,0–4,0 MPa ga teng bo'ladi.

Jarayonda qo'llaniladigan tarkibida vodorod saqlovchi gazlar (vodorod miqdori 60÷95% oyem) katalitik reforming qurilmasidan olinadi.

Gidrotozlash katalizatorlari texnologik reglament bo'yicha ma'lum muddat ishlagach uning aktivligini qayta tiklash uchun regeneratsiya, ya'ni uni sirtida hosil bo'lgan koks yoqib yuboriladi. Buning uchun bosimi 2–4 MPa va harorati 400–550°C bo'lgan havo aralashgan gaz ishlatiladi. Regeneratsiya qilingan

katalizator 2 MPa bosim va 550°C haroratda toblanadi (prokalka qilinadi) hamda sistema inert gaz bilan sovutish (produvka) amalga oshiriladi.

Gidrokrekinglash jarayoni

Tarkibida kam miqdorda oltingugurt bo'lgan yoqilg'i distillyatlarini olishda gidrokrekinglash jarayoni ham qo'llaniladi. Odatda gidrokrekinglash jarayoniga vakuum va atmosfera bosimi ostida haydalgan neftdan olingan gazoyl, termik va katalitik krekinglashda hosil bo'luvchi gazoyl distillyati uchratiladi. Mazut va gudronlardan avtomobil benzini, reaktiv va dizel yoqilg'ilari, hamda neftkimyo sanoati uchun homashyo olish maqsadida kam holatlarda gidrokreking qilinadi. Gidrokrekinglash jarayonida vodorod gazi ko'p miqdorda sarflanadi.

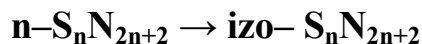
Gidrokrekinglash jarayonini bir yoki ikki bosqichda o'tkazish mumkin. Bunda vodorod gazining bosim yuqori bo'ladi va katalizator statsionar (qo'zg'almas) qatlam holatida qurilmaga joylashtiriladi. Katalizator sifatida birinchi bosqichda **Al-Co-Mo, Co, Ni, W** larni sulfidlari yoki oksidlari, ikkinchi bosqichda esa platinali seolit saqlovchi qo'llaniladi. Gidrokrekinglash ekzotermik jarayon bo'lib, issiqlik ajralishi bilan borgani sababli reaktorga berilayotgan vodorod gazi sovutilgan holda katalizator qatlamlariga yuboriladi.

Gidrokrekinglash qurilmasi quyida sharoitda ishlaydi: harorat 1-bosqichda 420–430°C, 2-bosqichda 450–480°C, bosim 15–20 MPa, homashyoni qurilmaga berish tezligi 1,5 soat⁻¹ gacha, vodorod sarfi homashyoga nisbatan 1,2–4,0% (mass.).

Gidrokrekinglash jarayoni katalizatorni psevdoko'zg'aluvchan qatlamlar shaklida (3 fazali) ham qurilmaga joylashtirgan holda olib boriladi. Bunda sharoitda ko'proq neftni haydash qoldiqlari – gudron, mazut, og'ir gazoyl, kokslash gazoyllari, krekinglash qoldiqlari va yuqori yopishqoqlikka ega bo'lgan neft fraksiyalari homashyo sifatida ishlatiladi. Shunday texnologik jarayon 15–20 MPa bosim, 400–450°C haroratida olib boriladi. Bunda katalizatorni sarflanishi homashyoga nisbatan 0,08–0,57 kg/m³ ga teng.

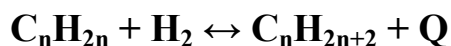
Bu gidrogenizatsion jarayonlarda homashyo komponentlarini o'zgarishi quyidagichadir:

Alkanlar. Alkanlar uchun C—C bog'ni uzilishi bilan qoldiqlarni to'yintirishi va gidroizomerlashi xarakterlidir:



Alkanlarni gidrokrekinglanish tezligi ularni parchalanish tezligidan juda kam farq qiladi. Izomerlanish katalizatorni faol ta'siri hisobidan amalga oshadi. Tarmoqlangan alkan qoldiqlari tarmoqlanmaganlariga nisbatan vodorod bilan oson to'yinishi tufayli oxirgi mahsulotda izo-alkanlarni to'planishiga olib keladi. Chuqur tarzda alkanlarni parchalanishi maqsadga muvofiq emas, chunki bu vaqtda gaz, ya'ni metanni chiqishi ortadi.

