

X.R. KARIMOV., D.T. YO‘LLIYEV.

**FIZIKAVIY KIMYODAN
MASALALAR TO‘PLAMI**

(TERMODINAMIKA)

Mustaqil ta’lim uchun uslubiy ko‘rsatma

Denov-2025

Uslubiy qo‘llanma Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti “Aniq va tabiiy fanlar” fakulteti “Umumiy kimyo va kimyoviy texnologiyalar” kafedra professor-o‘qituvchilari tomonidan yaratilgan bo‘lib, o‘z ichiga fizikaviy kimyo fanining termodinamika bo‘limiga oid masala, mashq va nazariy savollar berilgan bo‘lib, nazariy qismi bo‘yicha qisqacha izohlarni qamrab olgan.

Har bir bo‘lim bo‘yicha nazariy qism va masalarni ishlash bo‘yicha izohlar berilgan.

Uslubiy qo‘llanma universitetlarning kimyo fakultetlari bakalavriatura talabalarining –Fizikaviy kimyo umumiy kurs o‘quv dasturlariga mos ravishda tuzilgan bo‘lib, institutning 60530100-Kimyoyo va 60710100-Kimyoyo texnologiya yo‘nalishi talabalari uchun mo‘ljallangan.

Taqrizchilar:

Geldiyev Y.A. – kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori, kafedra dotsenti, Termiz davlat universiteti

Bozorov I.I. – texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori, kafedra dotsenti, Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti

Mazkur o‘quv-uslubiy qo‘llanma “Umumiy kimyo va kimyoviy texnologiya” kafedra yig‘ilishida ko‘rib chiqilgan. (2025-yil _18_-noyabrdagi _6b_-son yig‘ilish bayonnomasi).

Mazkur o‘quv-uslubiy ko‘rsatma fakultet uslubiy kengashida ko‘rib chiqib ma‘qullangan (2025-yil _22_-noyabrdagi _4_-son qarori bayonnoma).

Institut uslubiy kengashining 2025-yil __-dekabrdagi __-sonli qarori bilan nashrga tavsiya etilgan (bayonnoma № ____).

So‘z boshi

Fizikaviy kimyoni o‘rganish nafaqat nazariy bilim olish, balki kimyoning boshqa barcha yo‘nalishlarini bir-biriga bog‘lovchi metodologik asos bo‘lib xizmat qilishini ko‘rsatadi. Shuningdek fizikaviy kimyoni o‘rganish fizika, matematika kabi fanlarga tayanadi.

Fizikaviy kimyodan masalalar to‘plami (termodinamika) uslubiy qo‘llanmasi O‘zbekiston Respublikasi Davlat standartlariga mos ravishda oliy o‘quv yurtlarining 60530100 – kimyo va 60710100 – kimyo muhandisligi bakalavr yo‘nalishlari bo‘yicha dasturlar asosida yozilgan. Qo‘llanmada keltirilgan masalalar to‘plami fizikaviy kimyoning kimyoviy termodinamika bo‘limini o‘z ichiga olgan. Bo‘limning boshida qisqacha nazariy tushunchalar, asosiy formula va tenglamalar keltirilgan. So‘ngra bo‘limga doir namunaviy va mustaqil yechish uchun masalalar keltirilgan bo‘lib, talabalar tomonidan fizikaviy kimyoni o‘rganish jarayonida mustaqil ravishda amaliy ishlar bajarishni tavsiya etadi. Qo‘llanma mualliflar tomonidan ko‘p yillar davomida o‘zlarining fizikaviy kimyo fanidan ma‘ruza, seminar, laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlarida olib borayotgan tajribalariga asoslanib yozilgan. Tajriba shuni ko‘rsatadiki, fizikaviy kimyodan olingan bilimlarni mustaqil ravishda masalalar ishlamasdan turib mustahkamlash mumkin emas. Shundan kelib chiqqan holda mazkur uslubiy qo‘llanma talabalar tomonidan maruza, laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlarda olingan bilimlariga tayanib fizikaviy kimyoni mustaqil ravishda o‘rganishga tavsiyalangan.

Mualliflar ushbu uslubiy qo‘llanmani o‘qib chiqib, kerakli ko‘rsatmalar berib, ijobiy taqriz berganliklari uchun Termiz davlat universiteti, fizikaviy kimyo kafedrasi dotsenti, k.f.f.d.,(PhD) Y.A.Geldiyev va Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti, Umumiy kimyo va kimyoviy texnologiyalar kafedrasi dotsenti, t.f.f.d., (PhD) I.I.Bozorovga chuqur minnatdorchiligini bildiradi.

Kirish

Fizikaviy kimyo fizikaviy va kimyoviy hodisalar orasidagi bog‘liqlikni o‘rganadi. Kimyoviy reaksiyalar turli fizikaviy jarayonlar bilan birgalikda sodir bo‘ladi. Kimyoviy reaksiyalar issiqlik ajralib chiqishi, yutilishi, yorug‘likning yutilishi yoki ajralib chiqishi, elektrik hodisalar, hajmning o‘zgarishi kabi turli fizikaviy jarayonlarning borishi bilan bog‘liq bo‘ladi. Kimyoviy reaksiyalarning sodir bo‘lishida kimyoviy va fizikaviy hodisalar o‘zaro bog‘liqdir. Bu bog‘liqlikni o‘rganish fizikaviy kimyoning asosiy vazifasidir.

Fizikaviy kimyo kimyoviy reaksiyalarning o‘tish qonuniyatlarini, o‘tish mexanizmini, reaksiyalarda sodir bo‘ladigan energetik o‘zgarishlarni, turli reaksiyalarning o‘tish shart-sharoitlarini, reaksiyalar tezligini va reaksiya tezligiga ta’sir etuvchi omillarni o‘rganadi.

Fizikaviy kimyoning nomini va mohiyatini birinchi bo‘lib M.V.Lomonosov (1752) yoritib berdi. Keyingi yuz yillikda bir necha kashfiyotlar va tajribalar fizikaviy kimyoni fan sifatida kengroq tahlil qildi. Shvetsiyada Sheyele (1773) va Fransiyada Fontana (1777) gazlarning adsorbsiyalanishini, Fransiyada Lavuze va Laplas (1779-1784) moddalarning issiqliq sig‘imlarini va reaksiyalarning issiqlik effektlarini o‘rganishdi. Shvetsiyada Berselius (1835) kataliz haqidagi tushunchani rivojlantirdi. Italiyada (1799) Galvani va Voltlar galvanik element tuzib, elektrokimyoga asos soldilar. 1805 yil Rossiyada Grotgus elektr o‘tkazuvchanlikka asos soldi. 1800 yilda Devi kimyoviy tadqiqotlarga elektrolizni keng tadbiiq etdi. 1833-1834 yillar Faradey elektrolizni miqdoriy jihatdan izohlab berdi. 1836-yil Rossiyada Yakobi galvanik elementni tuzib, elektrokimyoni rivojlantirdi.

XIX asrning birinchi yarmida Angliyada D.Dalton (1801-1803), Fransiyada A.Gey-Lyussak (1802), Italiyada A.Avogadro (1811) lar kimyoviy muvozanatni termodinamik talqin qildilar. 1884-yilda Fransiyada Le-Shatele tashqi ta’sirlar natijasida muvozanatning siljishini ta’kidlab ta’kidlab o‘tdi. Gollandiyalik kimyogar Vant-Goff kimyoviy muvozanatni termodinamik tahlil qilish nazariyasini yaratdi. 1885-1889-yillarda Vant-Goff suyultirilgan eritmalar xossalari termodinamika nuqtai nazaridan ta’kidlab o‘tdi. Shvetsiyalik olim S.Arrenius 1883-1887-yillarda elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yaratdi.

Rus olimi D. Mendeleev kritik haroratni (1860), gazlarning holat tenglamasini (1874), eritmalar termodinamik nazariyasini (1887) ta’kidlab o‘tdi. 1889-yil D.Konovalov eritmalar nazariyasini yaratdi.

XX asrning boshlarida fizikaviy kimyo mustaqil fan sifatida ajralib chiqib, moddalar tuzilishi, kimyoviy termodinamika, eritmalar, kimyoviy kinetika va elektrokimyo kabi bo‘limlarni o‘z ichida qamrab oldi.

Hozirgi vaqtda fizikaviy kimyo mustaqil fan hisoblanib, o‘zining usullari va mohiyati bilan kimyoviy va texnologik jarayonlarning bazasi hisoblanadi. Fizikaviy kimyoni o‘rganish kvant kimyo, termodinamika va kimyoviy kinetikalarning usullarini o‘rganishga asoslangan.

KIMYOVIY TERMODINAMIKA

§1. Asosiy tushunchalar.

Termodinamika yunoncha soʻzdan olingan boʻlib, “therme” – issiqlik, “dinamik” – harakat soʻzlaridan kelib chiqqan boʻlib, issiqlik harakatini bildiradi. Termodinamika sistemaning dastlabki va oxirgi holatlariga asoslanib, turli jarayonlarning oʻtishini va muvozanat holatini oʻrganadi. Termodinamika – muvozanatli sistemalarda ish va issiqlikning bir-biriga oʻtishini oʻrganuvchi fan. Kimyoviy termodinamika – fizikaviy kimyoning bir boʻlimi boʻlib, kimyoviy va fizikaviy hodisalarni termodinamik usullar asosida tahlil qiladi.

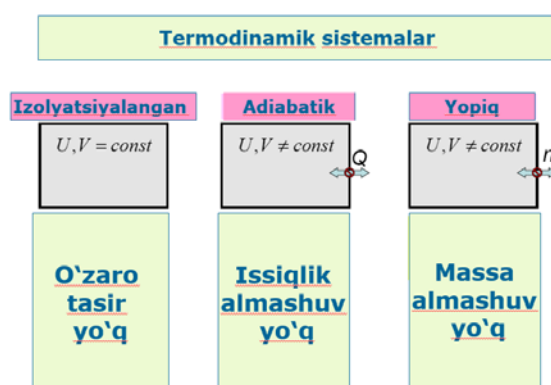
Termodinamikaning oʻrganish manbai – sistemadir. Termodinamik sistema – amalda yoki xayolda atrof muhitdan ajratib olingan jism va jismlar majmuasi boʻlib, atrof – muhit bilan energiya va massa almashinuviga ega boʻladi. Sistemalar quyidagicha boʻladi:

-ochiq atrof-muhit bilan massa va energiya almashinuv qobiliyatiga ega;

-yopiq atrof-muhit bilan energiya almashinuviga ega boʻlib, massa almashinuviga ega emas;

-izolyatsiyalangan atrof-muhit bilan massa va energiya almashinuviga ega emas.

Real muhitda izolyatsiyalangan sistemalar uchramaydi.



Har qanday sistema holati miqdoriy jihatdan termodinamik oʻzgaruvchilar bilan xarakterlanadi. Bu oʻzgaruvchilar oʻzaro funksional bogʻlanishda boʻladi. Bu oʻzgaruvchilar oʻzaro bogʻliq boʻlmagan oʻzgaruvchilarga (parametrlar) va termodinamik funksiyalarga boʻlinadi:

-tashqi atrof-muhitga zarrachalarning koordinatalari va xossalari bilan xarakterlanadi. Bunga elektr maydoni kuchlanganligi, zarrachalarning massa va miqdori misol boʻla oladi.

-ichki, sistemaning xossalari bilan ifodalanadi. Zichlik, ichki energiya misol bo'la oladi.

-ekstensiv, sistema massasiga yoki zarralari soniga to'g'ri proporsional bo'ladi. Hajm, entropiya, ichki energiya, issiqlik sig'im kabi kattaliklar misol bo'la oladi.

-intensiv, sistemaning massasiga yoki zarralari soniga bog'liq bo'lmaydi, harorat, bosim kabi parametrlar misol bo'la oladi.

Termodinamik o'zgaruvchilar orasida umumlashtiruvchi kuchlar va umumlashtiruvchi koordinatalarni ajratib ko'rsatish mumkin. Umumlashtiruvchi kuchlar muvozanat holatini ifodalaydi. Bu kattaliklarga bosim, kimyoviy potensial, elektr potentsiali, sirt tarangligi kabilar kiritilib, bu kattaliklar intensiv parametrlar hisoblanadi.

Umumlashtiruvchi koordinatalar – umumlashtiruvchi kuchlar ta'siri ostida o'zgaradi. Bularga hajm, modda miqdori, zaryad, maydon kabilar kiradi. Barcha umumlashtiruvchi koordinatalar ekstensiv parametrlar hisoblanadi.

Sistema holatini intensiv parametrlar yig'indisi ifodalab beradi. Termodinamik sistemalar holati quyidagilarga bo'linadi;

-muvozanatli, sistemalarning barcha parametrlari o'zgaras bo'ladi;

-muvozanatsiz holat, cheksiz kichik ta'sir ostida sistema o'z holatini o'zgartiradi;

-statsionar turg'un, vaqt davomida o'zaro bog'liq bo'lmagan parametrlar o'zgaras bo'ladi, ammo sistemada oqim jarayoni bo'ladi. Agar sistema holati o'zgarsa, u holda sistemada termodinamik jarayon sodir bo'ladi. Faqat muvozanat holati uchun barcha termodinamik xossalari aniqlangan. Termodinamik jarayonlar quyidagicha bo'ladi:

-o'zi o'tadigan, jarayon borishi uchun energiya sarflanmaydi;

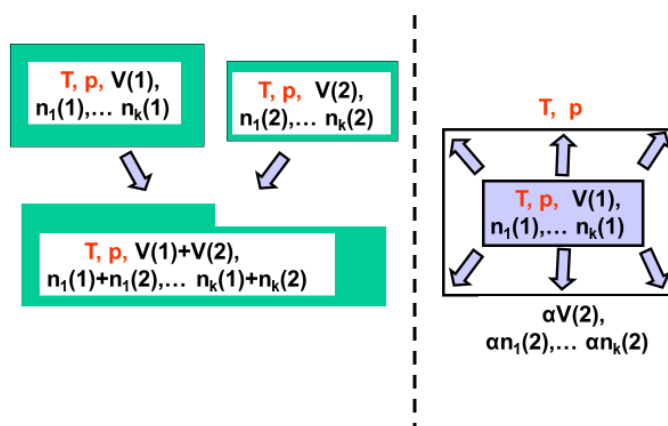
-o'zi o'tmaydigan, energiya sarflanishi bilan boradigan jarayonlar;

-qaytar, sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tishi va qayta o'z holatiga o'tishi atrof-muhitda makroskopik o'zgarish sodir bo'lmaydi;

-kvazistatistik yoki muvozanatli, umumlashtiruvchi kuchlarning juda kichik o'zgarish orqali o'tadi;

-qaytmas yoki muvozanatsiz jarayon natijasida sistemani ham atrof-muhitni ham dastlabki holatga qaytarib bo'lmaydi.

Intensiv va ekstensiv kattaliklar



Termodinamik funksiyalar quyidagilarga bo'linadi:

- holat funksiyasi, faqat sistema holatiga bog'liq bo'lib, sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lmaydi;
- o'tish funksiyasi, bu funksiyaning qiymatlari sistema o'zgarishi uchun bosib o'tilgan yo'lga bog'liq bo'ladi;

Holat funksiyasiga energiya, entalpiya, entropiya, Gibbs va Gelmgols energiyalari misol bo'la oladi; O'tish funksiyalariga issiqlik, ish kabilar misol bo'ladi.

Holat funksiyalari quyidagi funksiyalar bilan xarakterlanadi:

- funksiyaning cheksiz kichik o'zgarishi to'liq differensial bo'ladi va u df deb belgilanadi;
- sistemaning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishida funksiyaning o'zgarishi sistema holatiga bo'g'liq bo'ladi va

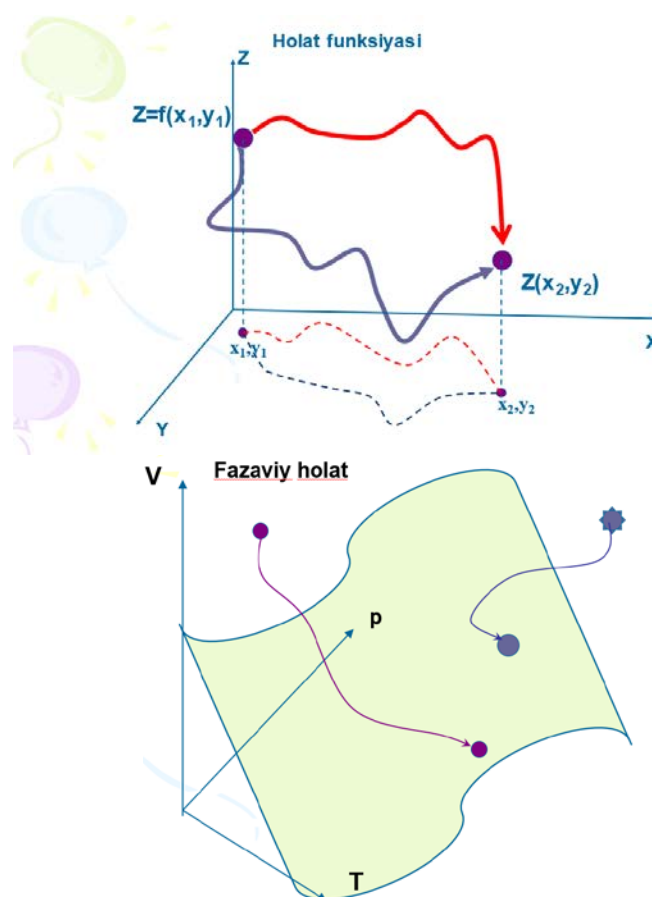
$$\int_1^2 df = f_2 - f_1 \quad (I.1)$$

deb ifodalanadi;

-har qanday aylanma jarayon natijasida holat funksiyasi o'zgarmaydi:

$$\oint df = 0 \quad (I.2)$$

Termodinamika ikki postulat va uch qonun asosida o'rganiladi.



Birinchi postulat: har qanday izolyatsiyalangan sistema vaqt o'tishi bilan muvozanat holatiga keladi va o'z-o'zidan bu holatdan chiqib olmaydi.

Bu ta'rif termodinamik holat uchun taalluqli bo'lib, mikro sistemalar bu ta'rifga bo'ysunmaydi. Chunki mikro sistemalar o'z-o'zidan muvozanatdan chiqishi mumkin va bunday holat fluktuatsiya deyiladi.

Sistemaning hech bo'lmasa bitta termodinamik parametrini o'zgartiradigan har qanday o'zgarish termodinamik jarayon deb nomlanadi. Muvozanatdagi jarayon deb, sistema bir necha muvozanatdagi holatlardan uzluksiz o'tadigan va quyidagi xususiyatlarga ega bo'lgan jarayonlarga aytiladi:

- a) ta'sir kuch aks ta'sir kuchdan cheksiz kichik farq qiladi;
- b) jarayon davomida maksimal ish bajariladi;
- c) to'g'ri va teskari jarayon davomida bajarilgan ish absolyut qiymati teng;
- d) to'g'ri va teskari jarayonlar yo'li bir xil;
- e) kuchning cheksiz kichik o'zgarishi jarayonning teskari tomonga yo'naltirishi mumkin;
- f) jarayon cheksiz ko'p vaqt davom etadi.

Qaytar deb atrofda va sistemaning o'zida hech qanday o'zgarish bo'lmadanoq sistema o'zining avvalgi holatiga o'tishi mumkin bo'lgan jarayonga aytiladi. Agar jarayon to'g'ri va teskari tomonga o'tishi natijasida atrofda muhit yoki sistemaning o'zida biror o'zgarish bo'lsa, bu jarayon qaytmas deyiladi.

Faqat izolyatsiyalangan sistemada amalga oshiriladigan jarayonlarning qaytarligi yoki qaytmas ekanligi to'g'risida fikr yuritish mumkin. Izolyatsiyalangan sistemalarga nisbatan "muvozanatdagi" va "muvozanatda bo'lmagan" jarayonlar atamaları ishlatilishi lozim.

Ikkinchi postulat: Agar A va B sistemalar C sistemasi bilan o'zaro termik muvozanatda bo'lsa, u holda A va B sistemalar ham o'zaro termik muvozanatda bo'ladi. Ikkinchi postulat intensiv parametr deb hisoblangan haroratning mavjudligini ta'kidlaydi.

Termodinamika postulatları shuni ko'rsatadiki, muvozanat holatida sistemaning ichki parametrlari tashqi parametrlarning va haroratning funksiyalari bo'ladi. Bundan termodinamik sistemalarning holat funksiyasi mavjudligi kelib chiqadi. Holat funksiyasi sistemaning ichki va tashqi parametrlarini bir-biriga bog'lab,

$$f(a; b; T) = 0 \quad (I.3)$$

ko'rinishida yoziladi, bu yerda a - ichki parametrlar yig'indisi, b - tashqi parametrlar yig'indisi, T - harorat.

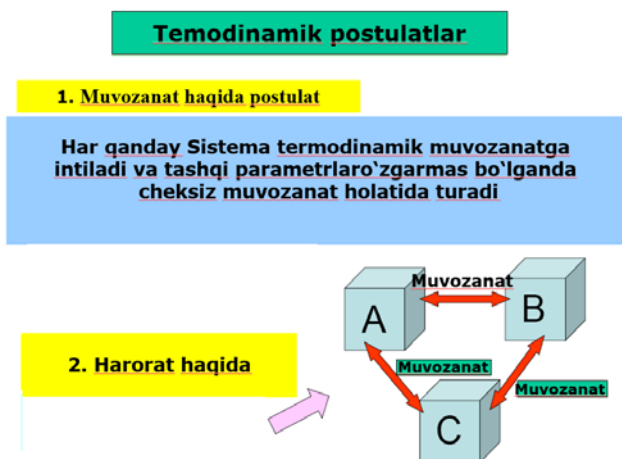
Agar ichki parametr bosim, tashqi parametr hajm bo'lsa, u holda holat funksiyasi

$$p=p(V,n,T) \quad (I.4)$$

ko'rinishida bo'lib, termik ko'rinish deyiladi. Agar ichki parametr sistema energiyasi bo'lib, tashqi parametr hajm bo'lsa, u holda holat funksiyasi

$$U=U(V,n,T) \quad (I.5)$$

ko'rinishda bo'lib, kalorik ko'rinish deyiladi.



Sistemalar holatini ifodalash uchun uchtadan ikkita mustaqil parametrlarning bilish kifoyadir. Masalan, sistema holati $f(P, V, T) = 0$ funksiya orqali ifodalansa, uning holati ikkita mustaqil parametrlar orqali ko‘rib chiqiladi va quyidagicha ifodalanadi:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (\text{I.6})$$

bo‘ladi. $V = \text{const}$ bo‘lsa,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0 \quad (\text{I.7})$$

bu tenglamani dT ga bo‘lib,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (\text{I.8})$$

ko‘rinishga yoki

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{I.9})$$

bo‘ladi. Bu yerdan

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \quad (\text{I.10})$$

kelib chiqadi va bu tenglama sistema holatining umumiy tenglamasi deyiladi.

Bunday tenglamalarni funksional bog‘lanishga ega bo‘lgan har qanday uch o‘zgaruvchi uchun hosil qilish mumkin. Tenglamadagi xususiy hosilalar fazalar muayyan xossasiga bog‘liq.

$$\alpha_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{1}{V_0} \quad (\text{I.11})$$

α_V - termik kengayish koeffitsenti;

V_0 - fazaning standart haroratdagi hajmi.

$$\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{P_0} \quad (\text{I.12})$$

α - bosimning oshish koeffitsenti;

$$\beta = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \frac{1}{V_0'} \quad (\text{I.13})$$

β - izotermik siqilish koeffitsenti;

V_0' - standart bosim va har qanday haroratdagi hajm.

Qiymatlar umumiy tenglamaga qo‘yilsa:

$$\frac{\beta \cdot V_0' \cdot \alpha_P \cdot P_0}{\alpha_{V^2} \cdot V_0} = -1 \quad (\text{I.14})$$

kelib chiqadi $V_0 \approx V_0'$ (suyuq va qattiq moddalar bo‘lmaganligi uchun).

Ko'p o'zgarishlar natijasida sistema dastlabki holatiga kelsa, bunday jarayonlar siklik (aylanma) jarayon deyiladi. $\Delta V = V_2 - V_1$ bo'lib, bosib o'tilgan yo'lga bog'liq emas. $V = f(P, T)$ funksiya sifatida bog'langan bo'lib, juda kichik o'zgarishda

$$dV = df(P, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (\text{I.15})$$

bo'ladi. Bunday sistemaning xossasi cheksiz kichik o'zgarishiga ega bo'lib, to'liq differensial shaklda yoziladi.

§2. Gaz qonunlari. Ideal gazlar

Termodinamikada sistema xossalari gaz qonunlari asosida yoritiladi. Gazlar ideal va real gazlarga bo'linadi.

Sistemani xarakterlovchi parametrlar o'zaro funksional bog'lanishda bo'lib, bu bog'lanish holat tenglamasi deyiladi va u $f(P, V, T) = 0$ ko'rinishga ega bo'ladi.

Boyl-Mariot qonuni o'zgarmas haroratda hajmning bosimga bog'liqligi o'rganildi.

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \quad (\text{I.16})$$

$$PV = \text{const}$$

$$P = \frac{\text{const}}{V}$$

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, bosim va hajm o'zaro teskari proporsional.

Sharl qonuni: o'zgarmas hajmda bosimning haroratga bog'liqligi o'rganildi. Bosim va harorat o'zaro to'g'ri proporsional.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (\text{I.17})$$

$$P = \text{const} \cdot T$$

Gey-Lyussak qonuni: o'zgarmas bosimda hajmning haroratga bog'liqligini ko'rsatadi.

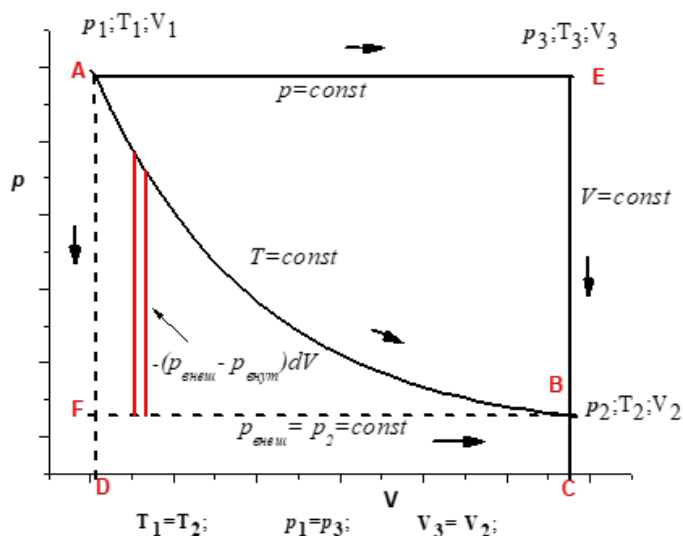
$$V = \text{const} \cdot T \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{I.18})$$

Bu tenglamadan ko'rinadiki, hajm haroratga to'g'ri proporsional.

Avogadro qonuni: Bir xil sharoitda (bosim va harorat o'zgarmas bo'lganda) turli gazlarning teng hajmlarida molekular soni bir xil bo'ladi. Avogadro qonunidan ikkita xulosa kelib chiqadi:

1-xulosa: 1 mol har qanday gaz (n.sh.) da 22.4 l hajmni egallaydi.

2-xulosa: 1 mol har qanday gazda $6.02 \cdot 10^{23}$ dona zarracha bo'ladi. Bu son Avogadro soni deyiladi.