To'yinmagan uglevodorodlar. Alkanlarni parchalanishi va siklik uglevodorodlarni dealkillash jarayonida turli tarkibli monoolefin (alken)lar hosil bo'ladi. Termodinamika nuqtayi nazaridan alkenlar gidrirlanish, polimerlanish va halqalanish (*siklizasiya*) reaksiyalariga uchrashi mumkin. Biroq gidrirlanish reaksiyasi tezligi yuqori bo'lgani sababli polimerlanish va sikllanish reaksiyalari ro'y bermaydi. Gidrirlanish reaksiyasi quyidagicha qaytar jarayondir:



Reaksiya vaqtida ikkita "C—H", bitta "C—C" (ajralish issiqligi natijasida) bog' hosil bo'ladi va bitta "H—H" hamda bitta "C=C" (yutish issiqligi) bog'lari yo'qotiladi. Umumiy holda gidrirlash jarayoni issiqligi teng:

$$Q_{\text{gidr}} = 2 \cdot 93,6 + 71,1 - 103 - 123 = 32,3 \text{ kkal/mol}$$

Demak, gidrirlash jarayoni ekzotermik bo'lib, issiqlik ajralib chiqqanligi sababli uni past haroratlarda ham olib borish mumkin. Bu holda $\Delta G \leq 0$ va $K_p > 1$ bo'ladi. Ammo reaksiya tezligi juda past bo'lgani sababli katalizator ishlatish talab qilinadi. Gidrirlanishning klassik katalizatorlari sifatida qaytaruvchi metallar: Pt, Pd, Ni, Fe, Co qo'llaniladi. Harorat 400°Cdan ortganida olefinlarni borishi termodinamik nuqtayi nazardan kamayadi. Shuning uchun vodorodbosimini oshishi bu jarayonga ancha qulaydir. Olefinlarni

tuzilishi va molekulyar og'irligiga qarab vodorod bilan to'yinish tezligi o'zgaradi. Demak, girirlash jarayonini to'liq borishi katalizator xossalari, t , P reaksiya aralashmasi tarkibi va reaksiya'ni borish davriga (vaqtiga) bog'liq ekan.

Naftenlar. Hidrokreking jarayonida naftenlarni parchalanishi, desikllanishi, dealkillanishi, halqalarni izomerlanishi va monosiklik uglevodorodlarni gidrogenolizlanishi sodir bo'ladi.

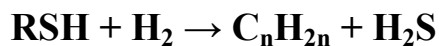
Siklopentan qatori uglevodorodlarini parafinlar hosil qilib, desikllanishi reaksiyalari *gidrogenoliz deb* ataladi. Masalan, metilsiklopentan 300°C da Pt katalizatori va vodorod ishtirokida quyidagi reaksiyalar boradi.

Aromatik uglevodorodlar. Bu xildagi uglevodorodlar uchun dealkillash va benzol yadrosini gidrirlanishi reaksiyalari xosdir. Natijada bu vaqtda hosil bo'luvchi naften uglevodorodlari yuqorida keltirilgan reaksiyalarga kirishadi. Benzol halqasini 300°C dan yuqorida gidrirlanishi musbat ishorali ΔG qiymati bilan xarakterlanadi. Shu sababli jarayon muvozanatini to'yingan halqalar hosil bo'lishi tomoniga yo'naltirish uchun vodorod gazi bosimini oshirish talab etiladi. Poli-siklik aromatik uglevodorodlarlarini gidrirlanishi bosqichli kechadi. Bunda dastlab eng chekkadagi halqa va keyin markaziy halqa gidrirlanadi. Hosil bo'lgan naften – aromatik aralashma siklogeksan halqasini uzib detsikllanishi yoki siklogeksan halqasini siklopentan halqasiga aylan-tirib izomerlanishi mumkin. Oxir oqibat hidrokrekinglash jarayonini oxirgi mahsulotlarida naften va parafin uglevodorodlari yig'iladi. Benzol va uning gomologlarini gidrirlash maqsadga muvofiq emas, chunki agar yuqori oktanli benzin olish kerak bo'lsa, bu holda oktan soni kamayadi.