Yuqoridagi to'rtta qonun umumlashtirilsa:

$$\left. \begin{array}{l} PV = const \\ P = const \cdot T \\ V = const \cdot T \\ n = const \cdot V \end{array} \right\} \text{lardan} \quad PV = nRT \quad (\text{I.19})$$

kelib chiqadi, bu tenglama ideal gazlarning holat tenglamasi, yoki Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi deb ataladi. Holat tenglamasidagi R ning mohiyati quyidgicha:

$$R = \frac{PV}{nT} = \left[\frac{\text{ish}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right] \quad R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \cdot 22.4}{1 \cdot 273} = 0.082 \left[\frac{1 \cdot \text{Atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \quad (\text{I.20})$$

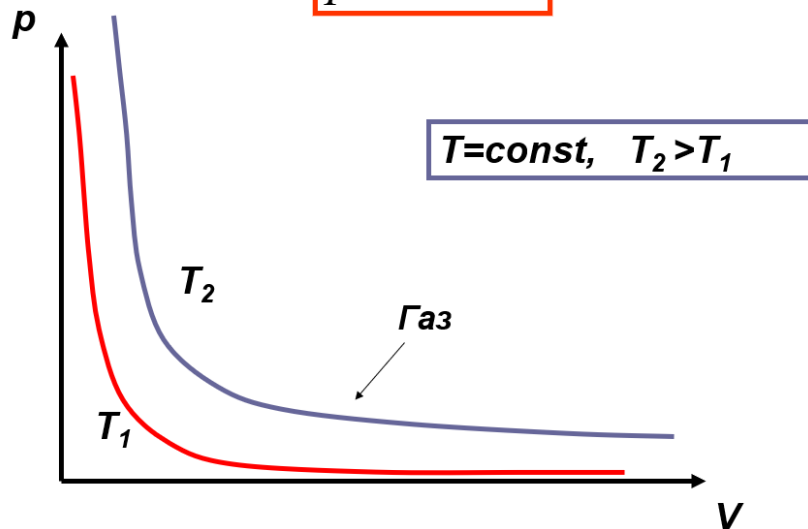
$$R = \frac{1.01325 \cdot 10^6 \cdot 22400}{1 \cdot 273} = 8.314 \cdot 10^7 = 8,314 \text{ joule} / \text{mol} \cdot \text{grad} \quad (\text{I.21})$$

$$1 \text{ kal} = 4,184 \text{ J} \quad R = \frac{8.314}{4.184} = 1.987 \text{ kal} / \text{mol} \cdot \text{grad} \quad (\text{I.22})$$

Shunday qilib, R gazlarning universal doimiyligi bo'lib, uning fizik mohiyati bir mol ideal gazni bir gradusga isitganda bajarilgan ishdir.

Ideal gazning holat tenglamasi

$$pV = nRT$$



§3. Real gazlar

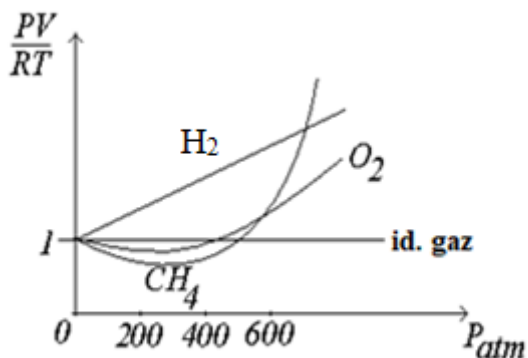
Real gazlar uchun quyidagi xususiyatlar taalluqli.

1. Real gazlar xususiy hajmga ega.
2. Gazlar orasida masofa kichik.
3. Gazlar orasida taassurot kuchlari mavjud.

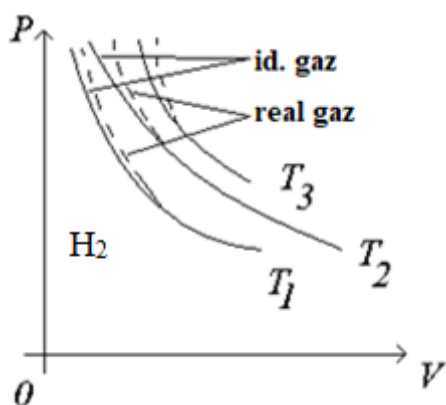
Real gazlarning ideal gazlardan asosiy farqi tassurot kuchidir. Real gazning ideal gazdan farqini siqilish koeffitsienti orqali ko‘rish mumkin. Ideal gazlarda bu koeffitsient birga teng. Real gazda birdan farq qiladi va uning qiymati quyidagicha ifodalanadi:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{I.23})$$

Bu yerda: Z -siqilish koeffitsiyenti. Ideal va real gazlar orasidagi farqni quyidagi 1 va 2-rasmlar ifodalaydi.



1-rasm. Ideal va real gazlarning siqilish koeffitsiyentlari.



2-rasm. Ideal va real gazlarning izotermalari.

Real gazlar uchun holat tenglamasining bir necha ko‘rinishlari mavjud. Bular quyidagilar:

1. Van-der-Vaals tenglamasi:

$$(V - b) \cdot \left(P + \frac{a}{V^2} \right) = RT \quad (I.24)$$

bu erda: V - umumiy hajm, b -molekulalarning xususiy hajmi yig‘indisi, $\frac{a}{V^2}$ - ichki bosim.

2. Bertlo tenglamasi a - kattalikning haroratga bog‘liq bo‘lganligini ifodalaydi:

$$(V - b) \cdot \left(P + \frac{a}{TV^2} \right) = RT \quad (I.25)$$

3. Diterichi tenglamasi:

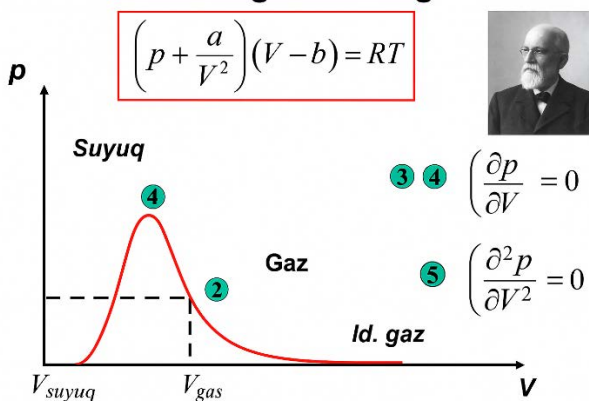
$$(V - b) \cdot \left(P + \frac{a}{V^{5/3}} \right) = RT \quad (I.26)$$

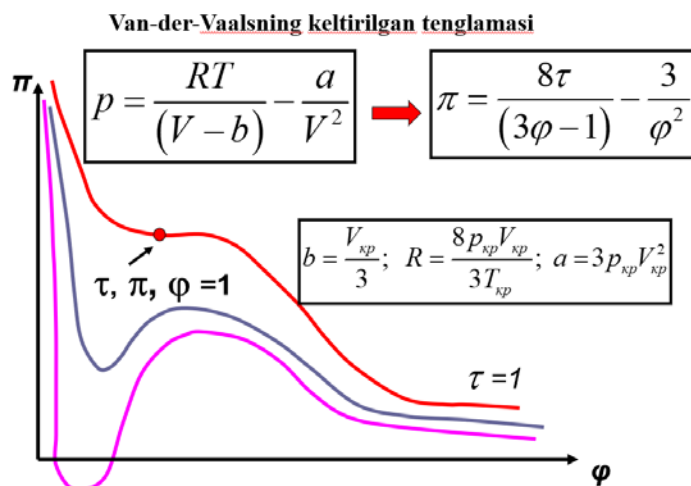
yoki

$$P(V - b) \cdot e^{-\frac{A}{RT \cdot V}} = RT \quad (I.27)$$

ko‘rinishida yoziladi.

Van der Vaalsning holat tenglamasi





Namunaviy masalalar yechish

Masala-1. O‘zgarmas haroratda ideal gaz $1,2 \cdot 10^5$ Pa bosim ostida 4,5 l hajmni egallaydi. Agar gaz $0,0055 \text{ m}^3$ hajmgacha kengaytirilsa, bosim qanday bo‘ladi?

Yechimi: Boyl-Mariot qonuniga ko‘ra

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}; \text{ bundan } P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} \quad P_2 = \frac{1,2 \cdot 10^5 \cdot 4,5 \cdot 10^{-3}}{0,0055} = 9,8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Masala-2. O‘zgarmas bosimda 37°C haroratda ideal gazning hajmi $0,5 \text{ m}^3$ ga teng. Agar harorat 100°C gacha ko‘tarilsa, gaz qanday hajmni egallaydi?

Yechimi: Gey-Lyussak qonuniga ko‘ra:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} \quad T_1 = 37 + 273 = 310 \text{ K} \quad T_2 = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{0,5 \cdot 373}{310} = 0,60 \text{ m}^3$$

Masala-3. 22°C harorat va 95940 Pa bosim ostida kislorodning hajmi 20 l ga teng. Gazning normal sharoitdagi hajmini toping.

Yechimi: Gazlarning holat tenglamasi (Klapeyron)dan foydalanib, kislorodning (n.sh.) dagi hajm topiladi:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}; \quad V_0 = \frac{PVT_0}{P_0 T} \quad V_0 = \frac{95940 \cdot 20 \cdot 273}{101325(273 + 22)} = 17,51$$

Masala-4. 27°C harorat va 106600 Pa bosim ostida 380 sm^3 ideal gazning massasi $0,455 \text{ g}$ ga teng. Gazning molekulyar massasini (kg)da toping.

Yechimi: Mendeleyev-Klapeyron tenglamasidan foydalanib, ideal gazning molekulyar massasi topiladi:

$$PV = \frac{m}{M}RT; \quad M = \frac{mRT}{PV} \quad T = 27^0 + 273^0 = 300K$$

$$M = \frac{0.455 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 10^3 \cdot 300}{106600 \cdot 380 \cdot 10^{-6}} = 28,00 \text{ kg}$$

Masala-5. 50⁰C haroratdagi 1 m³ hajmga ega bo‘lgan 1kmol CO₂ ga ta’sir etayotgan bosimni Van-der-Vaals va Mendeleyev-Klapeyron tenglamalari orqali hisoblang.

Yechimi: 1) Van-der-Vaalsning holat tenglamasidan foydalanib, bosimni topamiz.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad T = 273 + 50 = 323 \quad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

CO₂ uchun *a* va *b* ning qiymatlarini jadvaldan olamiz.

$$a = 0,365, b = 0,0427$$

$$P = \frac{8.314 \cdot 10^3 \cdot 323}{1 - 0.0427} - \frac{0.365}{1} \quad P = 2805000 \text{ Pa} = 2805 \text{ kPa}$$

2) Mendeleyev-Klapeyron tenglamasidan foydalanib, bosim topiladi

$$n = 1 \text{ kmol} \quad PV = nRT$$

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{8.314 \cdot 10^3 \cdot 323}{1} = 2685000 \text{ Pa} = 2685 \text{ kPa}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 25⁰C va 10 l hajmda 2 mol xlorbenzol bug‘lari hosil qiladigan bosimni

a) ideal gaz qonuni asosida;

b) Van-der-Vaals tenglamasi asosida (*a* = 25,43 l²·atm·mol⁻², *b*=0,1453l·mol⁻¹) (atmosfera) hisoblang.

2. 0⁰C va 100 atm da CO₂ gazi uchun siqilish koeffitsiyenti

$Z = PV/nRT$ 0,207 ga teng. 0,1 mol gazning 100 atm bosim va 0⁰C haroratdagi hajmini

a) ideal gaz qonuni asosida

b) siqilish koeffitsiyentidan foydalanib hisoblang.

3. Argon va geliy aralashmasi 5 g massaga ega bo‘lib, 1 atm bosim va 25⁰C haroratda 10 l hajmni egallaydi. Aralashma tarkibini massa ulushda ifodalang.

4. 25⁰C da suv bug‘i bilan to‘yingan havoning zichligini hisoblang (g/l⁻¹). Bu haroratda suv bug‘i bosimi 23,7 mm Hg ustuniga teng. Quruq

havo tarkibi CO₂ dan tashqari hajm bo'yicha: 78,1% N₂, 21,0% O₂ va 0,9% Ar dan iborat.

5. Gaz $(R+a/V^2) \cdot (V-b) = RT$ holat tenglamasiga bo'ysunadi. Bunda a va b - o'zgarmas kattaliklar. Bu gaz kritik nuqtaga ega ekanligini aniqlang va kritik holat uchun tenglamasini yozing.

6. Ochiq idish ichidagi 15⁰C ga ega bo'lgan gazning 1/4 qismini idishda qoldirish uchun shu gazni qanday haroratgacha qizdirish kerak. Idishni kengayishi hisobga olinmasin.

7. Agar ballonni to'ldirish uchun sarflangan vodorod hajmi 105000 m³, harorat 20⁰C va bosim 730 mm Hg ust. bo'lsa, idishdagi H₂ massasi qancha keladi?

8. 24 g O₂ 6 atm bosimda 3 l hajmni egallaydi. Harorat o'zgarmaganda kislorodning konsentrasiyasi 0,1 mol/l bo'lsa bosim qanchaga teng bo'lishi kerak?

9. Gaz holatdagi xlarning 0⁰C va 760 mm Hg ust. dagi zichligi 3,22 g/l ga teng. Xlorni ideal gaz deb hisoblab, 27⁰C va avvalgi bosimdagi zichligini toping.

10. Nitroza gazi tarkibida 9,7 mol NO, 71,35 mol N₂, 15 mol H₂O va 6,45 mol O₂ bor. Gazlar aralashmasining massa ulushlarda ifodalang.

Nazariy savollar

1. Termodinamik tizimning makroskopik holatini tavsiflovchi parametrlarning o'zaro bog'liqligi qanday talqin qilinadi?

2. Holat funksiyalarining asosiy xususiyatlari va jarayon funksiyalaridan farqi nimada?

3. Termodinamik tizimning muvozanatga kelishida ichki kuchlarning roli qanday?

4. Termodinamik tizimning yopiq, ochiq va izolatsiyalangan turlari o'rtasidagi farqni tushuntiring.

5. Tizimning holat tenglamasi qanday fizik ma'noga ega va uni aniqlashda qanday parametrlar qatnashadi?

6. Ichki energiya tushunchasining fizik mazmunini izohlang.

7. Termodinamik muvozanatning zarur shartlari qanday belgilanadi?

8. Ekstensiv va intensiv kattaliklarning farqlanishiga misollar bilan izoh bering.

9. Tizim va atrof-muhit o'rtasidagi issiqlik almashinuvi qanday asosiy omillarga bog'liq?

10. Termodinamik jarayonlarning reversibil va irreversibil turlari qanday ajratiladi?
11. Kvazistatik jarayon tushunchasini batafsil tushuntiring.
12. Entropiyaning statik talqinini izohlab bering.
13. Tizimning erkinlik darajalari va uning termodinamik xossalari o'rtasidagi bog'liqlikni tushuntiring.
14. Fazoviy muvozanat sharoitida kimyoviy potensialning barqarorlikka ta'siri nimada namoyon bo'ladi?
15. Tizimning issiqlik sig'imi qanday fizik ma'noga ega va qaysi omillarga bog'liq?
16. Tizimning makroskopik kattaliklari statistik o'rtacha qiymatlar sifatida qanday izohlanadi?
17. Termodinamik jarayonlarda ish bajarilishining yo'lga bog'liqligi nimani anglatadi?
18. Holat funksiyalarining differensiallari to'la differensial bo'lishi qanday shartga bog'liq?
19. Fazalararo o'tish jarayonining termodinamik xarakteristikalarini tushuntiring.
20. Termodinamik potentsiallarning o'zaro bog'lanishida Legendre transformatsiyasining ahamiyatini izohlang.
21. Tizimning barqarorligi uchun ikkilamchi hosilalarning roli nimada?
22. Gibbs fazalar qoidasi qanday fizik mazmunni ifodalaydi?
23. Tizimning izotermal va adiabatik jarayonlarda asosiy xususiyatlari qanday farqlanadi?
24. Kichik fluktuatsiyalarning termodinamik kattaliklarga ta'siri nimada namoyon bo'ladi?
25. Termodinamik potentsiallar orasidagi differensial bog'lanishlarning amaliy ahamiyatini tushuntiring.

§4. Termodinamikaning birinchi qonuni

Termodinamika – harorat, issiqlik hamda ishning bir-biriga o'tishini o'rganadigan fandır. Ichki energiya sistema holatini xarakterlaydi. Ammo, bu kattalik bevosita o'lchanishi mumkin emas. Sistemaning ichki energiyasi har bir atom yadrosi ichidagi zarrachalarning kinetik va potensial energiyasidan, molekula tarkibidagi atomlar tebranishining kinetik va potensial energiyalaridan, molekuladagi atomlar (yoki atomlar guruhi) aylanish energiyasi, molekulalarning ilgarilanma harakat va

nihoyat, sistemadagi molekullarning o‘zaro taassirotni energiyasidan iborat. Molekullararo taassirotni energiyasi ham harorat ham bosimga bog‘liq. Ilgarilanma, aylanma va tebranma harakatlarni energiyasi esa faqat haroratga bog‘liq. Yadro energiya va ko‘p holatda elektronlarni energiyasi ham amalda haroratga bog‘liq bo‘lmay, sistemaning absolyut nol haroratdagi ichki energiyasi deb qabul qilinishi mumkin. Shunga binoan ideal gaz ichki energiyasi, unda molekullararo taassirotni yo‘qligi sababli, faqat haroratga bog‘liq. $U = f(T)$ va uning o‘zgarishi quyidagi tenglama yordamida hisoblab topilishi mumkin:

$$U_{T_2} - U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT \quad (I.28)$$

Bu yerda: U_{T_2} va U_{T_1} - mos ravishda T_2 va T_1 haroratlardagi ichki energiya qiymati, n - mol soni, C_v - o‘zgarmas hajmdagi molyar issiqlik sig‘imi.

Real gazlar uchun molekullar o‘zaro ta‘sirining potentsial energiyasi hisobga olinishi kerak va shuning uchun uning ichki energiyasi ham harorat, ham bosimga bog‘liq:

$$U = f(P, T) \quad (I.29)$$

Shunga ko‘ra bunday sistemalar ichki energiyasi o‘zgarishini hisoblash uchun C_v to‘g‘risidagi ma‘lumotdan tashqari yangi holat tenglama, ya‘ni P , V va T larning funksional bog‘lanishi ma‘lum bo‘lishi kerak. Ichki energiya absolyut qiymatini aniqlash mumkin emas. Shuning uchun termodinamikada ichki energiya o‘zgarishi aniqlanadi va hisoblanadi. Ichki energiyadan tashqari termodinamikada sistema entalpiyasi deb ataladigan yana bir funktsiya muhim rol o‘ynaydi. U quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$H = U + PV \quad (I.30)$$

Yuqoridagi tenglamadan ko‘rinadiki, bu kattalik qiymati ichki energiya va PV hadining yig‘indisiga teng; PV esa V hajmga ega bo‘lgan sistemani P bosimdagi muhitga kiritish uchun bajarilishi zarur bo‘lgan ishga ekvivalent deb tushuniladi. Entalpiyaning xossalari uning ta‘rifidan kelib chiqadi:

- 1) U , P va V sistema holatini belgilaydi, shuning uchun ham H xuddi shunday xususiyatga ega bo‘lishi kerak. Demak, entalpiya ham holat funktsiyasi bo‘lib, uning o‘zgarishi jarayon yo‘liga bog‘liq emas;
- 2) Entalpiyaning absolyut qiymatini o‘lchash mumkin emas;
- 3) Ideal gaz uchun

$$H = U + nRT \quad (I.31)$$

formuladan, harorat o'zgaranda:

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + nR\Delta T = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT \quad (I.32)$$

foydalaniladi. Demak, entalpiyaning harorat oshishi bilan o'zgarishi ideal gazlar uchun

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT \quad (I.33)$$

tenglamadan hisoblanadi.

Issiqlik, ish va energiyaning bir sistemadan ikkinchisiga yoki sistemadan atrofga o'tishini (sistema holatini emas, balki energiya o'tish jarayonini) xarakterlaydi. Issiqlik va ishni bir-biriga taqqoslab quyidagilarni qayd qilish mumkin:

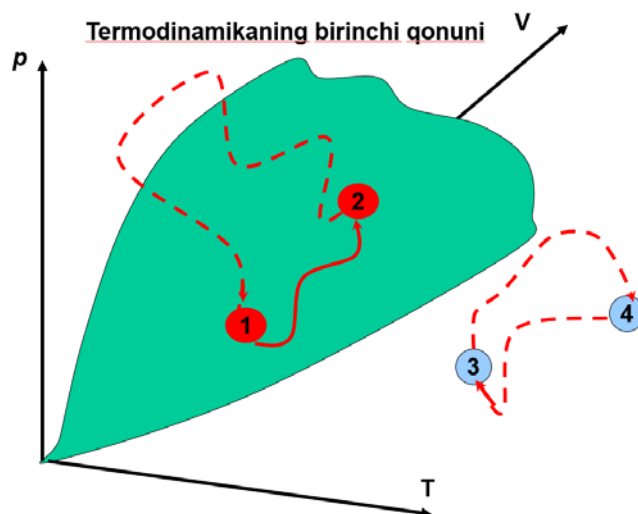
- 1) ham issiqlik, ham ishni energiyaning o'tkazish ko'inishi deb qarash mumkin;
- 2) issiqlik ham, ish ham jarayon borishiga bog'liq bo'lib, bu bog'lanish termodinamik tenglamalarda δQ va δA yozish bilan ta'kidlanadi;
- 3) ham issiqlik, ham ish intensivlik faktorini hajmiy faktor o'zgarishiga bo'lgan ko'paytmasi shaklida ko'rsatish mumkin.

$$\delta A = p dV \quad (I.34)$$

va

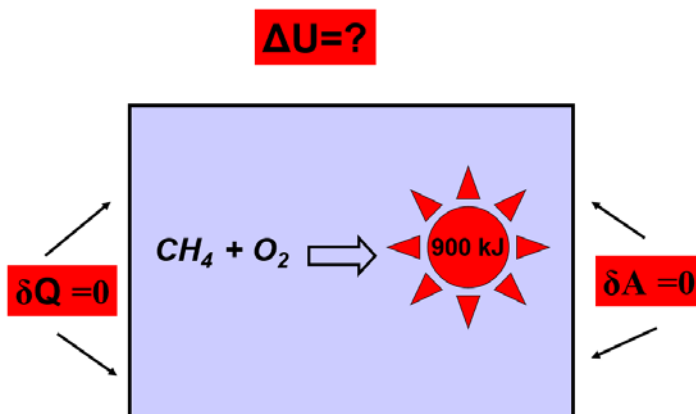
$$\delta Q = T dS \quad (I.35)$$

Masalan issiqlikka nisbatan intensivlik xossa rolini harorat bajaradi, ekstensivlik xossasini muayyan funksiya –S (entropiya) bajaradi.



Ish–makrofizikaviy, ya'ni muayyan tartibda ish bajaradigan sistemadan boshqa sistemaga energiyaning o'tish formasidir. Issiqlik

mikrofizikaviy, ya'ni tartibga ega bo'lmagan, zarrachalarning betartib (issiqlik) harakati natijasida energiyaning almashinish formasidir. Aylanma jarayonlarda ham, aylanma bo'lmagan jarayonlarda ham ishning har bir turi boshqa turga (mexanik ish elektr ishga teskaricha) yoki issiqlikka aylantirilishi mumkin. Lekin shu jarayonda issiqlikning hammasi ishga aylantirilishi mumkin emas. Sistemaga beriladigan issiqlik musbat hisoblanadi.



Termodinamikaning birinchi qonuni bu – energiyaning saqlanish qonunining xususiy holdir. Ta'riflari:

1. Energiya yo'qolmaydi va yo'qdan bor bo'lmaydi.
2. Birinchi turli abadiy dvigatel yaratish mumkin emas.
3. Izolyatsiyalangan sistemada energiyaning umumiy miqdori o'zgarmas.

Agar sistema tomonidan energiya yutilsa, endotermik jarayon deyiladi va $+Q$ bilan ifodalanadi.

Agar sistema tomonidan energiya ajralib chiqsa, ekzotermik jarayon deyiladi va $-Q$ bilan ifodalanadi.

Agar sistema aylanma jarayon natijasida dastlabki holatiga qaytib kelsa, unda sistemaga berilgan issiqlik va bajarilgan ish o'zaro teng bo'ladi. Sistema tomonidan bajarilgan ish A bilan belgilansa, $+A$ sistema bajargan ish, $-A$ sistema ustida tashqi kuchlar ta'siri ostida bajarilgan ish.

Issiqlik va ish orasidagi farq har qanday sistema uchun doimiy bo'lib, o'zgarish yo'lga bog'liq emas. Demak, $(Q - A)$ sistemaning muayyan xossasining o'zgarishini ifodalaydi, bu xossa ichki energiya deyiladi.

$$Q - A = \Delta U \quad (I.36)$$

Ichki energiya o'zgarishi

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$Q = \Delta U + A \quad (I.37)$$

Oxirgi tenglama termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasini ko'rsatadi. Sistemaga berilgan issiqlik ichki energiya oshishi va sistemaning ish bajarishiga sarflanadi.

Agar sistemada cheksiz kichik o'zgarish sodir bo'lsa, u holda birinchi qonun

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (\text{I.38})$$

shaklida yoziladi va birinchi qonunning matematik ifodasining differensial ko'rinishi deyiladi.

Ichki energiyaning absolyut qiymatini hisoblab topish mumkin emas, faqat uning o'zgarishini hisoblab topish mumkin. Sistemalar asosan tashqi bosim ta'siri ostida ish bajaradi va sistemaga ta'sir etgan kuch

$$F = P \cdot S \quad (\text{I.39})$$

bo'ladi. Bu yerda F - ta'sir etgan kuch; P –tashqi bosim; S - sirt yuza. Bundan bajarilgan ish

$$\delta A = P \cdot S \cdot \Delta l = P \cdot \Delta V \quad (\text{I.40})$$

bo'ladi. Agar o'zgarish cheksiz kichik bo'lsa, $\delta A = PdV$ bo'ladi. Termodinamika birinchi qonunini

$$\delta Q = dU + PdV \quad (\text{I.41})$$

shaklida yozish mumkin, u holda bajarilgan ish esa

$$A = \int_1^2 PdV \quad (\text{I.42})$$

ko'rinishga ega bo'ladi.

Termodinamika birinchi qonunining turli jarayonlarga tadbiqi quyidagicha:

1. Izotermik jarayon. $T = const$ (harorat o'zgarmas). Ideal gaz holat tenglamasidan foydalanib, bosimning qiymatini topiladi. Izotermik jarayonda bajarilgan ish quyidagicha hisoblanadi:

$$A_T = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{nRT dV}{V} = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} \quad (\text{I.43})$$

$$A_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{I.44})$$

Bu tenglamadan izotermik jarayonda bajarilgan ish haroratga to'g'ri proporsional bo'lib, hajmning o'zgarishiga bog'liqligi kelib chiqadi. Sistemaning ichki energiyasi o'zgarishi nolga teng $\Delta U = 0$ bo'ladi.

$Q_T = A_T$ bo'ladi. Sistemaga berilgan issiqlikning hammasi sistema tomonidan ish bajarishga sarflanadi.

$$A_T = Q_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.45})$$

2. Izoxorik jarayon. $V = \text{const}$. $dV = 0$ (hajm o'zgarmas)

$$A_v = \int_1^2 p dV = 0 \quad (\text{I.46})$$

Izoxorik jarayon natijasida ish bajarilmaydi. Shuning uchun $Q_v = \Delta U$ bo'ladi. Izoxorik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikning hammasi ichki energiya oshishiga o'tadi. Buning qiymatini keltirib chiqarish uchun issiqlik sig'imi degan tushuncha kiritiladi. C_v - o'zgarmas hajmda sistema haroratini bir gradusga ko'tarish uchun sarf bo'lgan issiqlik miqdori issiqlik sig'imi deyiladi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\text{I.47})$$

C_v - o'zgarmas hajmdagi issiqlik sig'imi. Ichki energiya hajm bo'yicha funksiya bo'lmaganligi uchun

$$U \neq f(V) \quad C_v = \frac{dU}{dT}; \quad dU = C_v dT \quad (\text{I.48})$$

bo'ladi. Bir mol modda uchun ichki energiya o'zgarishi

$$dU = C_v dT \quad (\text{I.49})$$

n mol modda uchun ichki energiya o'zgarishi quyidagicha hisoblanadi:

$$dU = \int_1^2 n C_v dT \quad (\text{I.50})$$

$$U_2 - U_1 = \Delta U = n C_v (T_2 - T_1) \quad (\text{I.51})$$

bo'ladi. Issiqlik sig'imining o'lchov birligi issiqlik/mol·grad. ga teng.

3. Izobarik jarayon. $P = \text{const}$ (bosim o'zgarmas) bo'lgan holat uchun sistema tomonidan bajarilgan ish quyidagicha hisoblanadi.

$$A_p = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1) = p \Delta V \quad (\text{I.52})$$

C_p - o'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imi.

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_p + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (\text{I.53})$$

$$\frac{dU}{dT} = C_v \quad (\text{I.54})$$

va

$$PV/T=R \quad (I.55)$$

formulalardan

$$C_P = C_V + R \quad (I.56)$$

ekanligi kelib chiqadi. Hamma vaqt o'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imi o'zgarmas hajmdagi issiqlik sig'imidan katta bo'ladi.