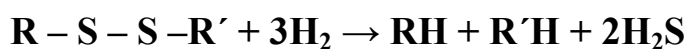
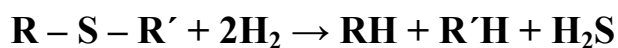
S, N, O saqlovchi moddalar. Tarkibida S, N, O saqlovchi neft birikmalari hidrokreking va gidrotozalash jarayonida H_2S , H_2O , HN_3 ko'rinishda ajralib chiqishi sodir bo'ladi. Demak, oxirgi mahsulotlarni S birikmalaridan ozod qilish sharoiti yaratiladi. Shunga binoan, gudron, qoldiqlar va smolasimon moddalarga boy boshqa mahsulotlarni hidrokrekinglash qo'shimcha ravishda yoqilg'i olish imkoniyatini beradi.

S, N, O birikmalari uchun taalluqli gidrirlash reaksiyalarini quyidagicha ifodalash mumkin:

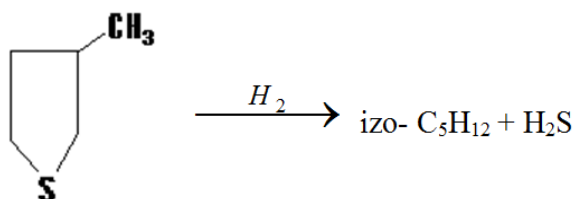
– merkaptanlarni gidrirlash:



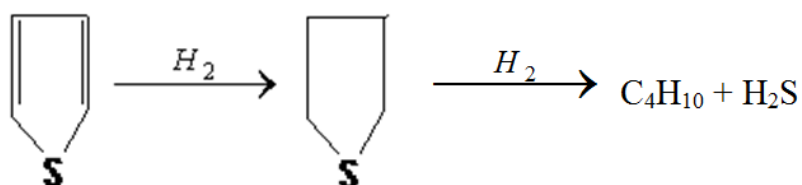
– sulfid va disulfidlarni gidrirlanishi:



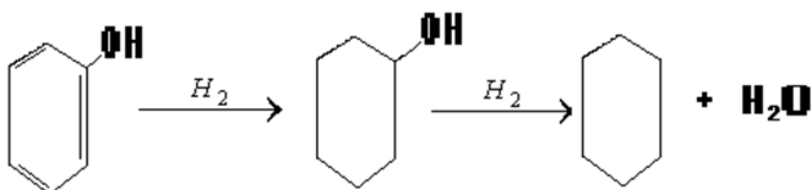
– tiofanlarni gidrirlanishi:



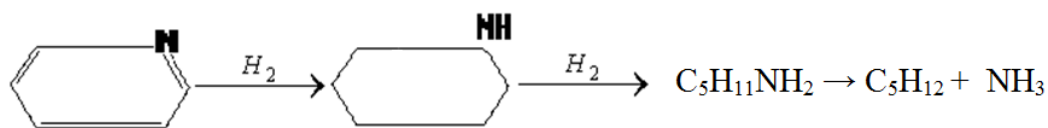
tiofenlarni gidrirlanishi:



fenollarni gidrirlanishi:

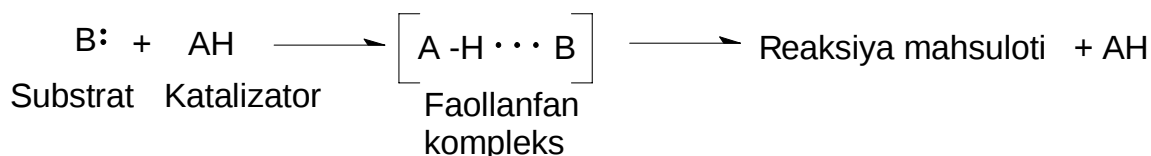


– piridin asosli moddalarni gidrirlanishi:



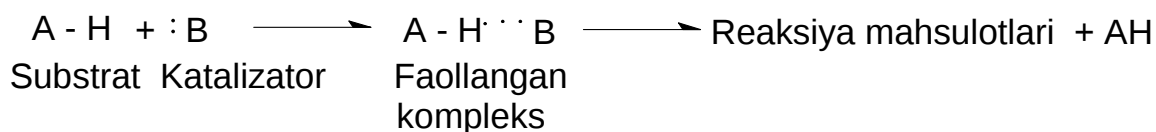
Katalizator ishtirokida kimyoviy reaksiya tezligining maqsadga muvofiq o'zgarishini kataliz deyiladi. Katalizatorlar reaksiyaning borishini tezlashtirib (musbat kataliz) yoki sekinlashtirib (manfiy kataliz), reaksiya oxirida o'zgar-masdan yana ajralib chiqadi. Katalizator u yoki bu tarzda kimyoviy jarayon tezligiga ta'sir etmaydigan hollar juda kam uchraydi. Organik kimyoda katalizatorlarning katalitik ta'sir tipiga ko'ra uch xil: kislota-asos, koordinatsion-kompleks va oksidlanish-qaytarilish katalizlar uchraydi.

Umumiy kislotali katalizda katalizator kislota substrat bilan faollangan kompleks hosil qiladi:



Faollangan kompleks tarkibiga substrat va katalizator tashqari, reaksiya tenglamasida ko'rsatilmagan boshqa moddalar ham kirishi mumkin.

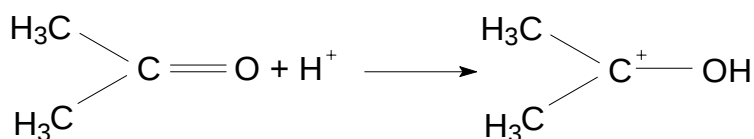
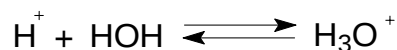
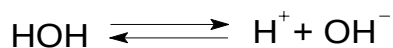
Umumiy asos katalizda faollangan kompleks tarkibiga katalizator rolini bajaruvchi asos kiradi:



Umumiy kislota katalizdagidek bunda ham reaksiyada boshqa reagentlr ishtirok etishi mumkin. Ular tenglamada ko'rsatilmagan.

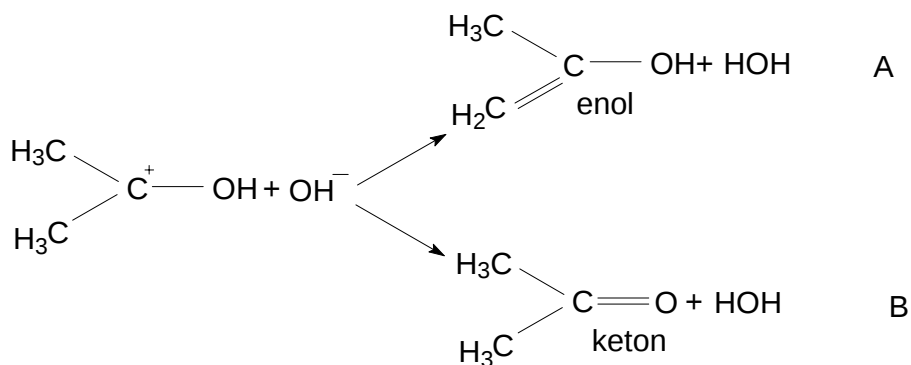
Kislota-asos katalizda protonning birikishi yoki ajralishi natijasida substrat molekulasidagi elektron zichlik qayta taqsimlanib, reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan oraliq mahsulot – karbkation, karbanionlar hosil bo'ladi. Misollar ko'ramiz:

1. Misol. Asetonning yod bilan reaksiyasi proton ta'sirida tezlashadi. Ushbu jarayonning birinchi bosqichida proton karbonil guruhga birikadi. Protonni kislota yoki suv molekulasiga berishi mumkin. Suvga kislota qo'shilsa, u protonlanadi va H_3O^+ kabi ko'rinishda bo'ladi. Suvga kislota qo'shilmaganda ham unda H_3O^+ ionlari bo'ladi. Chunki suv oz bo'lsa-da, dissotsiatsiyalanadi:

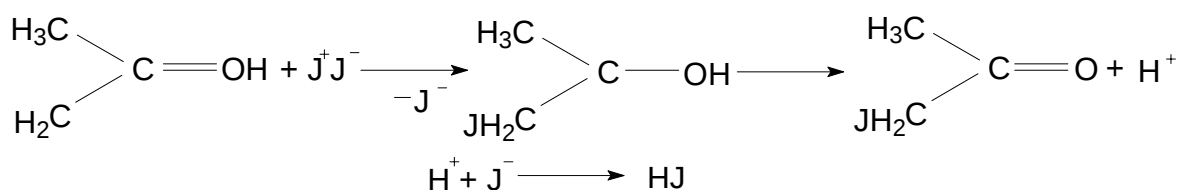
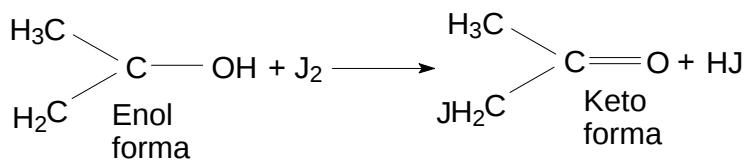


Bu bosqich sekin boradi.

Ikkinchi bosqichda molekuladan yana proton ajraladi:

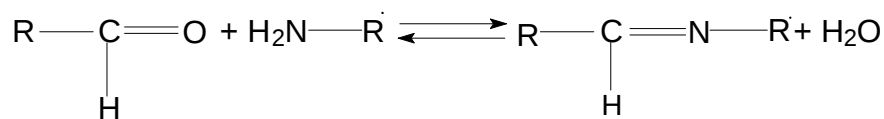


Reaksiya B yo'nalishda bormaydi. Chunki yana dastlabki modda – aseton hosil bo'ladi. Shu boisdan proton karbonil uglerodi bilan bog'langan metilguruhlarining biridan ajraladi. Olingan enol yod bilan reaksiyaga kirishadi:

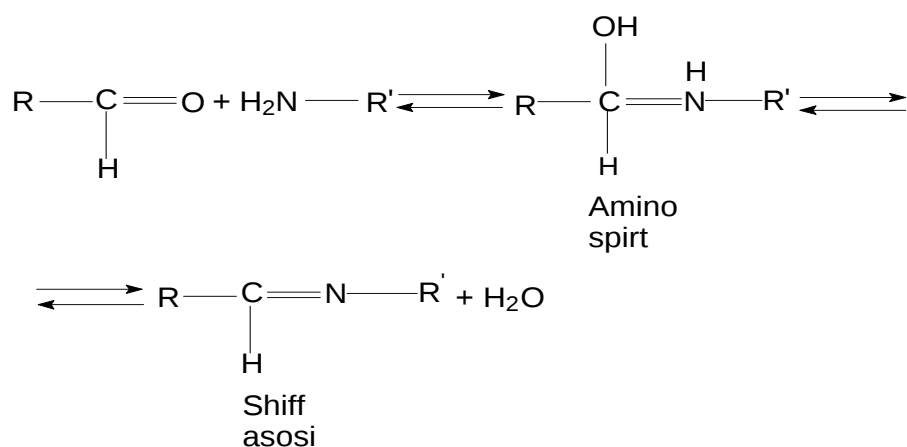


Proton aseton molekulasiga birikib, uni faollashtiradi.

2. Misol. Aminlarning aldegid guruhiga birikishi:



Reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda aminning karbonil guruhiga birikishidan aminospirt hosil bo‘ladi. Keyin suv ajraladi va reaksiya mahsuloti – Shiff asosi olinadi:



Mavzularni chuqur 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 nazariyasini mohiyatini keltiring.