4. Adiabatik jarayonda sistemaga issiqlik berilmaydi va issiqlik atrofga uzatilmaydi, ya'ni $Q = const.$ $\delta Q = 0.$ (I.57)

$$\delta Q = dU + pdV \quad \delta Q = 0 \quad (I.58)$$

$$dU + pdV = 0 \quad (I.59)$$

$$-dU = pdV \quad (I.60)$$

sistemada bajarilgan ish hisobida ichki energiya kamayadi. $V = f(P)$ funksiyadan, hamda

$$dU = C_v dT \quad \text{va} \quad P = \frac{RT}{V} \quad (I.61)$$

formulalardan foydalanib,

$$dU + pdV = 0; \quad C_v dT + RT \frac{dv}{V} = 0 \quad (I.62)$$

tenglama T ga bo'linadi.

$$\frac{C_v dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \quad (I.63)$$

bu ifoda integrallanadi va potensirlanadi.

$$c_v \ln T + R \ln V = const \quad (I.64)$$

$$T^{C_v} \cdot V^R = const \quad (I.65)$$

bu erda $T = f(V)$ funksiya orqali ifodalansa,

$$P^{C_v} \cdot V^{C_v} \cdot V^R = const \cdot R^{C_v} = const \quad T = \frac{PV}{R} \quad (I.66)$$

$C_v + R = C_p$ formuladan

$$P^{C_v} \cdot V^{C_p} = const \quad \sqrt{C_v} \text{ bo'yicha ildiz chiqariladi.}$$

$$PV^{C_v} = const \quad \frac{C_P}{C_V} = \gamma > 1 \text{ deb belgilanadi,}$$

$$P \cdot V^\gamma = const \quad (I.67)$$

bo'ladi. Bu tenglama adiabatga yoki Puasson tenglamasi deyiladi.

$$\delta A = -dU$$

$$A_Q = -\int_1^2 dU = -(U_2 - U_1) = -\Delta U \quad (I.68)$$

$$A_Q = -\int_1^2 dU = -\int_1^2 nC_v dT = -nC_v(T_2 - T_1) = nC_v(T_1 - T_2) \quad (\text{I.69})$$

Adiabatik jarayonda bajarilgan ish haroratning pasayishiga to'g'ri proporsionaldir.

Namunaviy masalalar yechish

Masala-1. 0°C harorat va $1,013 \cdot 10^5$ Pa bosim ostida 100 g uglerod (IV) oksid turibdi. a) $0,2 \text{ m}^3$ hajmgacha izotermik kengayishida; b) xuddi shunday hajmgacha izobarik kengayishida; c) $2,026 \cdot 10^5$ Pa bosimgacha izoxorik qizdirishda; d) $2,026 \cdot 10^5$ Pa bosimgacha adiabatik siqilishda Q , A , ΔU , ΔH larni aniqlang. CO_2 gazi ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi va o'zgarmas bosimda CO_2 ning molyar issiqlik sig'imi $37,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ga teng.

Yechimi: a) harorat o'zgarmas bo'lganda $T = \text{const}$, ichki energiya va entalpiya o'zgarishi nolga teng bo'ladi. $\Delta U = 0$ va $\Delta H = 0$ shuning uchun sistemaga berilgan issiliqning barchasi sistema tomonidan bajariladigan ishga sarflanadi.

$$Q_T = A_T = 2,303RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

100g CO_2 ning mol soni topiladi.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44} = 2,27 \text{ mol}$$

Gazni ideal deb, holat tenglamasi asosida dastlabki hajm topiladi

$$V_1 = \frac{nRT}{P} = \frac{2,27 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 0,0509 \text{ m}^3$$

Issiqlik miqdori:

$$Q_T = A_T = 2,303 \cdot 2,27 \cdot 8,314 \cdot 273 \text{ J} \cdot \frac{0,200}{0,0509} = 7070 \text{ J}$$

b) bosim o'zgarmas bo'lganda $P = \text{const}$, issiqlik miqdori

$$Q_P = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) = \frac{nC_p T_1}{V_1}(V_2 - V_1)$$

formula orqali topiladi.

$$Q_P = \Delta H = \frac{2,27 \cdot 37,1 \cdot 273}{0,059}(0,200 - 0,0509) = 67400 \text{ J}$$

Izobarik jarayonda kengayish ishi

$$A = P(V_2 - V_1) = 1,035 \cdot 10^5 (0,200 - 0,059) = 15000 \text{ J}$$

ga teng. Termodinamikaning I-qonuniga asosan,

$$\Delta U = Q - A$$

ichki energiya o'zgarishi topiladi:

$$\Delta U = Q - A = 67400 - 15000 = 52400J$$

c) hajm o'zgarish bo'lganda $V = \text{const}$ $A = 0$ bo'ladi va

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = \frac{nC_v T_1}{P_1}(P_2 - P_1)$$

formula orqali aniqlanadi.

$$C_v = C_p - R$$

ga asosan

$$C_v = 37,1 - 8,31 = 28,8 \text{ J/molK}$$

Bundan foydalanib,

$$Q_v = \Delta U = \frac{nC_v T_1}{P_1}(P_2 - P_1) = \frac{2,27 \cdot 28,8 \cdot 273}{1,035 \cdot 10^5} (2,026 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = 17900J$$

d) adiabatik jarayonda $Q = \text{const}$ bo'lganligi uchun $A = -\Delta U$ bo'ladi.

$$A = -\Delta U = nC_v(T_1 - T_2) = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]$$

bu yerda γ - o'zgarish koeffitsiyenti bo'lib,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{formula orqali topiladi.}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{37,1}{28,8} = 1,29$$

$$A = -\Delta U = \frac{2,27 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,29 - 1} \left[1 - \left(\frac{203}{101} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} \right] = -2970J$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

tenglamadan foydalanib, olingan ifodani adiabat tenglamasiga qo'yib, ΔH ning qiymati topiladi:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + P_1V_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = \\ &= 2,97 + 1,0113 \cdot 10^5 \cdot 0,0509 \left[\left(\frac{203}{101} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} - 1 \right] \cdot 10^{-3} = -3830J \end{aligned}$$

Masala-2. Gazni ideal deb qabul qilib, 2 mol azotni boshlang'ich 25°C haroratda 10 l dan 20 l gacha a) izotermik; b) adiabatik kengayishda maksimal bajarilgan ishni hisoblang. $C_v = \frac{5}{2}R$

Yechimi: a) $T = const$ izotermik jarayonda bajarilgan ishni quyidagi tenglama asosida hisoblanadi.

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 1.987 \cdot 2.303 \cdot \lg \frac{20}{10} = 822 \text{ kal}$$

b) adiabatik jarayonda $Q = 0$ $A = -\Delta U$

$$-C_v \frac{T_2}{T_1} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$-\frac{5}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\lg T_2 = -\frac{5}{2} \lg \frac{V_2}{V_1} + \lg T_1 = -\frac{5}{2} \lg \frac{20}{10} + \lg 298 = 2,354$$

$$T_2 = 226^{\circ}\text{K}$$

$$A = -\Delta U = -nC_v(T_2 - T_1) = 2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 1.987(298 - 226) = 717 \text{ kal}$$

Masala-3. Ideal gazni qizdirish jarayonida $\Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1) = nC_p(T_2 - T_1)$ ekanligini isbotlang.

Yechimi: Bu tenglikni isbotlash uchun ideal gaz holat tenglamasidan va $C_p = C_v + R$ tengliklardan foydalaniladi.

$$\begin{aligned} \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1) &= \Delta U + (nRT_2 - nRT_1) = \Delta U + nR(T_2 - T_1) = \\ &= nC_v(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1) = (nC_v + nR)(T_2 - T_1) = nC_p(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. O'zgarmas hajmda 5 g azotni 15°C dan 25°C gacha qizdirish uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorini toping.

2. O'zgarmas $1,013 \cdot 10^5$ Pa bosimda gaz $0,010 \text{ m}^3$ dan $0,016 \text{ m}^3$ gacha kengayishida 126 j issiqlik yutadi. Ichki energiya o'zgarishini hisoblang.

3. O'zgarmas hajmda 25 g kislorod 350°C da turibdi. 1013 gPa dan 5065 gPa bosimgacha isitish uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorini hisoblang.

4. O'zgarmas bosimda gaz sistemasini $0,005 \text{ m}^3$ gacha kengayishida bajariladigan ishni hisoblang ($P = 101,3 \text{ gPa}$).

5. O'zgarmas bosimda 1 kg CO_2 haroratini 200°C ga ko'tarish uchun bajarilgan ishni hisoblang.

6. 5 m^3 azot o'zgarimas $9,59 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ bosimda isitildi. Bunda gaz 8 m^3 gacha kengaygan bo'lsa, bajarilgan ishni hisoblang.

7. O'zgarimas bosimda 10 g simob bug'larini 10°C ga isitish uchun qancha miqdor issiqlik kerak bo'ladi?

8. $1,96 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosim ostida geliyni $0,005 \text{ m}^3$ dan $0,010 \text{ m}^3$ gacha izobarik kengayishida ichki energiya o'zgarishini hisoblang.

9. 1013 gPa bosim ostida 2 g havoni 0°C dan 1°C gacha isitishda kengayish ishini hisoblang. Normal sharoitda havoning zichligi $1,29 \text{ kg/m}^3$ deb olinsin.

10. $26,8^\circ\text{C}$ harorat va 932 gPa bosimda azotni $0,5 \text{ m}^3$ dan $4,0 \text{ m}^3$ gacha kengayishida bajarilgan ish va sarflangan issiqlik miqdorini toping.

Nazariy savollar

1. Termodinamik tizimda energiya saqlanishi tamoyili qanday talqin qilinadi?

2. Ichki energiyaning holat funksiyasi ekanligini qanday asoslash mumkin?

3. Tizimga berilgan issiqlik va bajarilgan ish o'rtasidagi bog'liqlikni tushuntiring.

4. Birinchi qonundagi δQ va δA ning differensial shaklining fizik mazmunini izohlang.

5. Yopiq tizimda energiya almashinuvi qanday amalga oshadi?

6. Ichki energiyaning o'zgarishiga ta'sir etuvchi asosiy omillar nimalardan iborat?

7. Birinchi qonunning integral shaklini tushuntirib bering.

8. Reversibil jarayonlarda birinchi qonun qanday ko'rinishga ega bo'ladi?

9. Irreversibil jarayonlarda energiya yo'qotilishining sabablarini tushuntiring.

10. Mekanik ishning termodinamik kontekstdagi ta'rifi qanday beriladi?

11. Birinchi qonunda $p \cdot dV$ ishining ahamiyati nimada?

12. Tizimning ichki energiyasi faqat temperatura funksiyasi degan fikr qaysi sharoitlarda to'g'ri bo'ladi?

13. Termodinamik birinchi qonun issiqlik sig‘imi tushunchasi bilan qanday bog‘lanadi?

14. Yopiq tizimda issiqlikning musbat va manfiy ishoralari qanday talqin qilinadi?

15. Termodinamik ishning yo‘lga bog‘liqligi birinchi qonunga qanday ta’sir qiladi?

16. Adiabatik jarayonda birinchi qonunning maxsus holatini izohlang.

17. Ichki energiyaning to‘la differensial bo‘lishi nimani anglatadi?

18. Kimyoviy reaksiyalar uchun birinchi qonunning qo‘llanilish xususiyatlari qanday?

19. Issiqlik sig‘imining CV va CP turlari birinchi qonun bilan qanday bog‘liq?

20. Termodinamik tizimda issiqlikning mikroskopik manbalarini tushuntiring.

21. Birinchi qonun asosida yopiq tizim uchun energiya balansi tenglamasini izohlang.

22. Potentsial va kinetik energiyalarning ichki energiyaga qo‘shilmaslik sababi nimada?

23. Termodinamik jarayonda ishning turli ko‘rinishlari (mexanik, elektr va h.k.) birinchi qonunda qanday ifodalanadi?

24. Birinchi qonunning amaliy qo‘llanilishiga uchta misol keltirib izohlang.

25. Birinchi qonundagi energiya almashinuvining asosiy cheklovlari qaysilar?

§5. Issiqlik sig‘imi

Sistemaga berilgan cheksiz kichik miqdordagi issiqlikning haroratga nisbati issiqlik sig‘imi deyiladi.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (\text{I.70})$$

Bu erda: C- issiqlik sig‘imi, δQ cheksiz kichik miqdordagi issiqlik miqdori, dT- sistema haroratining o‘zgarishi.

Issiqlik sig‘imini yuqoridagi nisbatda ifodalashda sistemada kimyoviy reaksiya yoki fazoviy o‘tishlar sodir bo‘lmaydi deb qabul

qilinadi. Shuningdek, atrof muhit bilan sistema modda almashinmaydi va sistema foydali ish bajarmaydi. ($A' = 0$) odatda issiqlik sig'imini izoxorik va izobarik jarayonlar uchun ifodalash qabul qilingan. Agar $V = const$ bo'lsa, issiqlik ichki energiya o'zgarishiga teng bo'ladi. Agar $p = const$ bo'lsa, issiqlik sistemaning entalpiyasi o'zgarishiga teng bo'ladi. Termodinamikaning I qonuniga asosan, sistemaning issiqlik sig'imi quyidagi ko'rinishlarga ega bo'ladi:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (I.71)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (I.72)$$

bu erda: C_V va C_P - lar mos ravishda o'zgarmas hajm va bosimdagi sistemaning issiqlik sig'implari.

Moddalar issiqlik sig'implarining haroratga bog'liqligi odatda tajriba natijalari asosida topiladi. Nazariy jihatdan esa, statistik fizika usullari yordamida aniqlanadi.

Kinetik nazariyaga asosan ideal gazlarning o'rtacha kinetik energiyasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (I.73)$$

bu erda: k -bolsman konstantasi, $\bar{\varepsilon}$ – o'rtacha kinetik energiya. Bu energiya hajmga, bosimga va gazlarning molekulyar massasiga bog'liq emas.

Bir atomli ideal gazning ichki energiyasi uning kinetik energiyasi orqali topiladi. Bir mol gaz uchun bu energiya quyidagiga teng:

$$U - U_0 = \frac{3}{2} RT \quad (I.74)$$

Bu erda: $U_0 = T = 0$ bo'lgan holatdagi ichki energiya. Bundan

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (I.75)$$

$$C_P = \frac{5}{2} R \quad (I.76)$$

kelib chiqadi.

C_P va C_V orasidagi bog'liqlik

Ideal gazlar uchun C_P va C_V orasidagi bog'liqlik Mayer tenglamasi orqali ifodalanadi.

$$C_P - C_V = R \quad (I.77)$$

Real gazlar uchun C_P va C_V orasidagi bog'liqlik termodinamikaning birinchi qonunidan kelib chiqadi:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (I.78)$$

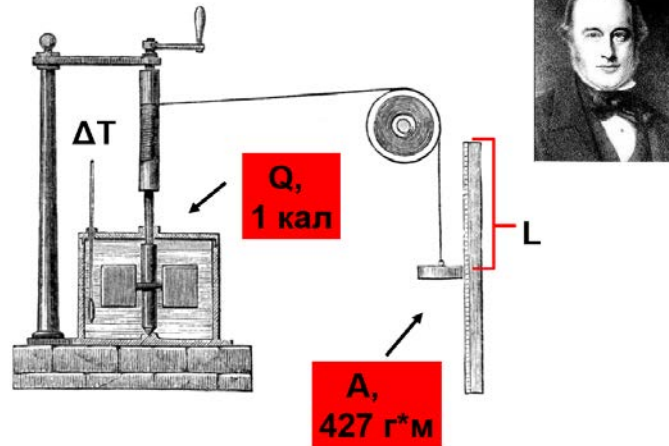
Agar sistema foydali ish bajarmasa va sistemada fazoviy o'tishlar kuzatilmasa, quyidagi ifodalarni ko'rsatish mumkin.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (I.79)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (I.80)$$

Oxirgi tenglamani o'zgarmas bosimda dT ga bo'lsa

Ish va issiqlik orasidagi ekvivalentlik. Joule tajribasi.



$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (I.81)$$

Bu yerdan

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (I.82)$$

kelib chiqadi.

Entalpiya sistema va harorat funksiyasi bo'lganligi uchun

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dp \quad (I.83)$$

bo'ladi.

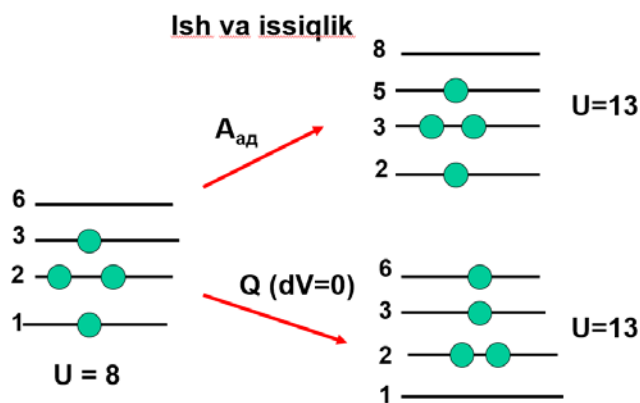
O'zgarmas hajmdagi oxirgi tenglamani dT ga bo'lsak,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (I.84)$$

Shu tenglamadan

$$C_P - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (I.85)$$

kelib chiqadi.



Termodinamika 2 qonuniga asosan

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (I.86)$$

bo‘ladi. Tenglamaning o‘ng tomoni hamma vaqt musbat ishoraga teng. Shuning uchun barcha moddalarning o‘zgarmas bosimdagi issiqlik sig‘imlari o‘zgarmas hajmdagi issiqlik sig‘imlaridan katta bo‘ladi.

Suyuq va qattiq moddalar uchun termik kengayish koeffitsientlari juda kichik bo‘ladi. Shuning uchun bu moddalarning C_P va C_V qiymatlari bir xil bo‘ladi: $C_P = C_V$

Ish, issiqlik va ichki energiya orasidagi bog‘liqlik.

Jarayon		Q	ΔU
$T = T_1 = T_2 = \text{const}$	$-RT \ln(V_2/V_1)$	$RT \ln(V_2/V_1)$	0
$p = p_1 = p_3 = \text{const}$	$-p(V_3 - V_1) = -R(T_3 - T_1)$	$c_p(T_3 - T_1)$	$W + Q = c_v(T_3 - T_1)$
$V = V_3 = V_2 = \text{const}$	0	$c_v(T_2 - T_3)$	$c_v(T_2 - T_3)$
Adiabata	$c_v(T_4 - T_1)$	0	$c_v(T_4 - T_1)$
$T = T_1 = T_2 = \text{const}$, nomuvozanat.	$-P_{\text{tashqi}}(V_2 - V_1)$	$P_{\text{tashqi}}(V_2 - V_1)$	0

§6. Termokimyó. Gess qonuni

Termokimyoda qo‘llaniladigan eng asosiy tushuncha – reaksiyaning issiqlik effektidir. Reaksiyaning issiqlik effekti deb, reaksiya natijasida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdoriga aytiladi. Termokimyoda ikki turli issiqlik effekti qabul qilingan: Q_v va Q_p o‘zgarmas hajm va bosimdagi issiqlik. Termodinamikaning birinchi

qonuniga asosan o'zgarish hajmdagi issiqlik effekti jarayon davomida ichki energiyaning o'zgarishiga teng, yani

$$\delta Q = dU + p dV \quad (I.87)$$

$$V = const. \quad \delta Q = dU \quad (I.88)$$

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU \quad Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (I.89)$$

Jarayonning o'zgarish bosimdagi issiqlik effekti entalpiya o'zgarishiga bog'liq, yani $P = const$,

$$\delta Q = dU + p dV \quad (I.90)$$

$$Q_p = \int_1^2 dU + p \int_1^2 dV = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 =$$

$$= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (I.91)$$

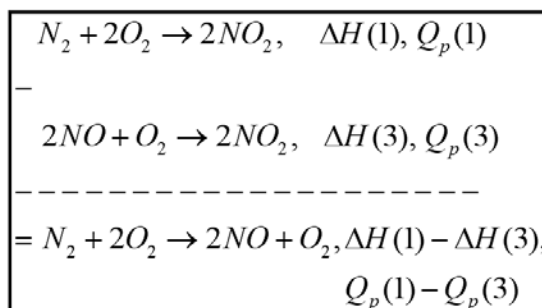
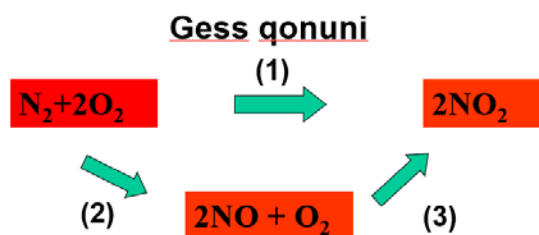
$$U + PV = H \quad (I.92)$$

Bu yerda: H - entalpiya deyiladi va sistema funksiyasi hisoblanadi.

Agar bosim yoki hajm o'zgarish bo'lsa, reaksiyaning issiqlik effekti o'zgarish bo'lib, sistema yo'lga bog'liq bo'lmasdan faqat dastlabki va oxirgi moddalar tabiatiga va holatiga bog'liq. Bu qonun Gess qonuni deyiladi.

Umuman olganda, reaksiyaning issiqlik effekti $Q_p = \Delta H_p$ va $Q_v = \Delta U_v$ ko'rinishiga ega.

Reaksiyaning issiqlik effektlarini va juda oz miqdorda bosimga bog'liq boshqa termodinamik funksiyalarini taqqoslash uchun moddalarning standart holatlari degan tushuncha kiritiladi. Qattiq va suyuq moddalar uchun standart holat deb bir atmosfera bosimidagi ularning barqaror holatlari qabul qilingan, gazlar uchun esa bir atmosfera bosimidagi ideal gaz holati qabul qilingan. Standart holatlar har qanday haroratda qabul qilinishi mumkin. Manbalarda ko'pincha 25°C yoki 298 K haroratdagi qiymatlar ko'rsatiladi.



Gess qonunidan ikkita xulosa kelib chiqadi.

Moddaning hosil bo'lish issiqligi. Bir mol murakkab moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lishida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori hosil bo'lish issiqligi deyiladi.

O'zgarmas hajmda reaksiyaning issiqlik effekti quyidagicha:

$$Q_v = \Delta U = U_{mahsulot} - U_{dastlabki} = \sum_1^j v_j \underline{U}_j - \sum_1^i v_i \underline{U}_i \quad (I.93)$$

Xuddi shunday o'zgarmas bosimda reaksiyaning issiqlik effekti

$$Q_p = \Delta H = H_{mahsulot} - H_{dastlabki} = \sum_1^j v_j \underline{H}_j - \sum_1^i v_i \underline{H}_i \quad (I.94)$$

bo'ladi.

Mahsulotlar hosil bo'lishi issiqliklaridan dastlabki moddalar hosil bo'lishi issiqliklari yig'indilari ayirmasi reaksiyaning issiqlik effektiga teng.

Yonish issiqligi. Bir mol modda yonganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdori yonish issiqligi deyiladi.

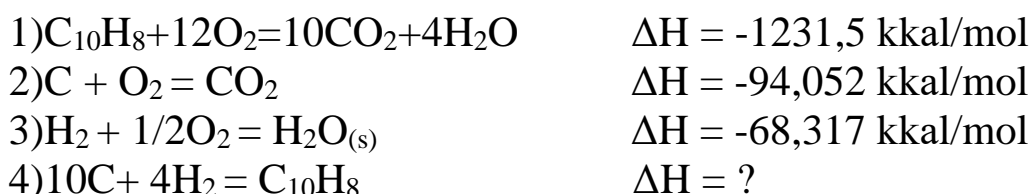
$$Q_p = \Delta H = \sum_1^i v_i \Delta_c H_i - \sum_1^j v_j \Delta_c H_j \quad (I.95)$$

Dastlabki moddalar yonish issiqliklari yig'indisidan mahsulotlar yonish issiqliklari yig'indisining ayirmasi reaksiyaning issiqlik effektiga teng.

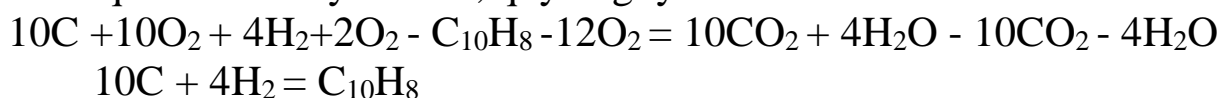
Namunaviy masalalar yechish

Masala-1. 1 g naftalin 18°C da kalorimetrik bomba ichida yondirilganda 9612 kal issiqlik ajralib chiqadi. Agar CO_{2(g)} va H_{2O(s)} larning standart hosil bo‘lish issiqliklari mos ravishda: -94,052 kkal/mol va -68,317 kkal/mol bo‘lsa, naftalinning standart hosil bo‘lish issiqligini toping.

Yechimi:



Gess qonunidan foydalanib, quyidagi yoziladi:

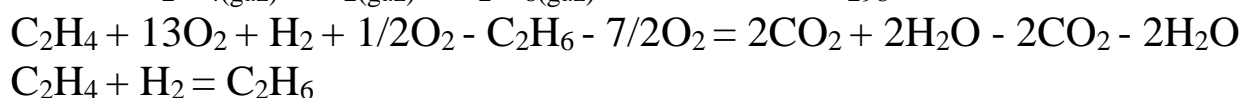


Bundan

$$\Delta H_4 = 10(-94,052) + 4(-68,317) - (-1231,5) =$$
$$= -940,52 - 273,27 + 1231,5 = 18,18 \text{ kkal}$$

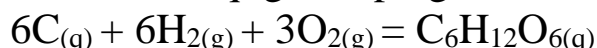
Masala-2. Etan, etilen va vodorodning standart yonish issiqliklari mos ravishda -372,8; -37,3; -68,3 kkal/mol ga teng. Yonish natijasida CO_{2(gaz)} va H_{2O(suv)} hosil bo‘ladi. Etilenning gidrogenlanish reaksiyasi C₂H_{4(gaz)} + H_{2(gaz)} = C₂H_{6(gaz)} ning standart issiqligini toping.

Yechimi:

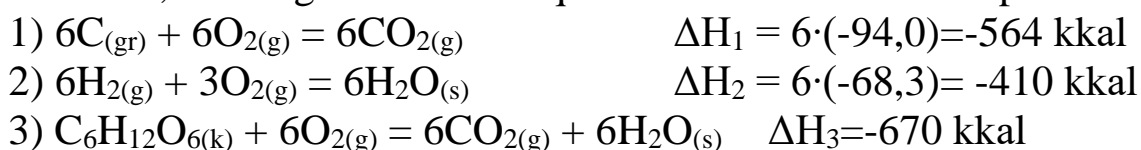


$$\Delta H_4 = -337,3 - 68,3 + 372,8 = -32,8 \text{ kkal/mol}$$

Masala-3. Moddalarning yonish issiqliklaridan foydalanib, glyukozaning hosil bo‘lish issiqligini toping.



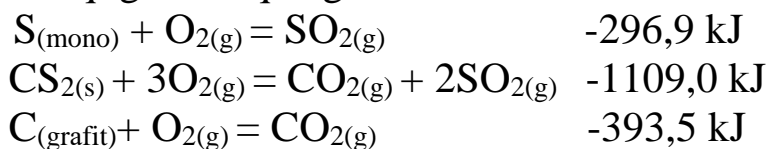
Yechimi: Bu reaksiya issiqlik effektini to‘g‘ridan-to‘g‘ri hisoblash mumkin emas, shuning uchun Gess qonuni asosida hisoblab topiladi.



$$\Delta_f H_{C_6H_{12}O_6}^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = = 6C_{(gr)} + 6O_{2(g)} + 6H_{2(g)} + 3O_{2(g)} - C_6H_{12}O_{6(k)} - 6O_{2(g)} = 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(s)} - 6CO_{2(g)} - 6H_2O_{(s)}$$

$$\Delta_f H_{C_6H_{12}O_6}^0 = -564 + (-410) - (-670) = -304 \text{ kkal/mol}$$

Masala-4. Quyidagi qiymatlar asosida suyuq uglerod sulfidning hosil bo'lish issiqligini aniqlang.



Yechimi:

$$\Delta H_{h.b.} = -1109,0 - (2 \cdot (-296,9) + (-393,5)) = -1109 - (-987,3) = -121,7 \text{ kJ/mol}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Magnit temirtoshdan temir a) vodorod, b) uglerod(II) oksidi yordamida olinadi. Agar birikmalarni hosil bo'lish issiqliklari:

	ΔH_{298}^0 kkal/mol
$Fe_3O_{4(q)}$	-267,0
$H_2O_{(s)}$	-57,798
$CO_{(g)}$	-26,416
$CO_{2(g)}$	-94,052

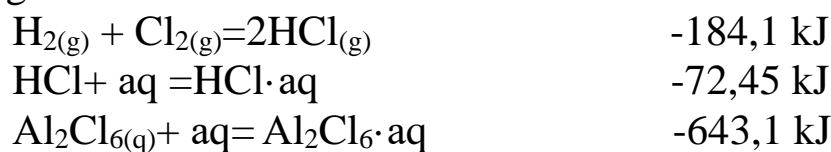
bo'lsa, 1 g temir olinishida entalpiyaning o'zgarishi hisoblang.

2. Agar $12,5^{\circ}C$ da va 759 mm simob ustuni bosimida CO_2 250 l hajmni egallasa, 2,08 atm bosimda 125 l hajmni egallashi uchun uni necha gradusgacha qizdirish kerak?

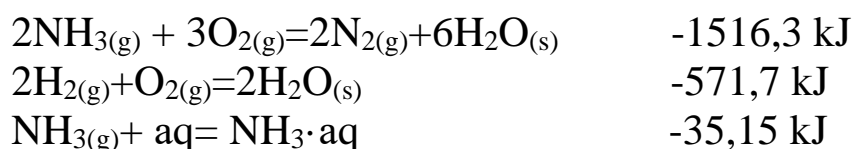
3. Etilennig hosil bo'lish issiqligi 52,3 kJ/mol ga teng. Agar $CO_{2(g)}$ va $H_2O_{(s)}$ larning hosil bo'lish issiqliklari mos ravishda: -393,5 va -285,8 kJ/mol bo'lsa, 1) $p = const$; 2) $V = const$ holatlar uchun etilennig yonish issiqligini aniqlang.

4. Agar $Fe_2O_{3(q)}$ ning hosil bo'lish issiqligi -821,3 kJ/mol, Al_2O_3 ning hosil bo'lish issiqligi -1,675 kJ/mol bo'lsa, 1 mol $Fe_2O_{3(q)}$ ni alyuminiy bilan qaytarish reaksiyasining hosil bo'lish issiqligini toping.

5. Quyidagi natijalar asosida $Al_2Cl_{6(q)}$ ning hosil bo'lish issiqligini toping.



6. Quyidagi qiymatlar asosida:



1) Gaz holatidagi ammiakning; 2) Ammiakning suvdagi eritmasining hosil bo‘lish issiqligini hisoblang.

7. Natriy gidroksid va NH_4OH ning xlorid kislota bilan neytrallanish issiqliklari mos ravishda -55,9 va -51,34 kJ/mol ga teng. Agar NH_4OH eritmada deyarli dissosilanmasa, uning dissosilanish issiqligi nimaga teng.

8. BaCl_2 tuzining erish issiqligi -8,66 kJ/mol ga teng. Bu tuzning $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ holiga o‘tishida gidratlanish issiqligi -26,19 kJ/mol bo‘lsa, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzining erish issiqligini toping.

9. Agar suvning va suv bug‘ining hosil bo‘lish issiqliklari mos ravishda -285,8 va -241,8 kJ/mol bo‘lsa, 25°C da suvning bug‘lanish issiqligini toping.

10. Moddalarning hosil bo‘lish issiqliklari asosida berilgan $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ reaksiyasining issiqlik effektini hisoblang.

$$\Delta H_{h.b.(\text{C}_2\text{H}_4)} = 52,28 \text{ kJ/mol}, \Delta H_{h.b.(\text{H}_2\text{O})} = -241,8 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_{h.b.(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = -235,8 \text{ kJ/mol}.$$

Nazariy savollar

1. Gess qonunining termodinamik asosini qanday tushuntirish mumkin?

2. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini holat funksiyasi sifatida izohlab bering.

3. Gess qonunining energiya saqlanish qonuni bilan bog‘liqligini tushuntiring.

4. Reaksiyaning termokimyoviy tenglamasi tuzilayotganda asosiy talablar nimalardan iborat?

5. Elementlarning standarti bo‘yicha hosil bo‘lish entalpiyasi qanday aniqlanadi?

6. Gess qonuni murakkab reaksiyalar entalpiyasini hisoblashda qanday qo‘llaniladi?

7. Termokimyoviy sikl (Born–Haber sikli) Gess qonuniga qanday asoslanadi?

8. Reaksiyaning to'liq yonish issiqligi qanday aniqlanadi va uning fizik mazmuni nimada?
9. Bog'lanish energiyasi tushunchasi Gess qonuni bilan qanday bog'lanadi?
10. Enthalpiya o'zgarishini aniqlashda issiqlik sig'implarining roli qanday?
11. Reaksiyaning issiqlik effekti bosim va temperatura o'zgarishi bilan qanday bog'liq?
12. Fazalararo o'tishda (qattiq–suyuq–gaz) entalpiya o'zgarishiga ta'sir qiluvchi omillar nimalar?
13. Issiqlik effekti endotermik va ekzotermik jarayonlarga qanday ta'sir qiladi?
14. Gess qonuni yordamida reaksiyaning qaytuvchanligi (reversibil) qanchalik ta'sirchan?
15. Modul bo'yicha teng keluvchi, lekin qarama-qarshi belgilarga ega bo'lgan reaksiyalar issiqliklari qanday tushuntiriladi?
16. Yoqilg'ilar yonish issiqligining termodinamik ahamiyati nimada?
17. Standart sharoitlarda entalpiya o'zgarishini tanlashdagi talablarga izoh bering.
18. Gess qonunining cheklanishlari yoki qo'llanilmaydigan holatlari bormi? Izohlab bering.
19. Reaksiyaning entalpiyasi bilan energiya to'siqlari (aktivlanish energiyasi) o'rtasidagi farq nimada?
20. Reaksiyaning entalpiya diagrammasi qanday tuziladi va qanday axborot beradi?
21. Gess qonuni bo'yicha qayta tuzilayotgan termokimyoviy sikllarning amaliy ahamiyatini tushuntiring.
22. Erish, qaynash va sublimatsiya issiqliklari Gess qonuni yordamida qanday hisoblanadi?
23. Ionlash energiyasi, elektron affiniteti va kristall panjarasi energiyasi o'rtasidagi bog'liqlikni tushuntiring.
24. O'lchov xatoliklari Gess qonuniga asoslangan hisob-kitoblarga qanday ta'sir qiladi?
25. Gess qonuni asosida kimyoviy bog'lanish barqarorligi haqida qanday xulosalar chiqarish mumkin?

§7. Kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektiga harorat ta'siri. Kirxgoff qonuni

Kirxgoff qonuni kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlarining haroratga bog'liqligini izohlaydi.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT \quad (\text{I.96})$$

Bu tenglama Kirxgoff tenglamasi deyiladi. Odatda $T = 0$ da kimyoviy reaksiya bormaydi, shuning uchun reaksiyaning issiqlik effekti $T_1 \rightarrow T_2$ oralig'ida hisoblanadi va quyidagicha ifodalanadi.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (\text{I.97})$$

Ko'pchilik hollarda $T_1 = 298,15^0 K$ ga teng. Bu integralni hisoblash uchun issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi $C_p = f(T)$ ni bilish kerak. Integral ostidagi ifoda uch aniqlikda hisoblanadi.

1. Taqribiy hisoblash: bunday hisoblashda moddalarning issiqlik sig'imlari teng bo'lib, issiqlik sig'im haroratga bog'liq emas.

$$\Delta C_p = 0 \quad (C_p = \text{const})$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} = \text{const}$$

yoki $\Delta C_p \neq f(T)$ demak, $\Delta H \neq f(T)$.

2. Aniqroq hisoblash: bunday hisoblashda moddalar issiqlik sig'imlarining farqi o'zgarmas bo'lib, issiqlik sig'im haroratga chiziqli bog'liq, ya'ni:

$$\Delta C_p = \text{const} \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p T \quad (\text{I.98})$$

3. Katta aniqlikda hisoblash: bunday hisoblashda moddalarning issiqlik sig'imlari haroratga bog'liq bo'ladi, yani $C_p = f(T)$

Tajribalar shuni ko'rsatadiki, harorat oshishi bilan moddalarning issiqlik sig'imi muayyan qonuniyatga binoan o'zgaradi. Bu qonuniyat matematik jihatdan quyidagicha bo'ladi:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c^1T^{-2} + \dots \quad (\text{I.99})$$

Bunda a, b, c -lar muayyan moddalarga tegishli koeffitsientlar.

Namunaviy masala yechish

Masala-1. Agar propanning yonish tenglamasi

$C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} = 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(bug')}$ $\Delta H_{298} = -448,528 \text{ kkal/mol}$
bo'lsa, shu reaksiyaning 1000^0C dagi issiqlik effekti qanday bo'ladi.

Yechimi:

Kirxgoff tenglamasidan foydalanib, propanning yonish reaksiyasi uchun quyidagi ifoda yoziladi:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (3C_{pCO_2} + 4C_{pH_2O} - C_{pC_3H_8} - 5C_{pO_2}) dT$$

Jadvaldan reaksiyaga ishtirok etayotgan barcha modddalarning issiqlik sig'implari qiymatlari olinib, Kirxgoff tenglamasiga qo'yiladi va hisoblaniladi.

$$C_p(CO_2) = 10,55 + 2,1 \cdot 10^{-3}T - 2,04 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T^2}$$

$$C_p(H_2O) = 7,2 + 2,7 \cdot 10^{-3}T$$

$$C_p(O_2) = 37,6 + 0,81 \cdot 10^{-3}T - 0,9 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2}$$

$$C_{p_{1000}}(C_3H_8) = -1,147 + 73,45 \cdot 10^{-3} \cdot T - 38,28 \cdot 10^{-6}T^2 - 7,83 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$\Delta H_{1000} = -488528 + \int_{298}^{1000} \left(23,997 - 60,219 \cdot 10^{-3}T - 1,62 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2} + \right. \\ \left. + 38,279 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 7,827 \cdot 10^{-9}T^3 \right) dT = -499,014 \text{ kkal/mol}$$

Masala-2. Agar $\Delta_f H_{298(H_2O)} = -241,84 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ bo'lsa, berilgan $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)}$ reaksiyaning 1000°C dagi issiqlik effektini hisoblang. Modddalarning issiqlik sig'implari qiymatlari quyidagicha:

$$C_{pH_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{pO_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T + 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{pH_2O} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

Yechimi:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = J$$

$$\Delta a = 2 \cdot 30 - (2 \cdot 27,28 + 31,46) = -25,92$$

$$\Delta b = 2 \cdot 10,71 - (2 \cdot 3,26 \cdot 10^{-3}T + 3,39 \cdot 10^{-3}T) = 14,77 \cdot 10^{-3}T$$

$$\Delta c = -0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \cdot 2 - (0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \cdot 2 + 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}) = 4,114 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_{T_2} = -241,84 + (-25,92 (1000-298) + \frac{1}{2} (14,77 \cdot 10^{-3}T) \cdot (1000^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \cdot (4,114 \cdot 10^5 T^{-2}) \cdot (1000^3 - 298^3)) = 1677,78 \text{ J/molK}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 298⁰C haroratda kalsiy karbid (CaC₂) suv bilan reaksiyaga kirishganda 30 kkal/mol issiqlik ajralib chiqsa, moddalarning hosil bo‘lish issiqliklari hamda issiqlik sig‘imlari quyidagicha bo‘lsa:

	ΔH^0_{298} kkal/mol	C_p kkal/mol.grad
CaC _{2(q)}	-15,0	---
Ca(OH) ₂	-235,8	---
H ₂ O _(s)	-68,3	---
C ₆ H _{6(g)}	-19,8	$8,1+112,8 \cdot 10^{-3}T$
C ₂ H _{2(g)}		$5,6+ 20,5 \cdot 10^{-3}T$

3C₂H_{2(g)} = C₆H_{6(g)} reaksiyasining 598⁰C dagi issiqlik effektini hisoblang.

2. Moddalarning standart hosil bo‘lish issiqliklari (ΔH^0_{298}) va issiqlik sig‘imlari quyidagicha bo‘lsa:

	ΔH^0_{298} kkal/mol	C_p kkal/mol.grad
Fe ₃ O _{4(q)}	- 267,0	$39,92+1886 \cdot 10^{-3}T$
FeO _(q)	-36,7	$12,38+ 1,62 \cdot 10^{-3}T$
CO _(g)	-26,41	$6,79 + 0,98 \cdot 10^{-3}T$
CO _{2(g)}	-94,052	$10,55 + 2,26 \cdot 10^{-3}T$

Fe₃O₄ + CO = 3FeO + CO₂ reaksiyasining 1000⁰C dagi issiqlik effekti hisoblang.

3. Quyidagi C_(grafit)+ CO_{2(g)}= 2CO_(g) C_(grafit)+ H₂O_(g)= 2CO_(g)+H_{2(g)} reaksiyalar uchun o‘zgarmas bosim va 500 K haroratda issiqlik effektlari mos ravishda 173,6 va 133,9 kJ ga teng. 298-1500 K haroratlar oralig‘ida moddalarning molyar issiqlik sig‘imlari mos ravishda:

$$C_{pCO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{pH_2O} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{pCO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{pH_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

bo‘lsa, 1000 K haroratda berilgan C_(grafit)+ H₂O_(g)= 2CO_(g) + H_{2(g)} reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

4. Agar 300 K haroratda CO_(g)+ H_{2(g)}= CH₃OH_(s) reaksiyaning issiqlik sig‘imi 90,72 kJ bo‘lsa, 500 va 1000 K haroratlar uchun reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang. Moddalarning molyar issiqlik sig‘imlari quyidagicha:

$$C_{pCO} = 28,41+ 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{pH_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{pCH_3OH} = 81,6 \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

5. Agar $\Delta_f H_{298}(\text{AgCl}) = -126,8 \text{ kJ}$, moddalarning molyar issiqlik sig'implari mos ravishda quyidagicha bo'lsa,

$$C_{p\text{Ag}} = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3}T - 0,25 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{p\text{Cl}_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3}T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{p\text{AgCl}} = 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3}T - 11,30 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

AgCl (q) ning 150°C dagi hosil bo'lish issiqligini hisoblang.

6. Agar $\Delta_f H_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -241,84 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ bo'lsa, $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ reaksiya uchun 1000 K dagi issiqlik effektini hisoblang. Moddalarning molyar issiqlik sig'implari mos ravishda quyidagicha:

$$C_{p\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{p\text{O}_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T + 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{p\text{H}_2\text{O}} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

7. Benzolning o'rtacha solishtirma issiqlik sig'imi 0°C dan 80°C harorat oralig'ida 1,745 J/g·K va asetilenning molyar issiqlik sig'imi 43,93 J/mol·K ga teng. Berilgan $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{s})$ reaksiyaning standart sharoitdagi issiqlik effekti -630,8 kJ bo'lsa, shu reaksiyaning 75°C dagi issiqlik effektini hisoblang.

8. n-propaning turli haroratlardagi issiqlik sig'imi quyidagicha:

T, K	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_p^0 J/mol·K	73,3	94,6	112,9	129	143,1	155,3	165,3	175,1

Berilgan kattaliklardan foydalanib, $C_p^0 = f(T)$ funksiyani $C_p^0 = a + bT + cT^2$ ko'rinishida yozing.

9. 298 K dan T gacha harorat oralig'idagi o'rtacha issiqlik sig'implaridan foydalanib, kristall holdagi $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ning issiqlik sig'imini 700 K haroratda hisoblang.

T, K	500	600	700	800
C_p^0 J/mol·K	174,01	183,38	192,73	200,66

10. 1000K haroratda berilgan $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}(\text{g})$ reaksiya uchun $\Delta H_{298}^0 = 117,04 \text{ kkal}$; $C_{p(\text{O})} = 5/2R$ dan foydalanib, ΔH^0 issiqlik effektini hisoblang.

Nazariy savollar.

1. Kirxgoff qonunining termodinamik asosini izohlab bering.
2. Reaksiya issiqligining haroratga bog'liqligi qanday nazariy mexanizmga tayangan holda aniqlanadi?

3. Entalpiyaning temperaturaga bog'lanishida issiqlik sig'imlarining o'rni qanday tushuntiriladi?
4. Kirxgoff tenglamasining differensial shakli qanday hosil qilinadi?
5. ΔC_p qiymati nimalarni ifodalaydi va harorat ortishiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
6. Standart reaksiya entalpiyasining temperaturaga bog'lanish funksiyasini sharhlab bering.
7. Kirxgoff qonunining yuqori aniqlikda ishlashi uchun qanday shartlar bajarilishi kerak?
8. Fazalararo o'tishlar (eritish, bug'lanish) mavjud bo'lganda Kirxgoff qonuni qanday qo'llaniladi?
9. Reaksiya issiqligining past haroratlarda va yuqori haroratlarda o'zgarishi nimaga bog'liq?
10. Issiqlik sig'imlarining haroratga bog'liq polinom ifodasi qanday fizik asoslarga ega?
11. $\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int \Delta C_p dT$ ifodasi qaysi shartlarda amal qiladi?
12. Kirxgoff qonunining amaliy qo'llanishiga misollar keltiring va ularning mexanizmini izohlang.
13. Reaksiyada ishtirok etuvchi gazlarning issiqlik sig'imi temperaturaga juda sezgir bo'lsa, bu Kirxgoff tenglamasiga qanday ta'sir qiladi?
14. Entalpiyaning holat funksiyasi ekanligi Kirxgoff qonunida qanday isbotlanadi?
15. $\Delta C_p = 0$ holatidagi reaksiyalar uchun Kirxgoff tenglamasining soddalashgan shaklini izohlab bering.
16. Kimyoviy reaksiya issiqligining aniqlanishida issiqlik sig'imlari qiymatlarining noaniqligi qanday rol o'ynaydi?
17. Harorat oshishi bilan entalpiya o'zgarishi chiziqli bo'lmagan hollarda Kirxgoff qonunini qanday qo'llash kerak?
18. Kirxgoff qonuni yordamida yonish issiqliklarini yuqori haroratga o'tkazishning nazariy asoslarini tushuntiring.
19. Reaksiyaning endotermik yoki ekzotermik bo'lishi Kirxgoff tenglamasida qanday aks etadi?
20. Kirxgoff qonuni yordamida kimyoviy jarayonlarning energiya balansi tenglamasini hosil qilib bering.
21. Issiqlik sig'imining molekulyar erkinlik darajalari bilan bog'liqligini tushuntiring.
22. Reaksiya issiqligining temperaturaga bog'lanishiga elektron, aylanish va tebranish energiyalarining hissasi qanday bo'ladi?

23. Kimyoviy reaksiyalarda issiqlik sig'implarining musbat yoki manfiy farqi ΔC_p qanday fizik ma'noga ega?

24. Kirxgoff qonunini qo'llashda gazlar ideal deb qabul qilinishining ta'sirini izohlang.

25. Metallurgiya, yonish jarayonlari yoki yuqori haroratli reaktorlar uchun Kirxgoff qonunining ahamiyatini asoslab bering.

§8. Termodinamika ikkinchi qonuni. Entropiya

Termodinamikaning ikkinchi qonuni mantiqiy yo'l bilan sistema holati parametrlarini o'zaro bog'lanish qonuniyatini topish imkonini beradi. Termodinamikaning ikkinchi qonunining asosiy tenglamasi quyidagicha:

$$\delta Q = TdS \quad (\text{I.100})$$

bo'ladi. Bu yerda elementar issiqlik turli ish bajarishi tenglamalariga o'xshatib ifodalanadi, ya'ni kuchning biror koordinata orttirmasiga ko'paytmasidir. Tenglamada kuch o'rnida harorat qo'yilgan, koordinata holatining yangi funksiyasi – entropiyadir. Termodinamika ikkinchi qonuni ta'riflari quyidagicha:

Klauzius postulati: issiqlik o'zidan–o'zi sovuq jismdan issiq jismga o'tmaydi; ya'ni, birdan bir natijasi sovuq jismdan issiqlikni issiq jismga o'tkazish bo'lgan jarayonni amalga oshirish mumkin emas.

Tomson postulati: sistemadagi eng sovutilgan jism issiqligi hisobida ish bajarilishi mumkin emas.

Ikkinchi turli abadiy dvigatel yaratilishi mumkin emas. Bu ta'riflar (postulatlarini) nazariy jihatdan isbotlab bo'lmaydi, lekin ulardan kelib chiqadigan xulosalar hamma vaqt bajariladi, demak ta'riflar to'g'ridir.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni sistemalardagi jarayonlar yo'nalishi va qaror topadigan muvozanatni o'rganadi.

Izotermik jarayonda jismga yutilgan issiqliklar yig'indisining jism absolyut haroratiga nisbati shu jismning entropiyasi deyiladi.

$$S = \frac{\sum Q}{T} \quad (\text{I.101})$$

Sistema birinchi holatdan ikkinchi holatga o'tsa, entropiya o'zgarishi

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{I.102})$$

ko'rinishga ega bo'ladi. Agar $T = const$ bo'lsa, $\Delta S = \frac{Q}{T}$

bo‘ladi. Sistemani shunday ekstensiv xossasi mavjudki uning o‘zgarishi yutilgan issiqlik va harorat bilan quyidagicha bog‘langan:

a) o‘zi o‘tadigan jarayonlarda $dS > \frac{\delta Q}{T}$

b) muvozanatdagi $dS = \frac{\delta Q}{T}$

c) o‘zi o‘tmaydigan jarayonlarda $dS < \frac{\delta Q}{T}$

Entropiya - sistema xossasi bo‘lib, u jarayon yo‘liga bog‘liq emas, faqat sistemaning boshlang‘ich va oxirgi holatiga bog‘liq.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = const \quad (\text{I.103})$$

Muvozanatdagi izotermik jarayon uchun, entropiya o‘zgarishi, termodinamikaning 1-qonuniga asosan:

$$A_T = Q_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (\text{I.104})$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.105})$$

teng bo‘ladi.

Muvozanat sharoiti entropiyaning qiymati quyidagicha bo‘ladi:

$$S_{\max}, \quad dS = 0, \quad d^2S < 0.$$

Umumiy holda $dS \geq 0$ - izolyatsiyalangan sistemada entropiya oshadi yoki o‘zgarmaydi. Agar o‘zi o‘tadigan jarayon izolyatsiyalangan sistemada entropiyani oshirsa, demak muvozanat holatida entropiya S_{\max} maksimal qiymatga ega bo‘ladi. Entropiyaning o‘lchov birligi *kal/molK*; *e.b.*

Agar sistema bir necha qismdan iborat bo‘lib, har biri ma’lum miqdorda issiqlik yutsa yoki yo‘qotsa, entropiyaning umumiy o‘zgarishi ΔS larning algebraik yig‘indisiga teng.

a) izotermik jarayonlar va fazoviy o‘tishlarda entropiya o‘zgarishini entropiyaning umumiy tenglamadan, ya’ni $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ dan

foydalanib, quyidagiga teng bo‘ladi:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{f.o'}}{T_{f.o'}} \quad (\text{I.106})$$

$\Delta H_{f.o'}$ va $T_{f.o'}$ - fazoviy o‘tish issiqligi va harorati.

Agar issiqlik yutilishi yoki ajralishida harorat o'zgarsa, ΔS integrallash usulida topiladi:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{nC_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{nRdV}{V}, \quad (\text{I.107})$$

chunki

$$\delta Q = dU + pdV$$

bosimning o'rniga $P = \frac{nRT}{V}$ ifoda qo'yilsa,

$$\delta Q = nC_v dT + nRT \frac{dV}{V} \quad (\text{I.108})$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (\text{I.109})$$

hosil bo'ladi. Bu yerda $\Delta S = f(T, V)$ funksiya ko'rinishida bo'ladi. Agar parametrlar o'rni almashtirilsa,

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= nRT & P_2 V_2 &= nRT_2 \\ V_1 &= \frac{nRT}{P_1} & V_2 &= \frac{nRT_2}{P_2} \end{aligned} \quad (\text{I.110})$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{nRT_2}{nRT_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (\text{I.111})$$

bo'ladi. Agar $T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}$, $T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR}$ (I.112)

ko'rinishida yozilsa,

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_v \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.113})$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.114})$$

bo'ladi.

Namunaviy masalalar yechish

Masala -1. Gazni ideal deb hisoblab, 2 mol metanni $P_1 = 101300$ gPa dan $P_2 = 1013$ gPa bosimgacha izotermik kengayishida entropiya o'zgarishini hisoblang.

Yechimi:

$$\Delta S = -2,303Rn \lg P_2/P_1$$

formuladan foydalanib, entropiya o'zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta S = -2 \cdot 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg 1013/101300 = 76,4 \text{ J/K}$$

Masala-2. Agar o'zgarish bosimidagi bug'ning molyar issiqlik sig'imi $C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$, bug'ning hosil bo'lish issiqligi $\Delta_f H_{\text{bug}} = 2,225 \text{ kJ/g}$, $C_{p(\text{suv})} = 75,30 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ bo'lsa va o'zgarish deb olinsa, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimdagi 2 g suvning 0°C dan 150°C haroratgacha bug'ga aylanishdagi entropiya o'zgarishini hisoblang.

Yechimi: Entropiya o'zgarishini hisoblash uch bosqichdan iborat:

1) suvni 0°C dan 100°C gacha isitish; 2) 100°C da suvning suyuqlikdan bug'ga aylanishi; 3) suv bug'ini 100°C dan 150°C gacha isitish;

$$1) \Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = \frac{2}{18} \int_{273}^{373} \frac{75,30 \cdot dT}{T} = \frac{2}{18} \cdot 75,30 \ln T = \frac{2}{18} \cdot 75,30 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{373}{273} = 2,61 \text{ J/K}$$

$$2) \Delta S = \frac{n \Delta H}{T} = \frac{2 \cdot 2,255 \cdot 10^3}{18 \cdot 373} = 0,66 \text{ J/K}$$

$$3) \Delta S = 2,303 n C_p \lg \frac{T_2}{T_1} - 2,303 \cdot R n \lg \frac{P_2}{P_1} =$$

$$= \frac{2}{18} \cdot 30,1 \cdot 2,303 \lg \frac{423}{373} + \frac{2}{18} \cdot 11,3 \cdot 10^{-3} (423 - 373) = 0,49 \text{ J/K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2,61 + 0,66 + 0,49 = 3,76 \text{ J/M}$$

Masala-3. Agar $C_p = 7,4 \text{ kal/mol} \cdot \text{K}$ bo'lsa, 2 mol N_2 30 l hajm va 2 atmosfera bosimdan 100 l hajm va 1 atmosfera bosimgacha kengaytirilsa, entropiya o'zgarishini hisoblang.

Yechimi:

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

formuladan foydalanib, entropiya o'zgarishi hisoblanadi.

$$C_v = C_p - R = 7,4 - 1,987 = 5,413 \text{ kal/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S = 2 \cdot 7,4 \cdot 2,303 \lg \frac{100}{30} + 2 \cdot 5,413 \cdot 2,303 \lg \frac{1}{2} = 34,04 (\lg 100 - \lg 30) + 24,9 \cdot 0,3110 =$$

$$= 34,04 \cdot 0,5229 - 7,48 = 10,31 \text{ e.b.}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Agar -39°C da suyuqlanish issiqligi $2,77 \text{ kal/g}$, $C_p = 0,039 \text{ kal/mol} \cdot \text{grad}$, $C_{p(s)} = 0,3537 - 0,69 \cdot 10^{-6} T \text{ kal/mol} \cdot \text{K}$ bo'lsa, 1 mol kumushni $-77,2^\circ\text{C}$ dan to 25°C gacha qizdirganda entropiya o'zgarishi hisoblang.

2. Agar muzning suyuqlanish issiqligi 80 kal/g, suvning bug‘lanish issiqligi 540 kal/g (100°C da) va $C_p(\text{bug}^{\prime}) = 0,447 \text{ kal/mol}\cdot\text{grad}$ bo‘lsa, 0°C va 1 atm da olingan 2 mol muzni 200°C va 3 atm dagi entropiya o‘zgarishini toping.

3. Agar $C_{p\text{CO}_2} = 51,77 \text{ kal/mol}\cdot\text{grad}$ va $C_{p\text{H}_2} = 45,77 \text{ kal/mol}\cdot\text{grad}$ bo‘lsa, 25°C va 1 atm. bosimda 1 l CO_2 va 3 l H_2 aralashganda entropiya o‘zgarishini hisoblang.

4. Agar dastlabki va hosil bo‘lgan gazlar aralashmasi 25°C va $0,912\cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda turgan bolsa, $0,001 \text{ m}^3$ vodorod va $0,0005 \text{ m}^3$ metan gazlari aralashtirilganda entropiya o‘zgarishini hisoblang.

5. 25°C da kriptonning $0,05 \text{ m}^3$ hajm va $1,013\cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimdan $0,2 \text{ m}^3$ hajm va $0,2133\cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimgacha izotermik kengayishda entropiya o‘zgarishini hisoblang.