10. Fermentativ kataliz haqida nima bilasiz?
11. Ingibitor va promotorlarning vazifasi.
12. Organik reaksiyalar tezligiga turli parametrlarni ta'siri
13. Reaksiyalar tezligi va unumdorligiga harorat, bosim va boshqalarning ta'sirini aytib bering.
14. Katalizatorlar yordamida texnologik jarayonlarning unumdorligini oshirish asoslari.
15. Katalizatorlarning turlari va ularning tarkibi haqida nimalarni bilasiz?
16. Katalizatorlar ishtirokida boruvchi kimyoviy reaksiyalar tezligi qanday omillarga bog'liq?
17. Katalizatorlar turlari va ularning tarkibi.
18. Neftni qayta ishlashdagi termokatalitik jarayonlar.
19. Termik krekinglash kimyosi va mexanizmi.
20. Hidrogenizatsion jarayonlar va ularni borish mexanizmi.
21. Umumiy asos katalizi borishiga misol keltiring.
22. Hidrogenizatsion jarayonlarda xomashyo tarkibidagi nordon qo'shimchalarni tozalash.

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 almashmaydigan sistemadir.

Yopiq sistema – muhit bilan modda almashmaydigan, biroq energiya almashishi mumkin bo'lgan sistema.

Ochiq sistema – muhit bilan ham modda, ham energiya almashishi mumkin bo'lgan sistema.

Holat – sistema xossalariining 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 mobaynida sistemaning xossasi o'zgarmaydi, lekin modda va energiya oqimi bo'ladi.

Jarayon (protssess) – 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 laozim birgina oraliq holat muvozanatda bo‘lmaydi.

Issiqlik sig‘imi - jismning haroratini 1°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 iztermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikni (Q) jarayon sodir bo‘layotgandagi absolyut haroratga bo‘linganiga teng ($\Delta S = \frac{Q}{T}$). Entropiya – sistemaning berilgan holatdagi ehtimollikining 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 potentsiali – 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.

Elektrolitlar 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 – 1mol 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 qatdami (chegara) tarkibi va tuzilishiga bog‘liq bo‘lgan jarayonlar.

Solishtirma sath – fazalar chegarasi maydoni yigʻindisining uning hajmiga boʻlgan nisbati bilan oʻlchanadigan qiymat.

Sirt taranglik – sath qatlami birligiga toʻgʻri keluvchi Gibbs energiyasining qiymati.

Sirt faol (aktiv)lik – erigan moddaning erituvchi sirt tarangligini oʻzgartirish qobiliyati.

Difil molekula – bitta molekulada bir vaqtda ham gidrofob ham qutblangan (polyar) guruhning saqlangani.

Adsorbsiya – erigan modda konsentratsiyasini fazalar chegarasida oʻz-oʻzidan oʻzgarishi.

Adsorbsiya izotermasi – doimiy haroratda adsorbsion erigan moddaning muvozanatdagi konsentratsiyasiga bogʻliqligi.

Adsorbent – sathida adsorbsiya sodir boʻladigan qattiq jism.

Adsorbtiiv yoki adsorbat – adsorbent sathiga adsorbsiya qilinadigan modda.

Absorbsiya – moddaning adsorbentning butun massasiga shimilishi.

Kapillyar kondensatsiya – yutilyotgan gaz yoki bugʻning adsorbentning tor gʻovaklarida suyuq holatga oʻtishi.

Sorbsiya – adsorbsiya, absorbsiya va kapillyar kondensatsiyalar kabi oddiy jarayonlarning jamlamasi bilan bogʻliq murakkab fizik kimyoviy jarayon.

Xemosorbsiya – sorbtivni yutilishi sorbent bilan kimyoviy taʼsirlanish orqali sodir boʻladigan jarayon.

Ekvivalent adsorbsiya - kation va anionni adsorbent sathida ekvivalent miqdorda adsorbsiyalanishi.

Xromatografiya - sorbsiya va desorbsiya jarayonlarini koʻp marta qaytarilish jarayoniga asoslangan dinamik tahlil usuli.

Adsorbsion xromtografiya - boʻlinuvchi moddaning adsorbsion hossasini turlicha boʻlishiga asoslangan xromatografiya.

Elektrokimyo - elektr maydonini modda bilan taʼsirlanishi va kimyoviy reaksiyalardagi elektr hodisalari bilan bogʻliq kimyoviy qonuniyatlarni oʻrganuvchi kimyoning boʻlimi.

Elektr oʻtkazuvchanlik - moddaning elektr tokini oʻtkazish qobiliyatini ifodalovchi qiymat.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik - solishtirma qarshilikka teskari bo'lgan qiymat ($\lambda_s = 1/\rho$)

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 (λ) 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 potentsiali – metall uning tuzi eritma chegarasida vujudga keladigan potentsiallar farqi.