6. 80°C dagi 5 kg suv bilan 20°C dagi 10 kg suv aralashtirilganda entropiya o‘zgarishini hisoblang. Suvning solishtirma issiqlik sig‘imini o‘zgarmas deb hisoblang. $C_p = 4,187 \text{ J/g}\cdot\text{K}$

7. 1 mol azotni 300 K dan 1000 K gacha izobarik qizdirishda entropiya o‘zgarishini hisoblang. Azotning o‘zgarmas bosimdagi issiqlik sig‘imi $C_p = 6,4492 + 1,4145\cdot 10^{-3}T - 0,807\cdot 10^{-7}T^2$ ga teng

8. Agar har bir gazning boshlang‘ich bosimlari 1 atm dan bo‘lsa, 25°C harorat va umumiy bosim 1 atm bo‘lgan holatda 1 mol azotning 3 mol kislorod bilan aralashuvida entropiya o‘zgarishini hisoblang.

9. Quyidagi kattaliklardan foydalanib, 1 mol suvning 20°C harorat va 1 atm. bosimga o‘tish jarayonida ΔU ; ΔH ; ΔS larning qiymatlarini hisoblang. $C_{p(\text{suv})} = 18 \text{ kal/mol}\cdot\text{grad}$, $C_{p(\text{bug}^{\prime})} = 8,6 \text{ kal/mol}\cdot\text{grad}$ 100°C da suvning bug‘lanish issiqligi $\Delta H_{\text{bug}^{\prime}} = 9720 \text{ kal/mol}$.

10. Agar 2 mol H_2 ning bosimi 2 atm va hajmi 30 l bo‘lib, kengayish natijasida bosimi 1 atm va hajmi 100 l ga teng bo‘lsa, entropiyaning o‘zgarishini hisoblang. Vodorodning issiqlik sig‘imi $7 \text{ kal/mol}\cdot\text{grad}$. ga teng.

Nazorat savollari

1. Termodinamikaning ikkinchi qonuni nimani ifodalaydi va uning klassik shakllari qanday?

2. Entropiya tushunchasini termodinamik tizimlar kontekstida tushuntiring.

3. Qaytarilmaydigan va qaytariladigan jarayonlar o‘rtasidagi farqni entropiya nuqtai nazaridan tushuntiring.

4. Tizimning entropiyasi va atrof-muhitning entropiyasi qanday bog'liq?
5. Entropiya oshishi printsipini qanday misollar orqali ko'rsatish mumkin?
6. Izolyatsiya tizimda entropiya o'zgarishi doimo qanday bo'ladi va nega?
7. Entropiyani mikroskopik nuqtai nazardan qanday izohlash mumkin?
8. Bolsmanning entropiya formulasi $S = k \ln W$ ning ma'nosi nima?
9. Entropiya va erkin energiya (Gibbs va Helmholtz) orasidagi bog'liqlikni tushuntiring.
10. Qaytariladigan izotermik jarayonda entropiya o'zgarishi qanday bo'ladi va nega?
11. Entropiya va harorat o'rtasidagi bog'liqlikni izohlab bering.
12. Irreversibil jarayonlarda entropiya qanday o'zgaradi va nega u manfiy bo'la olmaydi?
13. Entropiyaning makroskopik va mikroskopik ta'riflarini solishtiring.
14. Qattiq, suyuq va gaz fazalarida entropiya qiymati qanday farq qiladi va nega?
15. Termodinamik tenglamalarda entropiya qanday ifodalanadi va qaysi parametrlar bilan bog'liq?
16. Jarayon entropiyasi o'zgarishini hisoblashda qanday integral formulasidan foydalaniladi?
17. Termodinamik sikllarda entropiyaning o'rnini qanday va u sikl samaradorligini qanday ta'sir qiladi?
18. Izotermik, izobarik va adiabatik jarayonlarda entropiya o'zgarishi qanday?
19. Qaytarilmaydigan ish va entropiya o'zgarishi o'rtasidagi munosabatni tushuntiring.
20. Tizimning ichki energiyasi, issiqlik va ish o'rtasidagi bog'liqlikni entropiya nuqtai nazaridan tushuntiring.
21. Tabiatda entropiya oshishi printsipining kundalik hayotdagi misollarini keltiring.
22. Termodinamik identifikatorlar orqali entropiyani qanday aniqlash mumkin?
23. Entropiya va organizatsiya tushunchalarini solishtiring: tizimning tartibi oshganda entropiya qanday o'zgaradi?

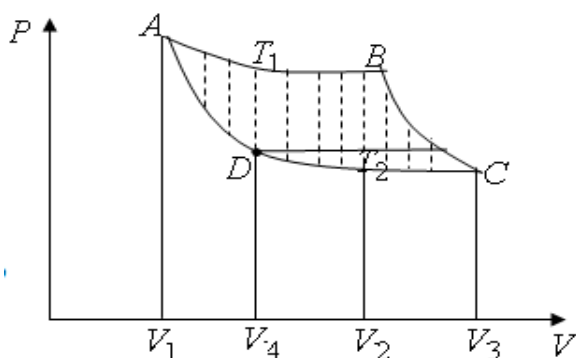
24. Entropiya va statistika fizikasi o‘rtasidagi bog‘liqlikni tushuntiring.

25. “Entropiya vaqtning o‘qini belgilaydi” degan iborani fizik nuqtai nazardan sharhlang.

§9. Karno sikli

1824-yil S.Karno “Olovning yurituvchi kuch to‘g‘risidagi mulohazalar” kitobini yozdi va u o‘z kitobida bug‘ mashinasining ishlash prinsipini tushuntirib berdi (3-rasm). Uni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$Q = Q_1 - Q_2 = A \quad (\text{I.115})$$

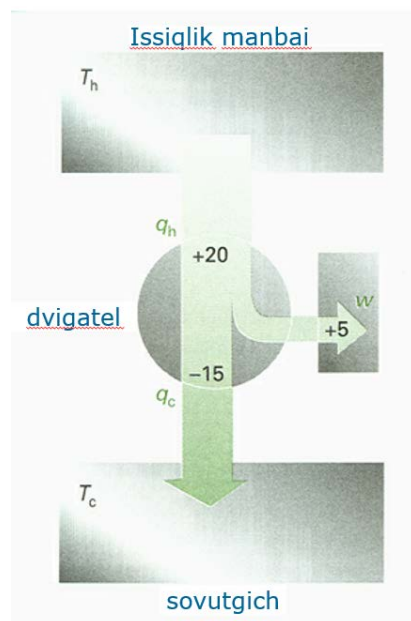


3-rasm. Karno sikli. Siklda bajargan ish quyidagicha ifodalanadi:

$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ izotermik kengayish ishi, $A_2 = C_v (T_1 - T_2)$ adiabatik kengayish, $A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = RT_2 \frac{V_3}{V_4}$ izotermik siqilish ishi, $A_4 = C_v (T_2 - T_1)$ adiabatik siqilish ishi, aylanma jarayonda bajargan ish esa quyidagicha bo‘ladi:

$$A_{sikl} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (\text{I.116})$$

Sarflangan issiqlik quyidagicha bo‘ladi



$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.117})$$

Mashinaning foydali ish koeffitsienti

$$\eta = \frac{A_{\text{sikl}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{I.118})$$

bo'ladi, demak Karno siklida F.I.K. faqat issiqlik manbalari haroratlariga bog'liq. Karno siklidan chiqadigan xulosalar:

1. Ideal mashinalarda issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin emas. Uning bir qismi albatta issiqlik oluvchi sovutgichga o'tishi kerak.

2. Issiqlikning ishga o'tgan qismi T_1 va T_2 ga bog'liq

Agar $T_2 = 0$ bo'lsa $\eta = 1$ bo'ladi,

agar $T_1 = T_2$ bo'lsa $\eta = 0$ bo'ladi.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{I.119})$$

tenglamadan

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

bo'ladi. $\frac{Q}{T}$ - keltirilgan issiqlik deyiladi va $\sum \frac{Q}{T} = 0$ bo'ladi.

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Agar mashina tomonidan bajarilgan ish 3000 J, bo'lsa, 600 K haroratga ega bo'lgan isitgichdan 298 K haroratga ega bo'lgan sovutgichga qancha miqdorda issiqlik beriladi?

2. Issiqlik nasosi birinchi rezurvardan 65 J issiqlik olib 320 K haroratda boshqa rezurvarga 87 K issiqlik beradi. Birinchi rezurvar haroratini aniqlang?

3. 700 va 298 K haroratlar orasida issiqlik mashinasi Karno sikli bo'yicha ishlab, 3600 J issiqlikni ishga aylantiradi. 298 K haroratga ega bo'lgan sovutgichga berilgan issiqlik miqdorini aniqlang.

4. Boshlang'ich harorati 700 K bo'lgan issiqlik mashinasi azot (mol) bilan Karno sikli bo'yicha ishlaydi. Birinchi bosqichga azot issiqlik berilganda hajm 4 marta ortadi. Keyin adiabatik ravishda boshlang'ich hajmga nisbatan 5 marta kengayadi. Uchunchi bosqichda azot izotermik ravishda shunday hajmgacha siqiladiki, natijada 4 bosqichda adiabatik ravishda siqilganda sistema boshlang'ich holatiga qaytadi. Azot ideal gaz deb hisoblanib, uning issiqlik sig'imi $C_v=5/2 R$ ga teng Har bir bosqich uchun bajarilgan ish va sarflangan issiqlikni, shuningdek jarayonning F.I.K. ni hisoblang.

6. Ideal Karno sikli bo'yicha ishlayotgan ikki mashina isitgichlarning haroratlari mos ravishda 800 K va 1200 K ga teng. Agar sovutgich harorati 298 K ga teng bo'lsa, mashinalar tomonidan bajarilgan ishni va F.I.K larini aniqlang.

7. Agar sovutgichda 1000 J issiqlik berilgan bo'lsa, 800-298 K oralig'ida ishlayotgan mashinaga isitgich tomonidan berilgan issiqlik miqdorini hisoblang.

8. Agar amorf-muhit harorati 273 K bo'lsa, xonada izotermik sharoitni 291 K haroratda ushlab turish uchun sarflangan ishni aniqlang. Xonada bunday haroratni ushlab turish uchun issiqlik nasosidan (sovutgichdan) 250 J issiqlik miqdori beriladi deb hisoblang.

9. Boshlang'ich 273 K haroratda 1 mol vodorod Karno sikli bo'yicha to'rt bosqichda o'z holatini o'zgartiradi. Avval gaz izotermik ravishda o'z hajmini 3 marta oshiradi, keyin adiabatik ravishda boshlang'ich hajmiga nisbatan to'rt marta kengaytiradi. So'ngra izotermik va adiabatik ravishda gaz siqilib, boshlang'ich hajmiga qaytadi. Issiqlik mashinasining foydali ish ko'ffiyesentini hisoblang.

Nazorat savollari

1. Karno sikli nima va uning termodinamik ahamiyati qanday?

2. Karno sikli nechta asosiy jarayondan iborat va ular qanday turdagi jarayonlardir?
3. Karno siklining ikki izotermik jarayoni qanday xarakterlanadi?
4. Karno siklining ikki adiabatik jarayoni qanday xarakterlanadi?
5. Karno sikli ideal issiqlik dvigateli sifatida nega mukammal hisoblanadi?
6. Karno siklining samaradorligini matematik formulada qanday ifodalaymiz?
7. Karno samaradorligi faqat haroratga bog‘liq ekanini tushuntiring.
8. Karno sikli real dvigatel bilan solishtirganda qanday farqlar mavjud?
9. Karno sikli va ikkinchi termodinamik qonun o‘rtasidagi bog‘liqlikni tushuntiring.
10. Qaytariladigan jarayon nima va u Karno siklida qanday rol o‘ynaydi?
11. Izotermik kengayish jarayonida tizim qanday energiya o‘zgarishiga uchraydi?
12. Izotermik siqilish jarayonida tizimga qanday issiqlik beriladi yoki olinadi?
13. Adiabatik kengayish jarayonida tizim harorati nima sababdan o‘zgaradi?
14. Adiabatik siqilish jarayonida energiya saqlanishi qanday ifodalanadi?
15. Karno sikli samaradorligi va entropiya o‘zgarishi o‘rtasidagi munosabatni tushuntiring.
16. Karno sikli har qanday ikki harorat manbai uchun qanday shartlarda ishlashi mumkin?
17. Karno sikli jarayonlari real gazlar bilan qanday farq qiladi?
18. Karno siklining ishlash printsipini issiqlik dvigateli sifatida tavsiflang.
19. Karno sikli va issiqlik pompasi o‘rtasidagi farqni tushuntiring.
20. Karno siklida maksimal samaradorlikka qanday sharoitlar ta’sir qiladi?
21. Karno samaradorligi $\eta = 1 - \frac{T_{past}}{T_{issiq}}$ formulasini tushuntiring.
22. Karno sikli dvigatelining samaradorligini oshirishning mumkin bo‘lgan yo‘llari qanday?
23. Tabiatda Karno siklining printsipini qanday jarayonlar namoyish etadi?

24. Karno sikli va boshqa ideal sikllar (Otto, Diesel) samaradorligini solishtiring.

25. Karno siklini ishlash mexanizmi va uning termodinamik tsikllar bilan bog‘liqligini tushuntiring.

§10. Gibbs–Gelmgols tenglamalari. Xarakteristik funksiyalar

Termodinamika ikkinchi qonuni $dS \geq 0$ shaklda faqat izolyatsiyalangan sistemalarda jarayonlar yo‘nalishini ifodalaydi yoki muvozanat holatini $dS = 0$ ko‘rsatadi.

Odatda kimyoviy reaksiyalar izolyatsiyalanmagan sistemalarda olib boriladi. Buning uchun parametrlarning bir-biriga bog‘liqligi ko‘rsatiladi. Termodinamikaning I va II qonunlarining matematik ifodalari umumiyashtirilsa, va sistemada o‘zgarish cheksiz kichik bo‘lsa,

$$TdS \geq dU + \delta A \quad (\text{I.120})$$

$$\delta A = TdS - dU$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi. Agar sistemada o‘zgarish chekli bo‘lsa, u holda sistema tomonidan bajarilgan ish

$$\int_1^2 \delta A = T \int_1^2 dS - \int_1^2 dU \quad (\text{I.121})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi. Izotermik jarayonda bajarilgan ish quyidagicha bo‘ladi:

$$A_T \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \quad (\text{I.122})$$

$$A_T \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (\text{I.123})$$

bu yerda U_2 , va S_2 sistemaning oxirgi holatidagi ichki energiya va entropiyalari, U_1 , S_1 sistemaning dastlabki holatidagi ichki energiya va entropiyalari. Oxirgi tenglamaning o‘ng tomonini quyidagicha ifodalanadi:

$$F = U - TS \quad (\text{I.124})$$

F - funksiya sistemaning erkin energiyasi yoki Gelmgols energiyasi deyiladi. TS - bog‘langan energiya. Demak, $U = F + TS$ sistemaning to‘liq energiyasi bo‘lib, bu energiya erkin energiya va bog‘langan energiyalar yig‘indisiga teng.

$$A_T \leq F_1 - F_2 \quad (\text{I.125})$$

Bu tenglamadan sistema erkin energiyaning kamayishi uning ishga aylanishini ko‘rsatadi. TS ko‘paytma sistemaning bog‘langan energiyasi bo‘lib, u jarayonning issiqlik miqdorini bildiradi.

Demak, izotermik jarayonda sistemaning bajargan ishi Gelmgols energiyasining kamayishiga teng yoki undan kichik bo‘ladi.

Muvozanat jarayonlarida

$$(A_T)_{mak} = F_1 - F_2 = -\Delta F \quad (\text{I.126})$$

bo‘ladi. G‘ayrimuvozanatli jarayonda $A_T < -\Delta F$, bunda F sistemaning xossasi bo‘lib, u sistema bosib o‘tgan yo‘lga bog‘liq emas.

Cheksiz kichik o‘zgarish uchun $\delta A \leq -dF$ bo‘ladi.

Sistemada harorat va bosim ($T, P = const$) o‘zgarmas bo‘lgan jarayonlarda Gibbsning erkin energiyasi qo‘llaniladi va u G deb belgilanadi hamda quyidagicha ifodalanadi:

$$G \equiv U - TS + PV \equiv F + PV \equiv H - TS \quad (\text{I.127})$$

Sistemaning to‘liq bajargan ishi

$$(A_T)_{mak} = F_1 - F_2 = (A_T^1)_{mak} + P(V_2 - V_1) \quad (\text{I.128})$$

$$(A_T^1)_{mak} = (F_1 - PV_1) - (F_2 - PV_2) \quad (\text{I.129})$$

$$(A_T)_{mak} = G_1 - G_2 = -\Delta G \quad (\text{I.130})$$

bo‘ladi.

Izolyatsiyalangan jarayonda maksimal foydali ish qiymati Gibbs energiyasi o‘zgarishiga teng. Umumiy holda

$$A_T^1 \leq -\Delta G \quad (\text{I.131})$$

bo‘ladi va o‘zi o‘tadigan jarayonlarda

$$A_T^1 \leq (A_T)_{mak} \quad (\text{I.132})$$

hamda

$$(A_T)_{mak} = G_1 - G_2 = -\Delta G \quad (\text{I.133})$$

bo‘ladi.

Namunaviy masalalar yechish

Masala-1. Gazni ideal deb hisoblab, 25^0C da 10 m^3 kislorodni 1013 dan 10130 gPa bosimgacha izotermik siqilishdagi Gibbs energiyasi o‘zgarishini hisoblang.

Yechimi: Masalani yechishda quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$\Delta G = 2,3nRT \lg(p_2/p_1)$$

Buning uchun gazning holat tenglamasi orqali n ning qiymati topiladi.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 10}{8,314 \cdot 298} = 409 \text{ mol}$$

qiymatlar o‘rniga qo‘yilsa,

$$\Delta G = 2,3 \cdot 409 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \lg \frac{10,13 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 2330 \text{ kJ}$$

Masala-2. 18°C da 1 kmol suyuq toluolni 1,013·10⁵ Pa dan 10,13·10⁵ Pa gacha siqilishdagi Gibbs energiyasi o'zgarishini hisoblang. Toluolning zichligi 867 kg/m³.

Yechimi: O'zgarish harorat va hajmda Gibbs energiyasining o'zgarishini quyidagicha hisoblanadi:

$$\Delta G = V(P_2 - P_1)$$

$$\Delta G = \frac{92,14}{867} \cdot (10,13 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) \cdot 10^{-3} = 96,96 \text{ kJ}$$

Masala-3. Ideal gaz holatdagi 5 mol kislorod 25°C haroratda 100 l dan 1000 l hajmgacha izotermik kengaytirildi. Agar C_{p,298} = 29,38 J/mol.K ga teng bo'lsa, U, H, S, F va G larning o'zgarishini hisoblang.

Yechimi: O'zgarish haroratda ΔU = ΔH = 0 bo'ladi, shuning uchun

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = 5 \cdot 8,314 \cdot \ln 10 = 95,740 \text{ J/K}$$

$$\Delta F = \Delta G = \Delta U(H) - T\Delta S = 0 - (298 \cdot 95,74) = -28549,7 \text{ J} = -28,55 \text{ kJ}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 500°C da 1 mol ideal gazni 5,065 kPa dan 10,13 kPa bosimgacha izotermik siqilishida A, Q, ΔH, ΔS, ΔF, ΔG larning qiymatlarini hisoblang.

2. Agar suyuq suvning solishtirma hajmi 1,044·10⁴ m³/kg, bug'ning esa 1,673 m³/kg, bug'ning hosil bo'lishida entalpiya o'zgarishi 2271,5 kJ bo'lsa, 1 mol suvning 100°C va 1,013 kPa bosimda bug'lanishida ΔS, ΔF, ΔG larning qiymatlarini hisoblang.

3. Muzning 0°C da suyuqlanish issiqligi 335 J/kg, suvning solishtirma issiqlik sig'imi 4,184 J/gK, muzning solishtirma issiqlik sig'imi 2,01 J/gK bo'lsa, 1 mol sovutilgan suvning -5°C da muzga aylanishida ΔH, ΔS, ΔG larning o'zgarishini hisoblang.

4-11. Gazni ideal deb hisoblab, P₁ bosimdan P₂ bosimga izotermik siqilishda Gibbs energiyasi o'zgarishini hisoblang.

T/r	Gaz	Gaz miqdori	Harorat, °C	Bosim, Pa·10 ⁵	
				P ₁	P ₂
4	Kislorod	0,005m ³	0	0,1013	1,013
5	Azot	7 g	27	0,506	3,04
6	Xlor	0,002m ³	25	1,013	10,13

7	Vodorod	0,01m ³	100	0,506	5,056
8	Kislorod	20 g	25	1,013	15,20
9	Fosgen	0,01m ³	20	1,013	10,13
10	Uglerod(IV)oksid	0,003m ³	25	0,1013	2,026
11	Vodorod sulfid	0,001m ³	25	1,013	2,026

Nazariy savollar

1. Gibbs–Gelmgols tenglamasi qanday termodinamik funksiyalar orasidagi bog‘lanishni ifodalaydi?
2. Erkin energiyaning haroratga bog‘liqligi qanday fizik mazmunga ega?
3. Gibbs erkin energiyasi G ning T ga nisbatan hosilasining fizik talqini nimadan iborat?
4. Gelmgols erkin energiyasi A ning harorat bo‘yicha o‘zgarishi qanday sharoitlarda qo‘llanadi?
5. Gibbs– Gelmgols tenglamasining hosil qilinishida qaysi termodinamik postulatlardan foydalaniladi?
6. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamasidan Gibbs– Gelmgols tenglamasi qanday chiqariladi?
7. Harorat o‘zgarganda reaksiyaning o‘z-o‘zidan borishi uchun Gibbs erkin energiyasi qanday shartni qanoatlantirishi kerak?
8. $\Delta(G/T) / \Delta T$ ning fizik ma‘nosi nimadan iborat?
9. Turg‘un holat (equilibrium) sharoitlarida Gibbs– Gelmgols tenglamasining qo‘llanishi qanday?
10. Gibbs– Gelmgols tenglamasi orqali reaksiyaning issiqlik effekti qanday aniqlanadi?
11. Xarakteristik funksiyalar deganda termodinamikada qaysi funksiyalar nazarda tutiladi?
12. Ichki energiya U, entalpiya H, erkin energiya A va Gibbs energiyasi G orasidagi differensial bog‘lanishlar qanday?
13. Xarakteristik funksiyalar orqali tabiiy o‘zgaruvchilar tushunchasini izohlang.
14. Maksvell tenglamalari xarakteristik funksiyalar bilan qanday bog‘langan?
15. Entalpiya H ning tabiiy o‘zgaruvchilari qaysilar va nima uchun shunday tanlangan?
16. Erkin energiya A ning minimum bo‘lish prinsipi qaysi jarayonlar uchun qo‘llanadi?

17. Gibbs energiyasi G ning minimum bo'lish prinsipi qaysi sharoitlarda bajariladi?

18. G/T funksiyasining harorat bo'yicha kamayishi qanday termodinamik xulosaga olib keladi?

19. Reaksiyon konstantaning haroratga bog'liqligini Gibbs–Gelmgols tenglamasi yordamida qanday aniqlash mumkin?

20. Izotermik–izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi qanday o'zgaradi?

21. Gelmgols erkin energiyasi A ning izoxor–izotermik jarayonlardagi roli qanday?

22. ΔH ning faqat T ga bog'liqligi haqidagi taxmin Gibbs–Helmholtz tenglamasiga qanday ta'sir qiladi?

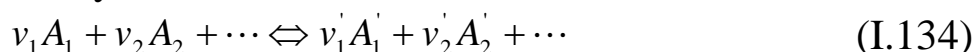
23. Gibbs–Gelmgols tenglamasi orqali bog'liq bo'lgan kattaliklarning eksperimental aniqlanish metodlarini sanang.

24. Termodinamik potentsiallarning Legendre transformatsiyalari nima va ular xarakteristik funksiyalar bilan qanday bog'liq?

25. Gibbs–Gelmgols tenglamasining kimyoviy termodinamika (reaksiya muvozanati, faza o'tishlari) dagi ahamiyatini tushuntiring.

§11. Kimyoviy muvozanat

Quyidagi reaksiya uchun



T haroratdagi Gibbs energiyasini hisoblaymiz.

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + \sum_{\text{II}} \Delta G_{\text{II}} - \sum_{\text{I}} \Delta G_{\text{I}} \quad (\text{I.135})$$

bo'ladi. Bu yerda ΔG_T^0 standart sharoitda Gibbs erkin energiyasining o'zgarishi.

Ideal gaz uchun

$$G_T = G^0(T) + nRT \ln P \quad (\text{I.136})$$

$$\Delta G_i = RT \ln \frac{P_i}{P_1} \quad (\text{I.137})$$

Standart sharoitda $P=1$ bo'lsa, yuqoridagi (I.137) tenglama

$$\Delta G_i = RT \ln P_i \quad (\text{I.138})$$

ko'rinishga ega bo'ladi. Bu ifodani T haroratdagi Gibbs energiyasini hisoblash tenglamasiga qo'yib,

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + \nu'_1 RT \ln P'_1 + \nu'_2 RT \ln P'_2 + \dots - \nu_1 RT \ln P_1 + \nu_2 RT \ln P_2 - \dots \quad (\text{I.139})$$

ixchamlashtirsak,

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \quad (\text{I.140})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi. Agar P_i qiymati shunday bo‘lsaki, natijada ΔG_T o‘zgarmasa, ya‘ni ($\Delta G_T = 0$) u holda sistemada muvozanat qaror topadi. Shunday sharoitda

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left[\frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \right]_{\text{muvozanat}} \quad (\text{I.141})$$

yoki

$$\Delta G_T = RT \ln \left[\frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \right]_{\text{muvozanat}} = \text{const} \quad (\text{I.142})$$

bo‘ladi. Bu tenglama massalar ta‘siri qonuni deyiladi. Gibbsning erkin energiyasi $T = \text{const}$ bo‘lganda o‘zgarmas kattalik. Shuning uchun logarifm va logarifm ostidagi ifoda ham o‘zgarmas bo‘lishi kerak. Shunga ko‘ra logarifm ostidagi ifodani K_P deb ifodalab, quyidagi ko‘rinishida belgilanadi:

$$K_P = \left[\frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \right]_{\text{muvozanat}} \quad (\text{I.143})$$

Demak, $K_P \neq f(P)$ bir modda parsial bosimi o‘zgarsa, barcha moddalar parsial bosimlari o‘zgaradi va $K_P = \text{const}$ qoladi. K_P - o‘lchamsiz kattalik, lekin uning son jihatdan qiymati bosimning o‘lchov birligiga bog‘liq. Shuning uchun

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P \quad (\text{I.144})$$

bo‘ladi. Bu tenglama yordamida K_P - muvozanat konstantasi va moddalarning muvozanatdagi tarkiblari hisoblanishi mumkin. Agar bu qiymat avvalgi formulaga qo‘yilsa,

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - RT \ln \left[\frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \right]_{\text{muv}} \quad (\text{I.145})$$

ko‘rinish, yoki

$$\Delta G_T = RT \left[\ln \frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - \ln K_P \right] \quad (\text{I.146})$$

ga teng bo‘ladi. Bu tenglama Vant – Goffning izoterma tenglamasi deyiladi.

$$K_p = \frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \quad (\text{I.146})$$

Agar $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$ ma'lum bo'lsa, K_r hisoblanadi. Demak,

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \quad (\text{I.146})$$

$$\Delta G_T = RT \left[\ln \frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - \ln K_p \right] \quad (\text{I.147})$$

bo'ladi va foydali ish quyidagicha hisoblanadi.

$$A_{mak} = -\Delta G = RT \left[\ln \frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - \ln K_p \right] \quad (\text{I.148})$$

Oxirgi tenglamadan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1. $\ln K_p > \ln \frac{P_1^{v_1'} \cdot P_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}$ dan qancha katta bo'lsa, reaksiyada shuncha ko'p ish bajarish mumkin.

2. Agar $P_1' = P_2' = P_1 = P_2$ bo'lsa $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$ bo'ladi.

3. $\Delta G^0 < 0$ bo'lganda $K_p > 1$ bo'ladi va reaksiya o'zidan-o'zi o'tadi.

Muvozanat konstantasini (K_r) topish uchun quyidagi tenglamalardan foydalaniladi:

bir mol ideal gaz uchun

$$\overline{G}_i = \Delta G_i + RT \ln P_i \quad (\text{I.149})$$

bir mol real gaz uchun

$$\Delta \overline{G}_i = \overline{G}_i^0 + RT \ln f \quad (\text{I.150})$$

aralashmadagi ideal gaz uchun

$$\Delta \overline{G}_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i = G_i^0 = RT \ln P_i \quad (\text{I.151})$$

aralashmadagi real gaz uchun

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

Kimyoviy reaksiya natijasida modda miqdori o'zgaradi, shuning uchun Gelmgoles (F) va Gibbs (G) energiyalari o'zgaradi. Misol sifatida Gibbs energiyasi o'zgarishini ko'ramiz.

$$dG = Vdp - SdT + \left(\frac{dG}{dn_1} \right)_{P,T,n_2,\dots,n_i} dn_1 + \left(\frac{dG}{dn_2} \right)_{P,T,n_1,\dots,n_i(n_2=const)} dn_2 + \dots + \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i \quad (\text{I.152})$$

Gibbs tenglamasi

$$\left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i = \mu \quad (\text{I.153})$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i \quad (\text{I.154})$$

$$T, P = \text{const} \quad dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.155})$$

$$\text{agar } A' = 0 \text{ bo'lsa,} \quad \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I.156})$$

bo'ladi.