Standart vodorod elektrodi - vodorod gazining bosimi 101 kPa eritmadagi vodorod ionlarining faolligi 1 ga teng bo'lgan elektrodga aytiladi.

Kuchlanish qatori - elektrod potentsiallarining pasayishi (ortishi) bo'yicha joylashtirilgan metallar ketma-ketligi.

Konsentratsion galvanik elementlar - ikkita bir xil elektrodlardan tashkil topgan, bir-biridan faqat potentsial 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 reduction – qaytarilish, oxidation – oksidlanish) inert metall oksidlanish -qaytarilish sistemasi tuzilgandagi hosil bo'ladigan elektrod.

Oksidlanish - qaytarilish yoki redoks potentsial – oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodida vujudga keladigan potentsial.

Standart oksidlanish - qaytarilish potentsiali - oksidlangan va qaytarilgan shakllar teng bo'lgan eritmaga tushirilgan inert metall eritma chegarasida hosil bo'ladigan potentsial.

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 rN 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 radikallarini 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 - adsorbsiya 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 moddalarni 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 konsentratsiya tomonga moddalar (ionlar, molekulalar, dispers sistema zarrachalari) ni o'tish jarayoni.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLARI

1. X.Rustamov, Sh.Nurullayev. Fizikaviy kimyo, T.: Fan va texnologiya, 2011.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия, М. Высшая школа. 2001.
3. Atkins. Physical Chemistry, W.H.Freeman and Company, New York, 2006, 958 p.
4. Raymond Chang, Jonn W.Thoman, JR, Physical Chemistry for the chemical sciences, 2014, Universiry Science Books.
5. Sh.P.Nurullayev, X.R.Rustamov. Texnologik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslari, T.: Mehnat. 2002.
6. X.Rustamov, Sh.Nurullayev. Texnologik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslaridan masalalar to‘plami, T.: O‘qituvchi, 2002.
7. X.Rustamov, B.Hasanov, Sh.Nurullayev. Fizikaviy kimyodan masalalar to‘plami, Toshkent, Ta’lim, 2009.
8. А.Д.Зимон, Н.Ф.Лещенко. Физическая химия, М., Химия, 2000 г.
9. Ю.Г.Фролов, В.В.Белик. Физическая химия, М., Химия, 1993 г.
10. К.С.Краснов. Физическая химия. Изд.2-е, перераб. И доп., Ч-1,2, М., Высшая школа, 1995 г.
11. Fizik-kimyodan amaliy mashg‘ulotlar (B.N.Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar – X.I.Akbarov, R.S.Tillaev), 4-ruscha nashridan tarjima, T., O‘zbekiston, 1999 yil.
12. N.Q. Olimov. Fizik va kolloid kimyo, T., Fan, 2006 y.
13. S.N.Aminov va boshqalar. Fizik va kolloid kimyodan amaliy mashg‘ulotlar, T., Fan, 2006 y.
14. T.M.Boboyev, H.R.Raximov. Fizikaviy va kolloid kimyo, T., O‘AJBNT markazi, 2004 y.
15. Sh.Nurullayev. Fizikaviy kimyo, T.: Iqtisod-Moliya, 2014. 496 b.
16. Sh.Nurullayev. Fizikaviy kimyo (to‘ldirilgan va qayta ishlangan nashr), T.: Iqtisod-Moliya, 2016. 385 bet.

MUNDARIJA

Fizik-kimyoviy kattaliklarning oʻlchov birliklari va belgilanishlari	3
Soʻz boshi	5
Kirish	7

I BOB. ORGANIK MODDALAR, NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASH VA NEFT KIMYOVIY SINTEZ TEXNOLOGIYASINING TERMODINAMIKASI

1.1. Kimyoviy termodinamika tushunchalari, termodinamika qonunlari	13
1.2. Termokimyó, issiqlik effekti va molekulalarni hosil boʻlish, yonish hamda boshqa turdagi issiqlik effektlarini hisoblab topish	25
1.3. Issiqlik sigʻimi va uning turlari. Issiqlik sigʻimi	37
1.4. Jarayonlar entropiyasi va termodinamik funksiyalar qiymati. Termodinamikaning ikkinchi qonuni	42
1.5. Klauzius-Klapeyron tenglamasi	71

II BOB. KIMYOVIY MUVOZANAT

2.1. Muvozanat konstantasi va uni ifodalash usullari	76
2.2. Sistemaning muvozanat holatdagi tarkibini aniqlash.	88
2.3. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma, izoxora va izobara tenglamalari	89

III BOB. ORGANIK MODDALARNI SINTEZ QILISH, NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASHDA FAZALAR MUVOZANATI VA FIZIK- KIMYOVIY TAHLIL USULLARI

3.1. Fazalar muvozanati termodinamikasi va fazalar qoidasi	101
3.2. Bir, ikki va uch komponentli sistemalar fazalar muvozanati	107
3.3. Suyuqlik bilan bugʻ fazalar muvozanati va suyuq aralashmalarni haydash	113
3.4. Uch komponentli sistemalar. Uch komponentli sistemalarning grafik tasviri	123
3.5. Qattiq va suyuq fazalar muvozanati	126
3.6. Fizik-kimyoviy tahlil usullari. Fizik kimyoviy tahlil usuli	133
3.6.1. Neftning dispers sistemasini (NDS) molekulyar-kinetik xossalari asosida tahlil etish usullari	134
3.6.2. NDSlarni elektrofizik xossalari	138

IV BOB. ERITMALARNI HOSIL BO‘LISHNING TERMODINAMIK VA MOLEKULYAR-KINETIK SHARTLARI

4.1. Neft eritmalari	142
4.2. Eruvchanlik. suyuqliklarni suyuqliklarda erishi va ekstraksiya.	148
4.3. Suyuqliklarning suyuqliklarda erishi	152
4.4. Ikki suyuqlik qavatida uchinchi moddaning taqsimlanishi. Ekstraksiya..	156
4.5. Eritmalarni elektr o‘tkazuvchanligi.	161
Elektrolitlarning elektr o‘tkazuvchanligi	161
4.6. Konduktometrik tahlil qilish usuli	173

V BOB. KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASI

5.1. Kimyoviy reaksiya tezligi, reaksiyalarni kinetik sinflanishi va turlari.....	179
5.2. Reaksiyalarni kinetik nazariyasi. reaksiya tezligiga harorat ta’siri	192
5.3. Kimyoviy reaksiyalar tezligiga erituvchilar ta’siri	210

VI BOB. KATALIZ. KATALITIK REAKSIYALAR VA ULARNING ISHLAB CHIQRISHDAGI AHAMIYATI

6.1. Katalizning umumiy tamoyillari (obyektlari), gomogen va geterogen kataliz	215
6.2 Katalizator aktivligiga turli faktorlarni ta’siri.....	233
6.3. Neftni qayta ishlash texnologiyasida termokatalitik jarayonlar	240
6.4. Hidrogenizatsion jarayonlar	249
Fizikaviy va kolloid kimyo fani bo‘yicha ayrim atamalar izohli lug‘ati (Glossariy)	258
Foydalanilgan adabiyotlari.....	265

SH.P. NURULLAYEV, A.J. XOLIQOV, J.S. QAYUMOV

ANALITIK, FIZIKAVIY VA KOLLOID KIMYO

Fizikaviy kimyo qismi

Darslik

Muharrir **N. Rustamova**

Badiiy muharrir **Sh. Adilov**

Kompyuterda sahifalovchi **K. Boyxo‘jayev**

Nashr. lits. AI № 305. 22.06.2017.

Bosishga ruxsat 29.11.2018 yilda berildi. Bichimi 60x84/16.

Ofset qog‘ozi. «New Times Roman» garniturası.

Shartli b.t. 15,4. Nashr hisob t. 16,0

Adadi 500 dona. 26-buyurtma.

“IQTISOD-MOLIYA” nashriyoti.

100000, Toshkent, Amir Temur, 60^{«A»}.

“MEHRIDARYO” MChJ bosmaxonasida chop etildi.

100128, Toshkent, Labzak, 13.