§12. Haroratning muvozanat konstantasiga bog'liqligi

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi Gibbs – Gelmgols tenglamalaridan foydalanilib ifodalaniladi. $K_p = f(T)$ funksiyaning bog'liqligi ikkita boshqa bog'lanish, ya'ni $\Delta G_T^o = f(T)$ va $\Delta G_T = f(k_p)$ qonuniyatlari bilan ifodalanadi. Buning uchun kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasini harorat bo'yicha differensiyalaymiz.

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT} \quad (\text{I.157})$$

$$\Delta G_T = RT \left[\ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - \ln K_p \right] \quad (\text{I.158})$$

Bosim o'zgarish bo'lganda

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - RT \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (\text{I.159})$$

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = 0 \quad (\text{I.160})$$

$$\text{bo'ladi. Bundan} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{I.161})$$

kelib chiqadi. Bu tenglama Vant-Goffning izobara tenglamasi deyiladi. Bu tenglama o'zgarish bosimda muvozanat konstantasi o'zgarishining harorat o'zgarishiga va reaksiyaning issiqlik effektiga bog'liqligini ko'rsatadi. Shuning uchun bu tenglama kimyoviy reaksiyaning izobara tenglamasi deyiladi. Agar jarayon o'zgarish hajmda olib borilsa, reaksiyaning izoxora tenglamasi orqali ifodalanadi va bu tenglama Vant-Goffning izoxora tenglamasi deyiladi.

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (\text{I.162})$$

Oxirgi ikki tenglama muvozanat konstantasining haroratga bog‘liqligini ko‘rsatadi. Bu bog‘liqlik reaksiyaning issiqlik effekti ishorasi bilan aniqlanadi.

1. Ekzotermik reaksiyalarda $\Delta H < 0$ va $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ bo‘ladi, demak harorat ko‘tarilsa, K_p pasayadi.

2. Endotermik reaksiyada $\Delta H > 0$ va $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ bo‘ladi, demak harorat ko‘tarilganda, K_p oshadi. $K_p = f(T)$ bog‘lanish Le- Shatele prinsipining ifodasidir. Sistemaga ko‘rsatilgan tashqi ta‘sir (harorat oshganda) shu ta‘sirni pasaytiradigan (issiqlik yutiladigan) jarayonni kuchaytiradi.

Vant-Goffning izobara tenglamasini integrallasak, muvozanat konstantasining haroratga bog‘liqligining integral ko‘rinishi kelib chiqadi.

$$\int_1^2 d \ln K_p = \int_1^2 \frac{\Delta H_T}{RT^2} dT \quad (\text{I.163})$$

$$\lg \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{2.303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{4.576} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (\text{I.164})$$

Bu tenglama Vant-Goffning izobara tenglamasining integral ko‘rinishi deyiladi. Tenglama T_1 va T_2 orasidagi farq kichik bo‘lganda qo‘llaniladi. $\lg K_p = f(T)$ bog‘liqlikni uch aniqlikda hisoblash mumkin. Buning uchun $\Delta G_T = f(T)$ dan foydalaniladi.

Birinchi aniqlikda quyidagicha bo‘ladi:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o + J \cdot T \quad (\text{I.165})$$

qiymati qo‘yilganda

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p \quad (\text{I.166})$$

kelib chiqadi.

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p = \Delta H + J \cdot T \quad (\text{I.167})$$

yoki

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H}{2.303R \cdot T} - \frac{J}{2.303 \cdot R} = -\frac{\Delta H}{4.576T} - \frac{J}{4.576} \quad (\text{I.168})$$

Bu ifoda $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ to‘g‘ri chiziq holda grafik ravishda ifodalanadi.

$$\ln K_p = \frac{A}{T} + B \quad (\text{I.169})$$

Bu bog‘lanish taqribiy bo‘lib, ko‘p hollarda keng harorat oralig‘ida hisoblash natijasi to‘g‘ri chiqadi.

Ikkinchi aniqlikda hisoblash quyidagicha bo‘ladi:

$\Delta G_T^o = f(T)$ qonuniyati ($\Delta C_p = const$) qo‘llanilsa,

$$\Delta G_T^o = \Delta H_I - \Delta C_p T \ln T + J \cdot T \quad (\text{I.170})$$

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p \quad (\text{I.171})$$

umumlashtirilsa,

$$\Delta G_T^o = 2.303RT \lg K_p = \Delta H_I - \Delta C_p 2.303T \lg T + I + T \quad (\text{I.172})$$

Bundan

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_I}{4.576 \cdot T} + \frac{\Delta C_p}{1.987} \lg T - \frac{J}{4.576} \quad (\text{I.173})$$

kelib chiqadi.

Uchinchi aniqlikda hisoblashda barcha moddalarning issiqlik sig‘imlarining haroratga bog‘liqlik qatoridan foydalaniladi.

1) bevosita tenglamadan K_p ni topishda ΔG_T^o ning ifodasidan foydalaniladi:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_I - \Delta aT \ln T + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 - \frac{1}{2} \Delta c^1 T^{-1} + J \cdot T \quad (\text{I.174})$$

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p$$

2) avval ΔG_T^o ni hisoblash va keyin $\lg K_p$ va K_p ni topish kerak bo‘ladi

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_I}{4.576 \cdot T} + \frac{a}{1.986} \lg T - \frac{1}{2} \frac{\Delta b}{4.576} T + \frac{1}{6} \frac{\Delta c}{4.576} T^2 + \frac{1}{2} \frac{\Delta c^1}{4.576} - \frac{J}{4.576} \quad (\text{I.175})$$

Namunaviy masalalar yechish

Masala-1. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ reaksiya uchun 298 K haroratda Gibbsning standart energiyasidan foydalanib, o‘zgarmas bosimdagi muvozanat konstantasini toping. $\Delta H_{298, (\text{CO}_2)}^0 = 393,51 \text{ kJ}$;

$$\Delta H_{298, (\text{CO})}^0 = -110,5 \text{ kJ}; S_{(\text{CO}_2)}^0 = 213,6 \text{ J/K}, S_{(\text{O}_2)}^0 = 205,03 \text{ J/K};$$

$$S_{(\text{CO})}^0 = 197,4 \text{ J/K}.$$

Yechimi: Standart holatda $\ln K^0 = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$ va 298 K da

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

bo‘ladi. U holda hisoblashlar quyidagicha bo‘ladi:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{(\text{CO}_2)}^0 - \Delta H_{(\text{CO})}^0 = -393,51 - (-110,50) = -283,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{(\text{CO}_2)}^0 - 0,5 S_{(\text{O}_2)}^0 - S_{(\text{CO})}^0 = 213,6 - 0,5 \cdot 205,03 - 197,4 = -86,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = -283,0 - 298 (-86,3) \cdot 10^{-3} = 257,3 \text{ kJ}$$

$$\lg K^0 = \frac{\Delta G_T^0}{2,303RT} = \frac{-257,3 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 45,2 \quad K^0 = 1,59 \cdot 10^{45}$$

$$\Delta v = \Delta v_{\max} - \Delta v_{\text{dast}} = 1 - (-1 + 0,5) = 0,5 \quad \Delta v = -0,5$$

$$K_p = K^0 (P_i^0)^{\Delta v} \quad \Delta v = -0,5$$

$$K_p = K^0$$

Masala-2. Agar 500 K haroratda $K_p = 588,9$ bo'lsa, $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$ reaksiya uchun 700 K haroratdagi muvozanat konstantasi qiymatini toping. Bu harorat oralig'ida reaksiyaning issiqlik effekti $\Delta H = -99,48 \text{ kJ}$ ga teng.

Yechimi: $\Delta H_T = \text{const}$ bo'lganligi uchun

$$\lg K_p = \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} + \text{const}$$

formuladan foydalanib, muvozanat konstantasini topamiz.

$$\lg K_{p,500} = \frac{\Delta H_T^\circ}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 500} + B;$$

$$\lg K_{p,700} = \frac{\Delta H_T^\circ}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 700} + B$$

$$\lg K_{p,700} = \lg K_{p,500} - \frac{\Delta H_T^\circ}{2,303 \cdot 8,314} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{500} \right) = \lg 588,9 + \frac{99,48 \cdot 10^3}{19,145} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{500} \right) = -0,1996$$

$$\lg K_{p,700} = -0,1996$$

$$K_{p,700} = 0,632$$

Masala-3: Quyidagi jadvalda berilgan qiymatlar asosida $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ reaksiya uchun 700 K haroratdagi muvozanat konstantasini hisoblang.

Modda	$\Delta H_f^0, \text{ kJ/mol}$	$S_{298}^0, \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	$C_p^0 = f(T), \text{ J/mol}\cdot\text{K}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CO_2	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53
H_2	0	130,6	27,28	3,26	0,502
CO	-110,5	197,4	28,41	4,10	0,46
H_2O	-241,84	188,74	30,00	10,71	0,33

Yechimi: Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosaga asosan

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta_f H_{\max} - \sum \Delta_f H_{\text{dast}}^0 = 393,51 + 0 - [-110,5 + (-241,84)] = -393,51 + 352,4 = -41,17 \text{ kJ} = -41,17 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{\max} - \sum S_{\text{dast}} = 213,6 + 130,6 - 197,4 - 188,74 = 41,94 \text{ J/K}$
 $\Delta a = 44,14 + 27,28 - 28,41 - 30 = 13,01$, $\Delta b = -2,51 \cdot 10^3$, $\Delta c = -7,90 \cdot 10^5$
 298 K uchun muvozanat konstantasi hisoblanadi.

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0}{2,303 \cdot RT} = -\frac{-41,17 \cdot 10^3 - 298 \cdot 41,94}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = 5,026$$

Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi Kirxgoff qonuni asosida ifodalanib, quyidagi tenglama orqali yoziladi.

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \sum_i (v_i C_p^0)_{\max} - \sum_i (v_i C_p^0)_{\text{dast}} = \Delta C_p^0$$

Bu tenglamadan foydalanib ΔH_T^0 ni topamiz.

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + 13,01(T-298) - \frac{2,51 \cdot 10^{-3}}{2}(T^2 - 298^2) + 7,90 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -41,17 \cdot 10^3 - 13,01 \cdot 298 + \frac{2,51 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 298^2 - \frac{7,90 \cdot 10^5}{298} + 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{7,90 \cdot 10^5}{T} : \\ \Delta H_T^0 &= -47,586 \cdot 10^3 + 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{7,90 \cdot 10^5}{T} \end{aligned}$$

Olingan qiymatni Vant-Goffning izobara tenglamasiga qo'yib, 298 K dan T haroratgacha integrallanadi, ya'ni:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_p}{dT} &= \frac{\Delta H}{RT^2} \\ d \ln K_p &= \frac{\Delta H}{RT^2} dT = \frac{-47,586 \cdot 10^3 + 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3}T^2 + \frac{7,90 \cdot 10^5}{T}}{RT^2} dT \\ \ln K_{p,T} &= \ln K_{p,298} + \int_{298}^T \left(-\frac{5,723 \cdot 10^3}{T} + \frac{1,565}{T} - 0,151 \cdot 10^{-3} + \frac{0,950 \cdot 10^5}{T^3} \right) dT = \\ &= 11,572 + 5,723 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + 1,565 \ln T - 1,565 \ln 298 - 0,151 \cdot 10^{-3}(T - 298) - \\ &- \frac{0,950 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 11,572 - 19,205 - 8,916 + 0,045 + 0,535 + \frac{5,723}{T} + \\ &+ 1,565 \ln T - 0,151 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,475 \cdot 10^5}{T^2} \end{aligned}$$

Bundan $\lg K_p = f(T)$ funksiyasi kelib chiqadi

$$\ln K_{p,T} = -15,965 + \frac{5,723 \cdot 10^3}{T} + 1,565 \ln T - 0,151 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,47 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$\text{yoki } \ln K_{p,T} = -\frac{0,206 \cdot 10^5}{T^2} + \frac{2,485 \cdot 10^3}{T} - 6,935 + 1,565 \lg T - 0,066 \cdot 10^{-3}T$$

Bu tenglamadan foydalanib, K_p ning 700 K uchun qiymati hisoblanadi:

$$\begin{aligned} \lg K_{p,700} &= -\frac{0,206 \cdot 10^5}{700^2} + \frac{2,485 \cdot 10^3}{700} - 6,935 + 1,565 \lg 700 - 0,066 \cdot 10^{-3} \cdot 700 = \\ &= -0,042 + 3,550 - 6,935 + 4,453 - 0,046 = 0,980 \\ \lg K_{p,700} &= 0,980 \\ K_{p,700} &= 9,55 \end{aligned}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 298 K haroratda $4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$ reaksiya uchun muvozanat konstantasini hisoblang. Kislorod gazini ideal deb hisoblab, kerakli ma'lumotlarni ilovadan oling.

2. $2SO_2 + O_2 = 2SO_3 - 188,5 \text{ kJ}$ reaksiya uchun 900 K haroratda $K_p = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ bo'lsa, shu reaksiyaning 1000 K haroratdagi muvozanat konstantasini hisoblang.

3. 677°C da $CrCl_2 + H_2 = Cr + 2HCl$ reaksiya uchun $K_p = 6,702 \text{ Pa}^{-1}$ va 772°C da $K_p = 56,07 \text{ Pa}^{-1}$ ga teng. Ushbu reaksiya uchun 806°C dagi muvozanat konstantasini toping.

4. $C + 2H_2 = CH_4$ reaksiya uchun 700°C haroratda $K_p = 0,1924 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ va 750°C haroratda esa $K_p = 0,1159 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ ga teng bo'lsa, berilgan haroratlar oralig'ini uchun reaksiyaning o'rtacha issiqlik effektini toping.

5. 1000 K haroratda $2CO_2 = 2CO + O_2$ reaksiya uchun $K_p = 4,033 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}$ ga teng. Agar o'zgarish bosimda reaksiyaning o'rtacha issiqlik effekti $Q = 561,3 \text{ kJ/mol}$ bo'lsa, bu reaksiyaning 2000 K haroratdagi muvozanat konstantasini toping.

6. $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ reaksiya uchun muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi $\lg K_p = 6366/T - 2,961 \lg T + 7,67 \cdot 10^{-4} T + 5,2$ tenglama orqali ifodalansa, 1000 K haroratdagi muvozanat konstantasini va entalpiya o'zgarishini hisoblang.

7. $SnO_2 + 2H_2 = Sn + 2H_2O$ reaksiya uchun muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi $\lg K_p = -2968/T - 1,655 \lg T - 9,06 \cdot 10^{-5} T + 8,416$ tenglama orqali ifodalansa, 1073 K harorat uchun muvozanat konstantasi va entalpiya o'zgarish qiymatini aniqlang.

8. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ reaksiya uchun 1080 K haroratda muvozanat konstantasi birga teng. Muvozanat holatida CO_2 va H_2 larning miqdori 20% dan (molda) bo'lishi uchun dastlabki aralashmada CO va H_2O lar necha foizdan bo'lishi kerak?

9. 823 K harorat va 1 atm bosimda 1 mol CO va 1 mol Cl_2 dan muvozanat holatida 0,2 mol $COCl_2$ hosil bo'ladi. $CO + Cl_2 = COCl_2$ reaksiya uchun K_p va K_C ni qiymatini toping.

10. 550°C haroratda va 1atm bosimda fosgenning uglerod(II) oksidi va xlorga dissosiyalanish darajasi 80% ga teng. K_p va K_C ni qiymatlarini toping.

Nazariy savollar

1. Kimyoviy muvozanatning termodinamik talqini nimadan iborat va uning asosiy belgisi qanday?
2. Gibbs erkin energiyasining minimum bo'lish prinsipi muvozanat sharoitini qanday izohlaydi?
3. Reaksiyaning muvozanat konstantasi K ning fizik mazmuni nimadan iborat?
4. Aktivlik tushunchasi muvozanat konstantasi ta'rifiga qanday kiritiladi?
5. Van't Goff tenglamasi qanday sharoitlarda qo'llanadi va uning chiqarilishi nimalarga asoslanadi?
6. Endotermik reaksiyalarda harorat ko'tarilganda muvozanat konstantasi qanday o'zgaradi?
7. Ekzotermik reaksiyaning $K(T)$ funksiyasining haroratga bog'liqligi qanday izohlanadi?
8. Muvozanat konstantasining logaritmik ko'rinishi ($\ln K$) orqali ΔH° ni qanday aniqlash mumkin?
9. Le-Shatel'e prinsipi harorat o'zgarishi uchun qanday qo'llanadi va u termodinamik nuqtai nazardan qanday asoslanadi?
10. Van't Goff izobarik tenglamasining chegaralari va cheklanishlarini tushuntiring.
11. Muvozanat konstantasi va reaksiyon yo'nalish orasidagi bog'lanishni izohlang.
12. ΔG° va K o'rtasidagi bog'lanish qanday hosil qilinadi va uning amaliy ahamiyati nimada?
13. Haroratning oshishi bilan ΔG° ning qiymati qanday o'zgarishi mumkin va bu K ga qanday ta'sir qiladi?
14. Muvozanat konstantasi K ning bosimdan farqli ravishda haroratga kuchli bog'lanish sabablarini tushuntiring.
15. Reaksiyon issiqligi (entalpiya o'zgarishi) K ning haroratga bog'liqligidir degan fikrning fizik asosini tushuntiring.
16. Izotermik sharoitda muvozanatga ta'sir etuvchi omillarni sanang va ular qanday izohlanadi?
17. Murakkab (ko'p bosqichli) reaksiyalar uchun umumiy muvozanat konstantasi qanday ifodalanadi?

18. Faollik koeffitsientlari (γ) muvozanat konstantasiga qanday tuzatish kiritadi?

19. Fazalararo muvozanatlarda haroratning K ga ta'sirini izohlang (masalan, bug'lanish muvozanati).

20. Ionik kuchga ega eritmalarda muvozanat konstantasi tushunchasi qanday o'zgaradi?

21. Muvozanatga yetish tezligi va muvozanat konstantasi tushunchalari o'rtasidagi farqni izohlang.

22. Van't Goff grafikidan ($\ln K - 1/T$) entalpiya va entropiyaga qanday xulosalar chiqarish mumkin?

23. Haroratning o'zgarishi muvozanatning fazoviy ko'rinishiga (reaksiya koordinatasi bo'yicha) qanday ta'sir ko'rsatadi?

24. Termodinamik potentsiallarning haroratga bog'liqligi orqali K ning kelib chiqishini tushuntiring.

25. Kimyoviy muvozanatning haroratga bog'liqligi kimyoviy texnologiyada, ayniqsa optimal sharoit tanlashda qanday qo'llanadi?

§13. Fazaviy muvozanat. Klapeyron-Klauzius tenglamasi

Geterogen sistemalarda muvozanatni fazalar qoidasi ifodalab beradi. Bu qoidani tushunish uchun faza, komponent, erkinlik darajasi kabi tushunchalarga to'xtalish kerak bo'ladi.

Sistemaning bir xil fizikaviy, kimyoviy xossalriga va tarkibiga ega bo'lgan hamda boshqa qismlardan ajralib turadigan qismlarning yig'indisiga faza deyiladi.

Agar sistemani bir necha modda tashkil qilgan bo'lsa, sistemadan ajralib olinadigan va o'zi mavjud bo'ladigan har bir modda sistemaning tarkibiy qismi deyiladi.

Har bir fazaning tarkibini aniqlash uchun yetarli bo'lgan tarkibiy qismlar soni- komponent deyiladi.

Geteron sistemaning muvozanat sharoiti intensiv omillarning tengligidan iborat. Masalan, (T, P, μ) .

Muvozanatdagi geteron sistemalarda bosim, harorat kabi intensiv faktorlar va har bir komponentning kimyoviy parametrlari har bir fazada teng bo'lishi kerak. Eng umumiy holda K -komponent, Φ - fazadan iborat sistemani qarab chiqamiz. Bog'liq bo'lmagan parametrlar soni 2 ta bo'lib, geterogen muvozanat shartidan quyidagini yozamiz:

$$\left. \begin{aligned} T' = T'' = T''' = T^{IV} = \dots = T^\phi \\ P' = P'' = P''' = P^{IV} = \dots = P^\phi \end{aligned} \right\} 2\text{ta}$$

$$\left. \begin{aligned} \mu'_1 = \mu''_1 = \mu'''_1 = \mu^{IV}_1 = \dots = \mu^\phi_1 \\ \mu'_2 = \mu''_2 = \mu'''_2 = \mu^{IV}_2 = \dots = \mu^\phi_2 \\ \dots \\ \mu'_\kappa = \mu''_\kappa = \mu'''_\kappa = \mu^{IV}_\kappa = \dots = \mu^\phi_\kappa \end{aligned} \right\} K$$

bu tenglikdan $K+2 - \Phi = F$ ifoda kelib chiqadi.

Bu yerda K - komponentlar soni, Φ - fazalar soni, F - erkinlik darajasi bo'lib, bog'liq bo'lmagan o'zgaruvchilar sonini bildiradi.

Fazalar qoidasining ta'rifi: tashqi omillardan faqat bosim va harorat ta'sir etadigan termodinamik sistemaning erkinlik darajasi komponentlar soni plus 2 (ikki) minus fazalar soniga teng.

$$F = K+2 - \Phi \quad (\text{I.176})$$

Geterogen sistemalardagi muvozanatning termodinamik talqini Klapeyron - Klauzius tenglamasi orqali ifodalanadi. O'zgarmas bosim va haroratda bir mol komponentni geterogen sistemada komponentning α fazadan β fazaga o'tishini ko'ramiz. Bu jarayonda Gibbs energiyasining o'zgarishi berilgan komponentning turli fazalardagi kimyoviy potentsiallari orqali yoziladi.

Muvozanat holatida $\Delta G = 0$ bo'ladi, shuning uchun K_f -fazaviy muvozanat konstantasi quyidagicha bo'ladi:

$$\left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{I.177})$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (\text{I.178})$$

Bu yerda: ΔH -fazaviy o'tish molyar issiqligi, ΔV - komponentning bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishida molyar hajm o'zgarishi. Yuqoridagi ikkala tenglamani keltirib chiqarish uchun

$$\Delta G = RT(\ln K_\phi - \ln K_\phi^1) \quad (\text{I.179})$$

tenglamani harorat yoki bosim orqali differensiallaymiz.

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (\text{I.180})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V \quad (\text{I.181})$$

$$-\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = RT \left(\frac{\partial \ln K_{\Phi}}{\partial T} \right)_P + \ln K_{\Phi} - \ln K_{\Phi} = RT \left(\frac{\partial \ln K_{\Phi}}{\partial T} \right)_P - \Delta V \quad (\text{I.182})$$

$$-\Delta V = RT \left(\frac{\partial \ln K_{\Phi}}{V_p} \right)_T \quad (\text{I.183})$$

Bundan yuqoridagi tenglamadan foydalanib,

$$d \ln K_{\Phi} = \left(\frac{\partial \ln K_{\Phi}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln K_{\Phi}}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{I.184})$$

$$d \ln K_{\Phi} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (\text{I.185})$$

kelib chiqadi.

Bir komponentli sistemalarda, turli fazalardagi muvozanati uchun $K_f = const$ bo'ladi, yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa,

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dt - \frac{\Delta V}{RT} dp = 0 \quad (\text{I.186})$$

bo'ladi. Bundan

$$\frac{\Delta P}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (\text{I.187})$$

kelib chiqadi. Oxirgi tenglama Klapeyron-Klauzius tenglamasi bo'lib, fazaviy o'tish molyar issiqligining bosimga, haroratga va hajmning molyar o'zgarishiga bog'liqligini ko'rsatadi.

Suyuqlanish issiqligi va absolyut harorat faqat musbat bo'lganligi uchun $\frac{dT}{dP}$ qiymati ΔV ga mos keladi. Shuning uchun deyarli barcha moddalarda qotish jarayonida hajm oshadi, faqat suvda, vismutda teskaricha, ularda $\Delta V < 0$.

Suyuqliklar va kristallarning bug' bilan munosabati uchun Klapeyron-Klauzius tenglamasi

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{bug'}}{RT^2} \quad (\text{I.188})$$

va

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{hay}}{RT^2} \quad (\text{I.189})$$

bo'ladi. P- bug'ning to'yingan bug' bosimi.

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} \frac{RT}{P} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} \quad (\text{I.190})$$

Agar bug'lanish va haydash issiqliklari haroratga kam bog'liq bo'lsa, u holda ular o'zgarmas deb olinadi va

$$\left. \begin{aligned} \ln P &= -\frac{\Delta H_{bug'}}{RT} + const \\ \ln P &= -\frac{\Delta H_{hay}}{RT} + const \end{aligned} \right\} \quad (I.191)$$

bo'ladi. Umumiy holda integrallashda issiqliklarning haroratga bog'liqligi Kirxgoff formulasi asosida hisoblanadi.

$$\ln P = \int_0^T \frac{\Delta H_{bug'}^0 + \int_0^T \Delta C_p dT}{RT^2} dT + const \quad (I.192)$$

yoki

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{0,bug'}}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Delta C_p dT}{T^2} + i \quad (I.193)$$

bo'ladi. Bu yerda $\Delta C_p = C_{p,bug'} - C_{p,suyuq}$

Agar hisoblashda to'la aniqlikdagi shart bo'lmasa, unda

$$\Delta H = T \cdot V_{bug'} \cdot \frac{dp}{dT} \quad (I.194)$$

$$\frac{dP_{to'yin}}{dT} = \frac{\Delta H}{T_{bug'}} \quad V = \frac{RT}{P} \quad (I.195)$$

$$\Delta H = T_{bug'} \cdot \frac{RT}{P} \cdot \frac{dp}{dT} \quad (I.196)$$

$$T_{bug'} = \frac{RT}{P} d \ln P \quad (I.197)$$

formulaga $T_{bug'}$ qiymati qo'yiladi.

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln P}{dT} \quad (I.198)$$

Klapeyron-Klauzius tenglamasini integrallasak:

$$\int \frac{d \ln P}{dT} = \int \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \int d \ln P = \int \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (I.199)$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (I.200)$$

Agar $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ funksiya bo'lsa,

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \quad (I.201)$$

$$tg \beta = \frac{0a}{0b} = A = \frac{\Delta H_{\delta yz}}{R} \quad \Delta H = R tg \beta \quad (I.202)$$

Bu ifodadan ma'lum chegarada aniq integral olinsa,

$$\int_1^2 d \ln P = \int_1^2 \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (\text{I.203})$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (\text{I.204})$$

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{P_2}{P_1} (T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \quad (\text{I.205})$$

bo'ladi.

Mustaqil masalalar yechish

1. Qattiq fenol uchun dT/dP nisbat $4.21 \cdot 10^{-8} \text{ kPa}^{-1}$ ga teng. Qattiq holatdagi fenolning zichligi $1072 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, suyuq holatdagisi esa $1056 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $5,065 \cdot 10^7$ bosimda fenolning suyuqlanish harorati va suyuqlanish issiqligini hisoblang

2. Simobning uchlamchi $T_{\text{uchl.}} = 234,29 \text{ K}$ nuqtasida suyuqlanish issiqligi, suyuq va qattiq holatlaridagi zichliklariga mos ravishda $11,8 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$, $13690 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $14193 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ga teng. Qattiq holatdagi simobning suyuqlanish harorati $235,29 \text{ K}$ teng bo'lgandagi bosimini hisoblang.

3. Dietil efirning qaynash haroratida ($34,5^{\circ}\text{C}$) bug'lanish issiqligi $83.9 \text{ kal} \cdot \text{g}^{-1}$ ga teng. Hisoblang: a) bug' bosimining harorat bo'yicha o'zgarishini (dP/dT); b) 750 mm.Hg ustuni bosimida qaynash nuqtasini; 36°C haroratdagi bug'bosimini.

4. 70°C haroratga CCl_4 ning bug' bosimi $622,3 \text{ mm Hg}$ ust ga, 80°C haroratda esa -843 mm Hg ustuniga teng. Hisoblang: a) bug'lanishning molyar entalpiyasini, b) normal qaynash nuqtasini; c) qaynash haroratida qaynash nuqtasini 1 mm ga o'zgarishini.

Nazariy savollar

1. Fazaviy muvozanat tushunchasining termodinamik asoslari nimadan iborat?

2. Fazalar qaysi shart bajarilganda bir-biri bilan muvozanatda bo'ladi (Gibbs sharti)?

3. Fazalar qoidasining fizik ma'nosini izohlang va uning faza diagrammalaridagi ahamiyatini tushuntiring.
4. Kimyoviy potensial μ ning fazalar muvozanatidagi roli qanday?
5. Bir komponentli sistemalar uchun P–T faza diagrammasi qanday quriladi va uning asosiy elementlari nimalardan iborat?
6. Uch fazali nuqtaning termodinamik talqini qanday?
7. Kritik nuqtaning fizik ma'nosi va uning yaqinidagi xatti-harakat qanday izohlanadi?
8. Klapeyron tenglamasini chiqarish bosqichlarini izohlang va qaysi termodinamik tenglamaga asoslanadi?
9. Klapeyron tenglamasidagi ΔV kattaligining faza o'tish turi bo'yicha qiymati qanday farq qiladi?
10. Klauzius tomonidan birinchi marta taklif qilingan soddalashtirilgan Klapeyron–Klauzius tenglamasi qaysi taxminlarga asoslanadi?
11. Qaynash chizig'ining qiyaligi Klapeyron–Klauzius tenglamasi orqali qanday aniqlanadi?
12. Sublimatsiya jarayonida ΔH va ΔV ning qiymatlari qanday bo'lib, ular faza chizig'ining qiyaligiga qanday ta'sir qiladi?
13. Suvning faza diagrammasida erish chizig'ining manfiy qiyaligi qaysi termodinamik sabablarga asoslanadi?
14. Klauzius–Klapeyron tenglamasidan foydalanib bug' bosimining haroratga bog'liqligi qanday ifodalanadi?
15. $\ln P - 1/T$ grafikining fizik ma'nosi nima va undan qanday termodinamik ma'lumotlar olish mumkin?
16. Faza o'tish issiqligi (ΔH) ning haroratga bog'liqligi qanday aniqlanadi?
17. Ikki komponentli sistemalardagi fazaviy muvozanat bir komponentli sistemalardan qanday farq qiladi?
18. Faza o'tish jarayonida entropiya o'zgarishi va entalpiya o'zgarishi o'rtasidagi bog'lanish qanday?
19. Ideal bug' taxmini qachon qo'llanadi va Klauzius–Klapeyron tenglamasi natijalariga qanday ta'sir ko'rsatadi?
20. Reallikdan chetlanishlar (real gaz holati) Klapeyron–Klauzius tenglamasiga qanday tuzatishlar kiritadi?
21. Faza muvozanatining metastabil holatlari (supersaturation, supercooling) qanday termodinamik izohga ega?
22. Fazaviy muvozanat chiziqlarining matematik silliqli va singular nuqtalar haqidagi tushunchani izohlang.

23. Faza o‘tishining birinchi va ikkinchi tur o‘zgarishlari uchun Klapeyron–Kauzius tenglamasi qanday qo‘llanadi?

24. Termodinamik potentsiallarning minimum prinsipi fazaviy muvozanatni qanday belgilaydi?

25. Klauzius–Klapeyron tenglamasining kimyoviy texnologiya va moddalarni ajratish jarayonlaridagi amaliy ahamiyatini izohlang.

§14. Parsial molyar kattaliklar

Eritmalar turli tarkibdagi bir jinsli sistemalar. Butun hajmda bir xil tarkib va fizik hamda kimyoviy xossalarga ega. Termodinamik nuqtayi nazardan barcha komponentlar bir xil bo‘ladi. Termodinamikada eritmalar xossalarini aralashtirish funksiyalari usuli orqali ifodalash katta ahamiyatga ega.

Termodinamika bo‘limidan ma’lumki, ekstensiv parametrlar – sistema umumiy massasiga to‘g‘ri proporsional ($U, H, F, G, S, V, C_p, C_v$) dir. Intensiv parametrlar esa massaga bog‘liq emas (T, P). Shuning uchun bir komponentli sistemalarda ekstensiv parametrlarni intensiv parametrlar orqali ifodalash mumkin. Agar sistema bosimi yoki harorati o‘zgarmas ($P, T = const$) bo‘lsa, u holda $V = n\underline{V}$ bo‘ladi. Bu erda: \underline{V} -molyar hajm, V - parsial hajm. Ideal eritmalar uchun bu kattalik:

$$V = n_A \underline{V}_A + n_B \underline{V}_B \quad (\text{I.206})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi. Real eritmalarda ($E_{AB} > E_{AA}$) bo‘lganligi sababli umumiy hajm hajmlar yig‘indisidan kam yoki ko‘p bo‘ladi. Shuning uchun tenglamaga molyar kattaliklar o‘rniga parsial molyar kattaliklar qo‘yilsa, yuqoridagi tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (\text{I.207})$$

bu yerda A va B komponentlarning parsial molyar hajmlari quyidagicha:

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} ; \quad \bar{V}_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{P, T, n_A} ; \quad (\text{I.208})$$

bu tenglamalarning ma’nosi – sistemaga dn_i mol komponent qo‘shilganda umumiy hajm o‘zgarishini bildiradi. Binar eritmalar uchun qo‘llanadigan tenglamalardan foydalanib parsial molyar kattaliklarni umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:

$$d\underline{Z} = \bar{Z}_1 dN_1 + \bar{Z}_2 dN_2 = (\bar{Z}_2 - \bar{Z}_1) dN_2 \quad (\text{I.209})$$

yoki

$$\frac{dZ}{dN_2} = \bar{Z}_2 - \bar{Z}_1 \quad (\text{I.210})$$

bundan

$$\underline{Z} = \bar{Z}_1 N_1 + \bar{Z}_2 N_2 \quad (\text{I.211})$$

$$\bar{Z}_1 = \frac{\underline{Z} - \bar{Z}_2 N_2}{N_1}; \quad (\text{I.212})$$

$$\frac{dZ}{dN_2} = \bar{Z}_2 - \frac{\underline{Z} - \bar{Z}_2 N_2}{N_1}; \quad (\text{I.213})$$

$$\bar{Z}_2 = \frac{dZ}{dN_2} + \frac{\underline{Z} - \bar{Z}_2 N_2}{N_1}; \quad (\text{I.214})$$

$$\bar{Z}_2 = \underline{Z} + (1 - N_2) \frac{dZ}{dN_2} \quad (\text{I.215})$$

xuddi shunday

$$\bar{Z}_1 = \underline{Z} - N_2 \frac{dZ}{dN_2}; \quad (\text{I.216})$$

kelib chiqadi.

Demak, parsial molyar kattaliklar eritma tarkibi o'zgarganda va bosim hamda harorat ($P, T = const$) bo'lganda uzluksiz ravishda o'zgarib boradi. Parsial molyar kattalik bir komponent uchun oshsa, ikkinchi komponent uchun kamayadi (qarama-qarshi tomonga o'zgaradi). Ideal eritmalarda $\underline{Z} = f(N)$ chiziqli qonuniyat bo'yicha o'zgaradi va parsial molyar kattaliklar eritma tarkibiga bog'liq emas.

Agar molyar hajmlar faqat musbat bo'lsa, parsial molyar hajmlar musbat, nol, hatto manfiy bo'lishi mumkin. Parsial molyar kattaliklar yordamida eritmalar termodinamik xossalari o'zgarishining umumiy qonuniyatlarini aniqlash mumkin. Agar Z funksiya eritmaning biror ekstensiv xossasi bo'lsa, (masalan V, U, H, F, G) u holda o'zgarmas bosim va haroratda Z funksiyaning o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

$$dZ = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{I.217})$$

Bu funksiya parsial molyar kattalik yoki bir mol i komponentning termodinamik xossasining o'zgarishidir.

Parsial molyar kattaliklar eritma tarkibiga bog'liq bo'lib, miqdoriga bog'liq emas. Eyler teoremasiga binoan, $P, T = const$ va tarkib o'zgarmas bo'lsa, parsial molyar kattaliklar

$$Z = \sum_i \bar{Z}_{in_i} \quad (\text{I.218})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi. Z funksiya eritma tarkibiga bog‘liq bo‘ladi. Agar bu ifoda $P, T = \text{const}$ bo‘lganda differensiallansa,

$$dZ = \sum \bar{Z}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{Z}_i \quad (\text{I.219})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi va dZ ning qiymati tenglamaga qo‘yilsa,

$$dn_i = \sum_i \bar{Z}_i dn_i \quad (\text{I.220})$$

$$\sum_i \bar{Z}_i dn_i = \sum_i \bar{Z}_i dn_i + \sum n_i d\bar{Z}_i \quad (\text{I.221})$$

yoki

$$\sum n_i d\bar{Z}_i = 0 \quad (\text{I.222})$$

ifoda hosil bo‘ladi. Bu tenglama bosim va harorat o‘zgarish bo‘lgandagi Gibbs – Dyugemning umumiy ko‘rinishdagi tenglamasi bo‘lib, parsial molyar kattaliklarning tarkibga bog‘liqligini ko‘rsatadi.

Parsial molyar kattaliklarni aniqlashning analitik va grafik usullari bor. Analitik usulini binar eritmalar uchun Gibbs – Dyugem tenglamasi orqali quyidagicha yoziladi:

$$n_1 dZ_1 + n_2 dZ_2 = 0 \quad (\text{I.223})$$

bunday eritma tarkibining izobar – izoterm ($P, T = \text{const}$) o‘zgarishi ikkala parsial molyar kattalikni o‘zgartiradi, lekin bu o‘zgarish qarama–qarshi tomonga bo‘ladi.

Gibbs–Dyugem tenglamalaridan eng muhimi: kimyoviy potensial uchun yoziladi va u quyidagicha ko‘rinishga ega:

$$\sum_1 n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.224})$$

Binar eritmalar uchun

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{I.225})$$

Agar eritma va bug‘ orasidagi muvozanat qaralsa,

$$\mu_{i,er} = \mu_{i,bug} = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (\text{I.226})$$

bu tenglamani differensiallab, yuqoridagi tenglamaga qo‘yilsa,

$$N_1 d\ln f_1 = -N_2 d\ln f_2 \quad (\text{I.227})$$

$$d\ln f_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\ln f_2 \quad (\text{I.228})$$

ko‘rinishlarga ega bo‘ladi. Bug‘ni ideal gazlar aralashmasi deb qaralsa,

$$d \ln P_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln P_2 \quad (\text{I.229})$$

bo‘ladi. Bu tenglama Dyugem–Margules tenglamasi deyiladi. Bu tenglama bug‘dagi komponentlarning parsial bosimining o‘zgarishini va eritma tarkibi orasidagi bog‘lanishni ifodalaydi. Bundan foydalanib bir

komponentning parsial bosimini o‘lchab, ikkinchi komponentning bug‘ bosimini hisoblab topish mumkin. Eritmalar uchun

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (\text{I.230})$$

$$N_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1} \right)_{P,T} = N_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2} \right)_{P,T} \quad (\text{I.231})$$

bo‘ladi.

Binar suyuq eritmalar uchun o‘zgarmas haroratda Gibbs-Dyugem tenglamasi quyidagicha bo‘ladi:

$$x_1 d\mu_1(s) + x_2 d\mu_2(s) = 0 \quad (\text{I.232})$$

Bu tenglama bug‘ faza uchun yozilsa,

$$x_1 d\mu_1(\text{bug}‘) + x_2 d\mu_2(\text{bug}‘) = 0 \quad (\text{I.233})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi, chunki muvozanat holatida komponentlarning bug‘ va suyuq fazalardagi kimyoviy potentsiallari bir xil bo‘ladi. Shundan foydalanib,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (\text{I.234})$$

tenglama yordamida quyidagi ifodani yozish mumkin:

$$x_1 d\mu_1(\text{bug}‘) + x_2 d\mu_2(\text{bug}‘) = x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0 \quad (\text{I.235})$$

yoki

$$dp_1 = - \frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2 \quad (\text{I.236})$$

Oxirgi tenglama suyuqlik va bug‘ orasidagi muvozanatni ifodalab, ideal gaz aralashmasi deb ham qabul qilish mumkin. Bug‘ ning tarkibini Dalton qonunidan foydalanib ham aniqlash mumkin.

$$p_2 = y_2 p_2^0, \quad p_1 = (1 - y_2) \cdot p_2 \quad (\text{I.237})$$

bundan

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1-y_2}{y_2} \quad (\text{I.238})$$

kelib chiqadi.

$$dp_1 = - \frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} dp_2 \quad (\text{I.239})$$

bu tenglama $T = \text{const}$ bo‘lgan holat uchun taalluqli bo‘ladi. Bu yerda, x_2 - suyuqlikdagi ikkinchi komponentning molyar qismi, y_2 - bug‘dagi ikkinchi komponentning molyar qismi. O‘zgarmas haroratda ekstremum nuqtalarda tarkiblar quyidagicha:

$$dp_2 = dp_1 + dp_2 = 0 \quad (\text{I.240})$$

yoki

$$dp_1 = -dp_2 \quad (\text{I.241})$$

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{y_2}{1-y_2} \quad (\text{I.242})$$

yoki

$$x_2 = y_2 \quad (\text{I.243})$$

bo'ladi. Bu tenglamalardan ko'rinadiki, suyuqlik va bug'dagi tarkiblarning umumiy bosimlari bir xil bo'ladi.

$$dp = dp_1 + dp_2 = \left(1 - \frac{x_2}{1-y_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2}\right) dp_2 \quad (\text{I.244})$$

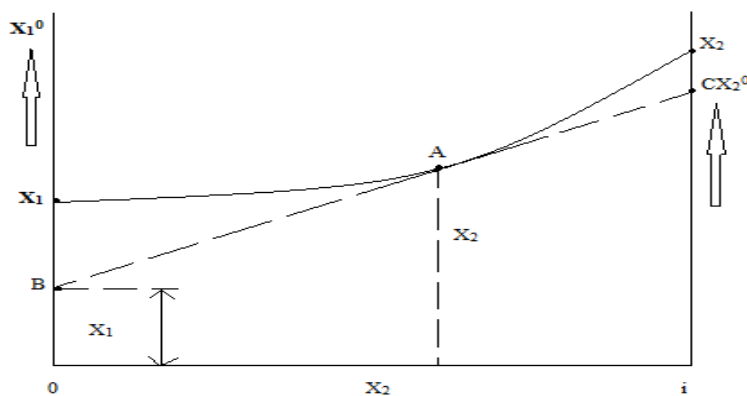
$$\frac{dp_2}{dx_2} = \frac{(1-x_2) \cdot y_2 - x_2(1-y_2)}{(1-x_2) \cdot y_2} \cdot \frac{dp_2}{dx_2} = \frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \frac{dp_2}{dx_2} \quad (\text{I.245})$$

Oxirgi tenglamadagi 3 ta ko'paytuvchi hamma vaqt musbat bo'ladi va ular quyidagilar:

$$y_2 \geq 0; \quad (1-x_2) \geq 0; \quad \frac{dp_2}{dx_2} \geq 0. \quad (\text{I.246})$$

Bu tenglamadan ko'rinadiki, $\frac{dp_2}{dx_2}$ va $(y_2 - x_2)$ kattaliklar bir xil ishoralarni qabul qiladi. Shundan kelib chiqadiki, agarda $\frac{dp_2}{dx_2} > 0$ bo'lsa, bug' ikkinchi komponent bilan to'yingan bo'ladi, uning mohiyati esa quyidagicha bo'ladi: agar suyuq fazaga ikkinchi komponent qo'shilganda, umumiy bosim ko'tarilsa, bu ikkinchi komponent bilan to'yingan bo'ladi va aksincha, $\frac{dp_2}{dx_2} < 0$ bo'lsa, $y_2 < x_2$ bo'ladi, bug'da ikkinchi komponent miqdori kam bo'ladi.

Parsial molyar kattaliklarni grafik usulda aniqlashni quyidagi 4-rasmda ifodalash mumkin.



4-rasm. Parsial molyar kattaliklarni grafik usulda aniqlash.

Ordinata o'qiga x , absissa o'qiga N_2 qiymati qo'yiladi. So'ng berilgan ma'lum konsentratsiyada, masalan, A – nuqtada $x - N_2$ egri chizig'iga nisbatan urinma o'tkazilib, ordinata o'qini parsial molyar o'qi bilan kesishguncha davom ettiriladi. $N_1=0$ va $N_2=0$ da ordinata o'qlarining kesishgan nuqta B, C lar \bar{X}_1, \bar{X}_2 – larning parsial qiymatini beradi. Parsial molyar qiymatini son jihatdan bilgandan so'ng,

eritmalarining turli xossalari hisoblab aniqlash mumkin. \bar{X}_1, \bar{X}_2 – lar toza birinchi va ikkinchi moddalarning xossalari.

Gibbs-Dyugem tenglamasi eritmalar termodinamikasida muhim rol o‘ynaydi. Chunki parsial molyar Gibbs energiyasi komponentning kimyoviy potensialiga teng va u quyidagicha yoziladi:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} = \bar{G}_i \quad (\text{I.247})$$

Suyuq eritmalar uchun esa parsial molyar Gibbs energiyasi

$$G = \sum \mu_i n_i = \sum \bar{G}_i n_i \quad (\text{I.248})$$

ko‘rinishda yoki to‘liq differensial shaklda

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{I.249})$$

yoziyadi. Oxirgi tenglama bosim, harorat va komponentlarning kimyoviy potensiallarini bir-biri bilan bog‘laydi. O‘zgarmas bosim va haroratda ($T, P = \text{const}$) muvozanat holatida

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I.250})$$

bo‘ladi. Bu tenglama parsial molyar kattaliklarning asosiy tenglamasi deyiladi.

Nazariy savollar

1. Parsial molyar kattaliklar tushunchasining termodinamik asoslari nimadan iborat?
2. Parsial molyar hajmning (\bar{V}_i) fizik mazmuni qanday tushuntiriladi?
3. Parsial molyar kattaliklar umumiy molyar kattaliklardan qanday farq qiladi?
4. Gibbs–Dugem tenglamasining matematik va fizik mazmunini izohlang.
5. Parsial molyar kattaliklar ko‘p komponentli sistemalarda qanday rol o‘ynaydi?
6. Parsial molyar energiya, entalpiya va entropiya qanday aniqlanadi?
7. Kimyoviy potensial μ_i ning parsial molyar kattaliklar sifatida talqin qilinishi qanday asosga ega?
8. Parsial molyar kattaliklarning konsentratsiyaga bog‘liqligini izohlab bering.
9. Reallikdan chetlanish (ideal bo‘lmagan eritmalar) parsial molyar kattaliklarga qanday ta‘sir qiladi?

10. Faollik va faollik koeffitsienti parsial molyar Gibbs energiyasi bilan qanday bog‘langan?
11. Parsial molyar hajmi eksperimental ravishda aniqlashning asosiy usullari qaysilar?
12. Eritmalarni suyultirishda parsial molyar kattaliklarning o‘zgarishi qanday izohlanadi?
13. Reaksiya jarayonida parsial molyar kattaliklar qanday qo‘llanadi?
14. Parsial molyar kattaliklar faza muvozanatidagi kimyoviy potensial bilan qanday bog‘liq?
15. Parsial molyar issiqlik sig‘imi qanday aniqlanadi va uning fizik talqini nimadan iborat?
16. Parsial molyar kattaliklarning differensial xususiyati nimani anglatadi?
17. Murakkab eritmalarda komponentlararo ta’sir parsial molyar kattaliklarga qanday ta’sir qiladi?
18. Gibbs–Dugem integrali nimani ifodalaydi va u qanday qo‘llanadi?
19. Parsial molyar kattaliklar yordamida aralashma xossalarning chiziqli yoki nochiziqli o‘zgarishini qanday baholash mumkin?
20. Parsial molyar kattaliklar eritmalar kollegativ xossaloriga qanday bog‘liq?
21. Parsial molyar kattaliklarning kimyoviy termodinamikadan kimyoviy texnologiyaga o‘tishdagi amaliy ahamiyatini izohlang.
22. Kimyoviy potensialning bosim va haroratga bog‘liqligi parsial molyar kattaliklarga qanday ta’sir ko‘rsatadi?
23. Parsial molyar kattaliklarning grafik talqinini (interseksiya metodi, tangent metodi) tushuntiring.
24. Ikki komponentli eritmalar uchun parsial molyar hajmlar farqi qanday talqin qilinadi?
25. Parsial molyar kattaliklar yordamida ideal va ideal bo‘lmagan eritmalarni farqlash mumkinmi? Qanday?

§14. Aralashish funksiyalari

Eritmalar termodinamikasida aralashish funksiyalari usuli katta ahamiyatga ega. Aralashish funksiyasi deb o‘zgarimas bosim va haroratda toza moddalardan eritma hosil bo‘lganda biror bir kattalik o‘zgarishiga aytiladi. Ko‘p hollarda erkin energiyani ΔG_{mix} ni topish kifoya, chunki

boshqa termodinamik kattaliklarni G ning qiymati orqali aniqlash mumkin.

Agar n_1 mol A va n_2 mol B aralashganda ideal eritma hosil bo'lsa, unda entropiya o'zgarishi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$\Delta_{mix}S_{id} = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (I.251)$$

Ideal eritma hosil bo'lganda $\Delta H_{mix} = 0$ bo'ladi va erkin energiya ko'rinishi

$$\Delta_{mix}G = -T\Delta_{mix}S \quad (I.252)$$

ga teng bo'ladi, demak bundan aralashish erkin energiyasi quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta_{mix}G = RT(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) < 0 \quad (I.253)$$

Shunday qilib, yuqoridagi formuladan ko'rinadiki ideal eritma hosil bo'lishi o'zi o'tadigan jarayon bo'lib, uning yurituvchi kuchi entropiya o'zgarishi hisoblanadi. Umumiy holda aralashish erkin energiyasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta G_{ar} = \sum x_i \mu_i^0 + RT \sum x_i \ln x_i - \sum x_i \ln x_i^0 = RT \sum_i^n x_i \ln x_i \quad (I.254)$$

bu tenglamadan ko'rinadiki, ΔG_{ar} funksiyasi ideal eritma tarkibidagi alohida olingan komponentlar tarkibiga bog'liq emas. Aralashish funksiyalarining qiymatlariga qarab, eritmalar quyidagi turlarga bo'linadi.

1. Atermar

$$\Delta H_{mix} = 0; \quad \Delta V_{mix} = 0; \quad \Delta S_{mix} \neq -R \sum n_i \ln N_i \quad (I.255)$$

2. Regulyar

$$\Delta H_{mix} \neq 0; \quad \Delta V_{mix} = 0; \quad \Delta S_{mix} = -R \sum n_i \ln N_i = \Delta S_{id} \quad (I.256)$$

3. Chin regulyar, agar $f_i = f(N_i)$ bo'lsa.

Regulyar eritmalar uchun aralashish erkin energiyasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta_{mix}G_{reg} = \Delta_{mix}H_{reg} - T\Delta_{mix}S_{id} \quad (I.257)$$

Ideal eritma uchun $\Delta_{mix}H = 0$ bo'ladi,

$$\Delta_{mix}G_{id} = RT[n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2] \quad (I.258)$$

Agar N o'rniga $a_1 = \gamma \cdot N_i$ qo'yilsa, aralashish funksiyasi quyidagi:

$$\Delta_{mix}G_{reg} = \Delta_{mix}H_{reg} - T\Delta_{mix}S_{id} = RT[n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2] + RT[n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2] \quad (I.259)$$

bo'ladi, agar N o'rniga $-T\Delta_{mix}S = RT[n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2]$ (I.260)

qo'yilsa,

$$\Delta H_{mix}^{reg} = RT[n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2] \quad (I.261)$$

ko'rinishga ega bo'ladi.

Bu tenglamadan ko‘rinadiki, Raul qonunidan musbat chetlanadigan eritmalar hosil bo‘lganda issiqlik yutiladi, manfiy chetlanishda esa issiqlik ajralib chiqadi.

Nazariy savollar

1. Aralashish funksiyalari (Δ_{mix}) tushunchasining termodinamik asosini izohlang.

2. Aralashishning Gibbs energiyasi ΔG_{mix} ning fizik ma‘nosi nimadan iborat?

3. Aralashish entalpiyasi ΔH_{mix} qachon nolga teng bo‘ladi va bu qanday sistemalarga xos?

4. Ideal eritmalar uchun ΔG_{mix} qanday tenglama bilan ifodalanadi?

5. Aralashish entropiyasi ΔS_{mix} qanday kelib chiqadi va uning statistik asosini tushuntiring.

6. Kimyoviy potensialning aralashishdagi roli qanday aniqlanadi?

7. Reallikdan chetlanishlar mavjud bo‘lgan eritmalarda ΔH_{mix} qanday o‘zgaradi?

8. Aralashish funksiyalari orqali faollik va faollik koeffitsientlari qanday aniqlanadi?

9. ΔG_{mix} manfiy bo‘lishi aralashmaning o‘z-o‘zidan hosil bo‘lishi uchun qanday shartlarni bildiradi?

10. ΔH_{mix} ning musbat yoki manfiy bo‘lishi komponentlararo ta‘sirlar haqida qanday ma‘lumot beradi?

11. Ideal bo‘lmagan eritmalarda Van-Laar, Margules yoki Redlich–Kister tenglamalari aralashish funksiyalarida qanday qo‘llanadi?

12. Aralashish entropiyasining molekulyar darajadagi talqinini (tasodifiylik va tartibsizlik) tushuntiring.

13. ΔG_{mix} yordamida fazaviy ajralish (immisiklik) sharoitlari qanday aniqlanadi?

14. Aralashish jarayonida kimyoviy potensiallarning o‘zgarishi qanday ifodalanadi?

15. Faollik koeffitsientining birlikdan farq qilishi ΔG_{mix} ning qanday xususiyatlarini ko‘rsatadi?

16. Aralashish issiqligi orqali ideal va ideal bo‘lmagan eritmalarini farqlash imkoniyatini izohlang.

17. Aralashish entalpiya diagrammalarining talqinini bayon qiling.

18. Termodinamik stabilitet sharti ($\partial^2 G/\partial x^2 > 0$) aralashma uchun qanday ahamiyatga ega?

19. ΔG_{mix} ning kompozitsiyaga bog'liqligi bo'yicha grafik tahlil qanday amalga oshiriladi?

20. Aralashish jarayonida entropiya va entalpiya o'rtasidagi kompensatsiya effektini tushuntiring.

21. Aralashish Gibbs energiyasidan kimyoviy potentsiallarning ifodasini qanday hosil qilish mumkin?

22. Erkin energiyadagi aralashish hissasi eritmalarining kolligativ xossalari qanday ta'sir qiladi?

23. Aralashish funksiyalarining haroratga bog'liqligini qanday tushuntirish mumkin?

24. Suv–spirt, suv–atseton kabi real eritmalarda ΔH_{mix} ning noan'anaviy qiymatlariga misollar keltirib, ularning sababini izohlang.

25. Aralashish funksiyalarining kimyoviy texnologiya (ajratish, ekstraksiya, eritish) jarayonlaridagi amaliy ahamiyatini izohlang.

§15. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari

Masala-1: 15°C da 20% li sulfat kislota eritmasining zichligi 1,145 g/ml ga teng. Eritma konsentratsiyasini molyar, normal, molyal va molyar qismda ifodalang.

Yechimi: $C = \frac{1000 \cdot \rho \cdot g}{M_2 \cdot 100}$ formula asosida molyar konsentratsiya topiladi. bunda C- molyar konsentratsiya; ρ - eritma zichligi; g- foiz konsentratsiya; M_2 - erigan modda molekulyar massasi.

$$C = \frac{1000 \cdot 1,145 \cdot 20}{100 \cdot 98} = 2,31 \text{ mol/l}$$

$$N = \frac{1000 \cdot \rho \cdot g}{\vartheta_2 \cdot 100}$$

formula asosida eritmaning normal konsentratsiyasi aniqlanadi.

bu yerda N- normal konsentratsiya, E_2 - sulfat kislota ning ekvivalent massasi.

$$N = \frac{1000 \cdot 1,145 \cdot 20}{49 \cdot 100} = 4,62 \text{ g-ekv/l}$$

3) Molyal konsentratsiya quyidagi formula asosida topiladi:

$$m = \frac{1000 \cdot g}{M_2 (100 - g)}$$

Bunda, m-molyal konsentratsiya, g-foiz konsentratsiya

$$m = \frac{1000 \cdot 20}{98 \cdot (100 - 20)} = 2,55 \text{ mol/1000g}$$

$$N_2 = \frac{\frac{g}{M_2}}{\frac{g}{M_2} + \frac{100 - g}{M_1}}$$

formula yordamida molyar qism topiladi:

Bunda: M_1 -erituvchining molekulyar massasi, N_2 - erigan moddaning molyar qismi

$$N_2 = \frac{20/98}{\frac{20}{98} + \frac{100 - 20}{18}} = 0,044$$

Namunaviy masalalar yechish

Masala-1. Agar eritma zichligi $0,936 \text{ g/sm}^3$, suvning zichligi $1,000 \text{ g/sm}^3$ va etanol zichligi $0,790 \text{ g/sm}^3$ bo'lsa, massa jihatdan 40% g etanol (2chi komponent) tutgan eritmaga 100g etanol qo'shilganda eritma hajmi qanday o'zgaradi (eritmaga 1 mol suv qo'shilganda eritma hajmi - $0,4 \text{ sm}^3/\text{mol}$ ga o'zgaradi).

Yechimi: Quyidagi tenglama

$$\Delta V = \frac{100}{M_2} \cdot \Delta \bar{V}_2 = \frac{100}{M_2} (\bar{V}_2 - V_2^0)$$

asosida eritmaga 100g etanol qo'shilganda hajm o'zgarishi hisoblanadi.

$V_2^0 = \frac{M_2}{\rho_2}$ deb qabul qilinsa,

$$\Delta V = \frac{100}{M_2} \cdot \Delta \bar{V}_2 - \frac{100}{\rho_2}$$

hosil bo'ladi, bunda M_2 – spirtning molekulyar massasi, ρ_2 – etanolning zichligi. $\Delta \bar{V}_2$ -etanolning parsial molyar hajmi.

$$V_{\text{umum}} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

dan foydalanib, etanolning parsial molyar hajmi hisoblanadi.

$$V_{\text{umum}} = \frac{100}{\rho}; \quad n_1 = \frac{g_1}{M_1}; \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2};$$

$$\bar{V}_1 = V_1^0 + \Delta \bar{V}_1; \quad V_1^0 = \frac{M_1}{\rho}$$

tenglamalardan foydalanib,

$$\frac{100}{\rho} = \frac{g_1}{M_1} \left(\frac{M_1}{\rho_1} + \Delta \bar{V}_1 \right) + \frac{g_2}{M_2} \bar{V}_2$$

bundan

$$\bar{V}_2 = \frac{100 \cdot M_2}{\rho \cdot g_2} - \frac{M_2 g_1}{\rho_1 g_2} - \frac{M_2 g_1}{M_1 g_2} \cdot \Delta \bar{V}_1$$

$$\Delta V = \frac{10^4}{\rho g_2} - \frac{100g_1}{\rho_1 g_2} - \frac{100g_1}{M_1 g_2} \Delta V_1 - \frac{100}{\rho_2}$$

Oxirgi tenglamadan

$$\Delta V = \frac{10^4}{0,936 \cdot 40} - \frac{100 \cdot 60}{1 \cdot 40} - \frac{100 \cdot 60}{18 \cdot 40} (-0,4) - \frac{100}{0,87} = -5 \text{ m}^3$$

Masala-2. 298 K haroratda simob(1) – talliy(2) sistemasida komponentlarning parsial molyar Gibbs energiyasi va entropiyasining o‘zgarishi eritmada talliyning molyar qismi $N_2 = 0,45$ ga teng bo‘lganda quyidagiga teng:

$$\Delta G_1 = -2130 \text{ J/mol} \quad \overline{\Delta S}_1 = 5,4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G_2 = -1633 \text{ J/mol} \quad \overline{\Delta S}_2 = 3,48 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Shunday eritmada 1 kg tayyorlash uchun parsial molyar entropiya, entalpiya va Gibbs energiyasining o‘zgarishini hisoblang.

Yechimi: Quyidagi tenglama asosida 1 mol eritma uchun Gibbs energiyasining o‘zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta G = N_1 \Delta \overline{G}_1 + N_2 \Delta \overline{G}_2 = 0,55(-2130) + 0,45(-163,3) = -1245 \text{ J/mol}$$

Bir mol eritma massasi topiladi.

$$0,55 \cdot 200,6 + 0,45 \cdot 204,4 = 110,3 + 92,0 = 202,3 \text{ g}$$

1kg eritma uchun Gibbs energiyasining o‘zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta G = -1245 \cdot \frac{1000}{202,3} = -6150 \text{ J/kg}$$

Bir mol eritmada entropiyaning o‘zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta S = N_1 \overline{\Delta S}_1 + N_2 \overline{\Delta S}_2 = 0,55 \cdot 5,4 + 0,45 \cdot 3,48 = 2,97 + 1,57 = 4,54 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Bir kg eritmada entropiya o‘zgarishi aniqlanadi.

$$\Delta S = 4,54 \cdot \frac{1000}{202,3} = 4,54 \cdot 4,99 = 22,4 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

Bir kg eritma uchun entalpiyaning o‘zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = -6150 + 298 \cdot 22,4 = 534 \text{ J/kg}$$

Har ikkala komponentning parsial molyar entalpiyasining o‘zgarishi hisoblanadi.

$$\overline{\Delta H}_1 = \Delta \overline{G}_1 + T \overline{\Delta S}_1 = -2130 + 298 \cdot 5,4 = -521 \text{ J/mol}$$

$$\overline{\Delta H}_2 = \Delta \overline{G}_2 + T \overline{\Delta S}_2 = -163,3 + 298 \cdot 3,48 = 847 \text{ J/mol}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Agar parsial molyar entalpiyalarning o‘zgarishi $\overline{\Delta H}(\text{H}_2\text{O}) = 36,28 \text{ kJ/mol}$ va $\overline{\Delta H}(\text{HCl}) = -5,77 \text{ kJ/mol}$ bo‘lsa, 1 mol HCl ning 3 mol suvda erishida erish issiqligini hisoblang.

2. 100 g eritmada 20 g NH_4NO_3 bo'lgan eritmaning hajmi 80,14 ml bo'lsa, ammoniy nitratning parsial molyar hajmini toping.

3. Agar suvning parsial hajmi 17,98 ml, eritmaning hajmi 86,87, 100g eritmada 35g NH_4NO_3 bo'lsa, ammoniy nitratning eritmadagi parsial molyar hajmini toping.

4. Suv bilan etil spirti aralashmasida suvning molyarligi 0,4 ga, parsial molyar hajmi 57,5 ml va eritmaning zichligi 0,6494g/ml ga teng bo'lsa, suvning parsial molyar hajmini toping.

5. 20°C da 60% metanol bo'lgan eritmaning zichligi 0,895 g/ml ga teng. Eritmada suvning parsial molyar hajmi 16,8ml bo'lsa, spirtning parsial molyar hajmini toping.

6. 15°C da 30% li ammiak eritmasining zichligi 0,8951g/ml ga teng. Suvning parsial molyar hajmi 18 ml bo'lsa, ammiakning eritmadagi parsial molyar hajmini toping.

7. Agar 79,4 g sirka kislotasi va 20,6 g suvni aralastirilganda 805,00 J issiqlik ajralib chiqsa, sirka kislotaning parsial molyar entalpiyasining o'zgarishini hisoblang. Hosil bo'lgan eritmada suvning parsial molyar entalpiyasining o'zgarishi -133,9 J/mol ga teng.

8. Agar suv va hlorid kislotaning parsial molyar entalpiyalari mos ravishda 0,60 kJ/mol va -2,70 kJ/mol bo'lsa, 1 mol HCl ning 1600 mol H_2O da erishida erish issiqligini hisoblang.

Nazariy savollar

1. Konsentratsiya tushunchasining termodinamik va fizik talqinini izohlang.

2. Molyarlik (M) nimani anglatadi va uning haroratga bog'liqligi qanday tushuntiriladi?

3. Molyalitet (m) nima va nega bu kattalik haroratdan qat'i nazar o'zgarmaydi?

4. Mol foizi (x_i) ning fizik ma'nosi nimadan iborat va u qaysi holatlarda afzal qo'llanadi?

5. Massaviy foiz va molyarlik o'rtasidagi asosiy farqlarni tushuntiring.

6. Normallik (N) tushunchasi qanday kimyoviy jarayonlar uchun qo'llanadi?

7. Aktivlik (a_i) va faollik koeffitsienti γ_i ning konsentratsiya bilan bog'lanishini izohlang.

8. Eritmalar zichligi orqali konsentratsiyani aniqlashning termodinamik asoslari nimalardan iborat?
9. Molyar fraktsiya bilan faollik o'rtasidagi bog'lanishni izohlab bering.
10. Ideal eritmada konsentratsiyalar orasidagi konversiya formulalari qanday soddalashadi?
11. Ionik kuch (I) tushunchasini ta'riflab, konsentratsiyani ifodalashda uning rolini tushuntiring.
12. Konsentratsiya birligining tanlanishi kimyoviy potensialning ifodalanishiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
13. Juda suyultirilgan eritmalarda molyarlik o'rniga molyalitetdan foydalanishning afzalliklari nimalar?
14. Erituvchining massaviy fraktsiyasini hisoblashda qaysi termodinamik cheklovlar mavjud?
15. Eritma konsentratsiyasining temperaturaga bog'liqligi bo'yicha grafik talqin qanday amalga oshiriladi?
16. Kolloid eritmalar uchun konsentratsiya tushunchasi qanday o'zgaradi?
17. Konsentratsiyaning o'lchovsiz bo'lgan birliklari (molar fraction, activity) nima uchun ishlatiladi?
18. Eritma zichligi o'zgarishi konsentratsiyaning hisoblanishiga qanday ta'sir qiladi?
19. O'ta konsentratsiyalangan eritmalarda molyarlikning qo'llanishi qaysi muammolarni keltirib chiqaradi?
20. Suvli va suvli bo'lmagan eritmalarda konsentratsiya ifodalarining farqlari nimada?
21. Faollik va formal konsentratsiya orasidagi farqni termodinamik nuqtai nazardan izohlang.
22. Konsentratsiya va kollegativ xossalar o'rtasidagi bog'lanish qanday ifodalanadi?
23. Eritmalar konsentratsiyasining logarifmik ifodalari (pX , pH , pOH) qanday kelib chiqadi?
24. Molyar fraktsiyaning fazaviy muvozanatlarda qo'llanilishiga misollar keltirib izoh bering.
25. Konsentratsiyani tanlash kimyoviy kinetika va muvozanat tenglamalarining ifodalanishiga qanday ta'sir qiladi?

§16. Eritmalarning kolligativ xossalari

Uchmaydigan eritmalarning termodinamik xossalarini bilish uchun ularning kolligativ xossalari o'rganib chiqiladi. Kolligativ deb atalishining sababi, ularning xossalari erituvchi tabiati va erigan modda konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, erigan modda zarrachalari xossalariga bog'liq emas. Bu xossalar quyidagilar:

1. Erituvchi to'yingan bug' bosimining eritma ustida nisbiy pasayishi;
2. Eritma qaynash haroratining ko'tarilishi;
3. Eritma muzlash haroratining pasayishi;
4. Osmos hodisasi.

Agar muvozanatda ikki faza (biri toza erituvchi, ikkinchisi esa erituvchi va erigan modda) bo'lsa, kolligativ xossa namoyon bo'ladi. Quyida bu xossalarni ko'rib chiqamiz:

Erituvchi to'yingan bug' bosimining eritma ustida nisbiy pasayishi

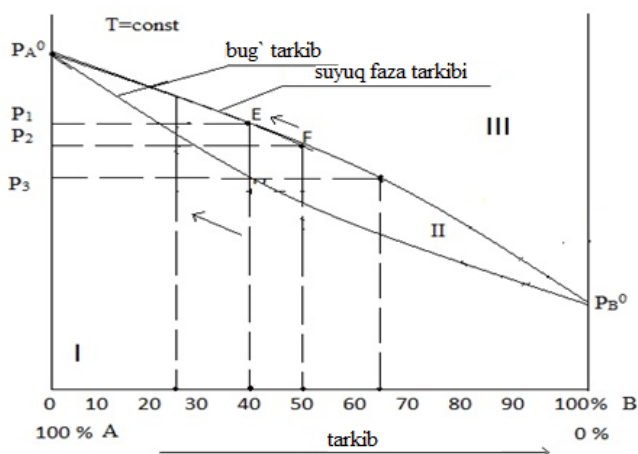
Bu xossa Raul qonuni bilan o'rganilib, quyidagicha ta'riflanadi: Erituvchi to'yingan bug' bosimining eritma ustida nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga to'g'ri proporsional. Uning matematik ko'rinishi quyidagicha:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} \quad (\text{I.262})$$

bu yerda P_A^0 - toza erituvchining to'yingan bug' bosimi, P_A - eritma ustida erituvchining to'yingan bug' bosimi, N_B - erigan moddaning molyar qismi. Yoinki:

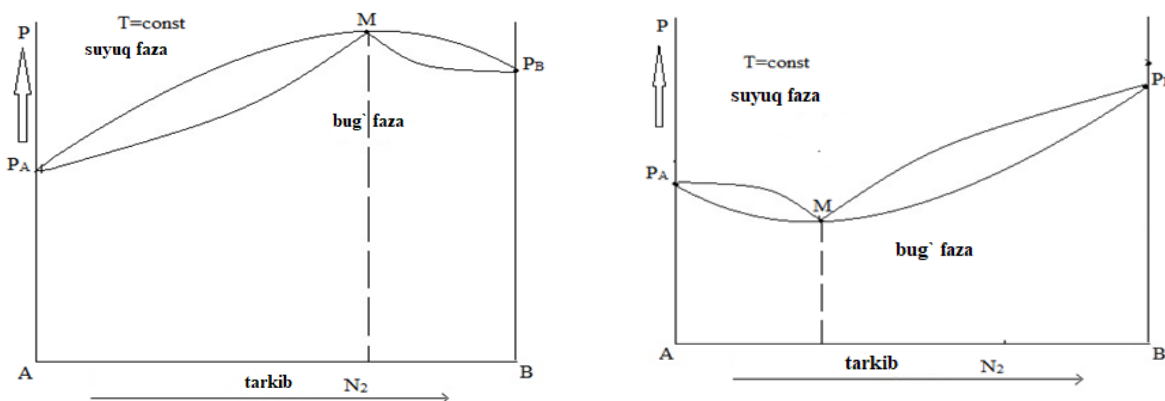
$$P_A = P_A^0 \cdot N_A \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B \quad (\text{I.263})$$

ko'rinishga ega bo'ladi. Agar erigan modda uchmaydigan bo'lsa, $P_B \ll P_A$, bo'ladi, bunday eritma Raul qonuniga bo'ysunadi va cheksiz suyultirilgan yoki ideal eritmalar deyiladi. Agar eritmalar Raul qonuniga bo'ysunmasa, u holda bunday eritmalar real eritmalar deyiladi. Real eritmalar hosil qilgan tarkibning bosimga bog'liqlik holat diagrammalarining sxemasi 5-rasmda keltirilgan.



5-rasm. A va B tarkibli real eritmaning holat diagrammasi.

Raul qonunidan chetlanishlar ikki xil (musbat va manfiy) bo‘ladi. Raul qonunidan musbat chetlanadigan eritmalar hosil bo‘lganda issiqlik yutiladi, manfiy chetlanishda esa issiqlik ajralib chiqadi. Quyidagi 6-a va 6-b rasmlarda Raul qonunidan manfiy va musbat chetlanishli eritmalar hosil qilgan tarkibning bosimga bog‘liqlik holat diagrammalari keltirilgan.



6-a va 6-b rasm. Raul qonunidan manfiy va musbat chetlanishlarni hosil qilgan eritmalar tarkibining bosimga bog‘liqlik holat diagrammalari.

Eritma muzlash haroratining pasayishi

Eritma muzlash haroratining pasayishini termodinamik talqin qilish uchun ikki fazadan (muz-eritma) iborat geterogen sistema ko‘rib, undan quyidagi ifodalar yoziladi;

$$\mu_q(P,T) = \mu_{\text{suyuq}}(P,T,N)$$

qattiq faza suyuq faza

Raul qonuniga bo‘ysunuvchi eritma uchun bunday sistema

$$\mu_q(P,T) = \mu^*_{\text{suyuq}}(P,T) + RT \ln N \quad (I.264)$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi va bu yerda N- to‘yingan suyuq eritmada erituvchining molyar qismi. Yuqoridagi tenglamadan

$$\ln N = - \frac{\mu^*(P,T) - \mu_q(P,T)}{RT} \quad (\text{I.265})$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaning o‘ng tomonida toza erituvchining suyuq va qattiq fazalardagi kimyoviy potentsiallari farqi yozilganligi uchun, erituvchining molyar qotish energiyasi quyidagicha bo‘ladi:

$$\Delta_{\text{qot}} G^o = - RT \ln N \quad (\text{I.266})$$

va

$$\Delta G = - RT \ln K_p \quad (\text{I.267})$$

bu tenglama Gibbs- Gelmgols tenglamasiga qo‘yilsa,

$$\left(\frac{\partial \ln N}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{qot}} H}{RT^2} \quad (\text{I.268})$$

hosil bo‘ladi va qattiq erituvchilar uchun Shreder tenglamasining differensial ko‘rinishi kelib chiqadi. Bu tenglama qattiq erituvchilar uchun xos bo‘lib, eruvchanlikning haroratga bog‘liqligini ko‘rsatadi. ($\Delta_{\text{qot}} H$ -erituvchining qotish entalpiyasi). Shreder tenglamasini $T=T_0$ va $N=N$ gacha (ikkinchi komponentga bog‘liq emas) integrallansa, bu tenglamaning integral ko‘rinishi hosil bo‘ladi:

$$\ln N = - \frac{\Delta_{\text{qot}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{I.269})$$

Bu tenglama ideal yoki cheksiz suyultirilgan eritmalarda eritma muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyar qismiga bog‘liq ekanligini ko‘rsatadi. Agar $N_B \ll 1$ bo‘lsa, ya‘ni $N_B \rightarrow 0$ holat uchun

$$\ln N_A = \ln(1 - N_B) = -N_B \quad (\text{I.270})$$

ifoda yoziladi va bu juda suyultirilgan eritma uchun taalluqli bo‘ladi. Bu qiymat oxirgi tenglamaga qo‘yilsa,

$$T_0 - T = \Delta T_{\text{muz}} = \frac{RTT}{\Delta_{\text{muz}} H} \quad (\text{I.271})$$

kelib chiqadi, bu yerda T_0 -toza erituvchining muzlash harorati, T -eritmaning muzlash harorati.

Juda suyultirilgan eritmalarda $T \approx T_0$ bo‘lganligi uchun quyidagi ifoda yoziladi:

$$\Delta T_{\text{muz}} = \frac{RT_o^2 M_A}{\Delta_{\text{muz}} H} \cdot N_B \quad (\text{I.272})$$

Bu tenglamada konsentratsiyani ifodalashda mol qismdan molyal konsentratsiyaga o‘tilsa, suyultirilgan eritmalar uchun muzlash haroratining pasayishi quyidagi ko‘rinishga ega bo‘ladi:

$$\Delta T_{\text{muz}} = \left[\frac{RT_0^2 M_A}{\Delta m H \cdot 1000} \right] \cdot m \quad (\text{I.273})$$

Bunda m -eritmaning molyal konsentratsiyasi, M_A - erituvchining molekulyar massasi.

Berilgan erituvchi uchun kvadrat qavs ichidagi barcha kattaliklar o'zgaras bo'lganligidan kvadrat qavs ichidagi ifoda K bilan belgilanadi.

$$K = \left[\frac{RT_0^2 M_A}{\Delta m H \cdot 1000} \right] \quad (\text{I.274})$$

K - proporsionallik koeffitsienti bo'lib, krioskopik konstanta deyiladi. U holda oxirgi tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta T_{\text{muz}} = K \cdot m \quad (\text{I.275})$$

Krioskopik konstantaning fizik ma'nosi eritma muzlash haroratining molyal pasayishidir. K -berilgan erituvchi uchun o'zgaras kattalik bo'lib, erigan modda tabiatiga bog'liq emas. Molyal konsentratsiyani quyidagi formula orqali ifodalab, krioskopik konstanta yordamida erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash mumkin:

$$m = \frac{1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B} \quad (\text{I.276})$$

Bu ifodada g_B – erigan modda massasi, g_A - erituvchi massasi, M_B -erigan modda molekulyar massasi.

$$\Delta T_{\text{muz}} = K \cdot m = K \cdot \frac{1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B} = \frac{K \cdot 1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B}; \quad (\text{I.277})$$

$$M_B = \frac{K \cdot g_B \cdot 1000}{g_A \cdot \Delta T} \quad (\text{I.278})$$

Eritma qaynash haroratining ko'tarilishi

Erituvchi bug' bosimi eritma bilan muvozanatda bo'lganda xuddi eritma muzlash haroratining pasayishi kabi eritma qaynash haroratining ko'tarilishi hisoblanadi va quyidagicha ifodalanadi:

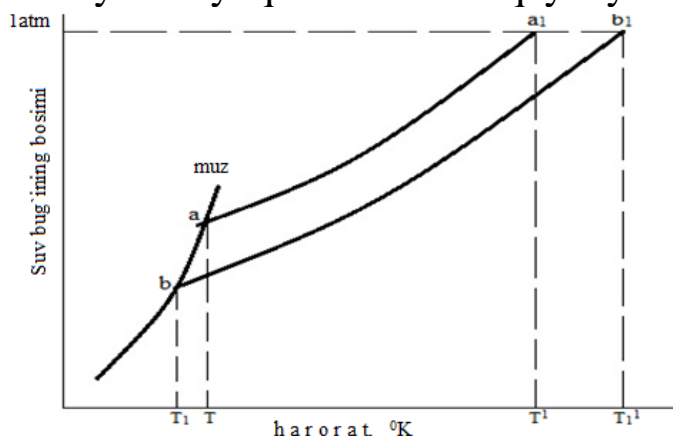
$$\Delta T_{\text{qay}} = E \cdot m \quad (\text{I.279})$$

Bu yerda E -ebullioskopik konstanta bo'lib, eritma qaynash haroratining ko'tarilishini bildiradi.

$$\Delta T_{\text{qay}} = \frac{RTT_0}{\Delta_\delta H} \cdot x_2 = \frac{RTT_0 M_1}{\Delta_\delta H \cdot 1000} \cdot m \quad (\text{I.280})$$

Quyidagi 7-rasmda eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash harorati ko'tarilishining bosimga bog'liqligi grafik ravishda ifodalangan. Grafikda T va T lar toza erituvchining muzlash va qaynash haroratlari, T_1 va T_1 lar esa mos ravishda eritmaning muzlash va qaynash

haroratlari. Rasmdan ko‘rinadiki, har qanday harorat oralig‘ida va bosimda hamma vaqt eritma toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi va yuqori haroratda qaynaydi.

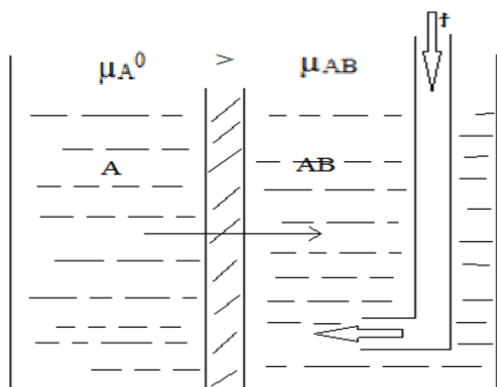


7-rasm. Eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ko‘tarilishini grafik ravishda ifodalash.

Quyidagi jadvalda ba’zi erituvchilarning krioskopik va ebulioskopik konstantalarining qiymatlari keltirilgan:

Erituvchi	K	E
Suv	1,86	0,52
Benzol	5,12	2,53
Fenol	6,81	-
Geksan	20,2	-

Osmos hodisasi. Osmos-yarim o‘tkazgich parda orqali erituvchining eritmaga o‘tish xususiyati. Buning natijasida eritma suyultiriladi. Erituvchining eritmaga o‘tish xususiyatini susaytirish yoki to‘xtatish uchun eritma va erituvchi orasidagi muvozanatni barqaror toptirish uchun eritmaga bosim beriladi, bunday bosimga osmotik bosim deyiladi. Quyidagi 8-rasmda osmos hodisasi sxematik ravishda tasvirlangan.



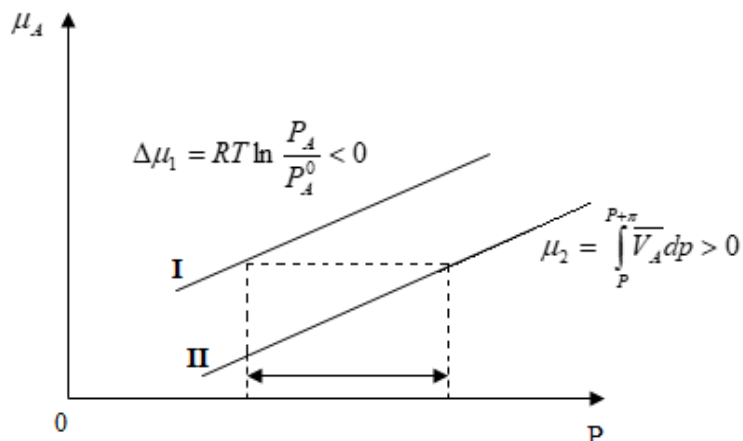
8-rasm. Osmos hodisasi sxemasi. Bu yerda A-toza erituvchi, AB-eritma.

Osmotik bosim quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\pi = cRT \quad (I.281)$$

Bu yerda π -osmotik bosim, T-harorat, R-gazlarning universal doimiysi.

Quyidagi 9-rasmda erituvchi kimyoviy potensialining bosimga bog'liqligi tasvirlangan.



9-rasm. Erituvchi kimyoviy potensialining bosimga bog'liqligi.

I- toza erituvchi kimyoviy potensialining o'zgarishi, II - eritma tarkibida erituvchi kimyoviy potentsiali o'zgarishi. $\mu_A^I = \mu_A^0 + RT \ln P_A^0$ -toza erituvchining kimyoviy potentsiali, $\mu_A^{II} = \mu_A^0 + RT \ln P_A$ - erituvchining eritmadagi kimyoviy potentsiali, P_A^0 va P_A - toza erituvchida va eritmada erituvchi to'yingan bug' bosimi.

$$\Delta\mu = \mu'' - \mu' = RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \quad (\text{I.282})$$

bu yerda $\Delta\mu < 0$ bo'lgani uchun toza erituvchidan eritmaga erituvchi o'tadi.

Osmos hodisasini to'xtatish uchun eritmaga beriladigan ortiqcha miqdordagi bosim quyidagicha ifodalanadi:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_A \quad (\text{I.283})$$

\bar{V}_A - erituvchining parsial molyar hajmi, $T = \text{const}$ bo'lganda $d\mu_A = \bar{V}_A dp$

bo'ladi. Bunda $\Delta\mu = \int_P^{P+\pi} \bar{V}_A dp$ bo'ladi. Ortiqcha π ning qiymati shunday

bo'lsaki, natijada sistemada $\Delta\mu = -(\mu'' - \mu')$ bo'lib, muvozanat barqarorlashadi, bu ifodadan quyidagi hosil bo'ladi:

$$\int_P^{P+\pi} \bar{V}_A dp = -RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \quad (\text{I.284})$$

Agar eritmaga muvozanat holatidagidan ko'proq miqdorda bosim yuborilsa, eritmada erituvchining kimyoviy potentsiali toza erituvchiga

nisbatan ko‘proq bo‘ladi va erituvchi eritmadan toza erituvchiga o‘tadi, bu hodisa teskari osmos hodisasi deyiladi.

$$\pi \overline{V}_A = -RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \quad (\text{I.285})$$

va bundan

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}_A} \ln \frac{P_A}{P_A^0} \quad (\text{I.286})$$

kelib chiqadi. Bu tenglama barcha eritmalar uchun taalluqli bo‘ladi, agarda ularning bug‘lari ideal gaz deb olinsa, ideal eritmalarda Raul qonuniga asosan $P_A = P_A^0 N_A$ bo‘lgani uchun erituvchining parsial molyar hajmini molyar hajm orqali ifodalash mumkin.

$$\pi_{ideal} = -\frac{RT}{\overline{V}} \ln N_A \quad (\text{I.287})$$

Agar eritma ideal bo‘lmasa,

$$P_A = a_A P_A^0 \quad (\text{I.288})$$

bo‘ladi va bundan

$$\pi = -\frac{RT}{\overline{V}_A} \ln a_A = -\frac{RT}{\overline{V}_A} \ln \gamma_A N_A \quad (\text{I.289})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi. Bu ifodada a_A erituvchi aktivligi. Suyultirilgan eritmalar uchun

$$\ln \frac{P_A}{P_A^0} \approx -N_B \quad (\text{I.290})$$

bo‘lganligini hisobga olgan holda quyidagi ifodani yozamiz:

$$\pi \overline{V}_B = RT N_A = RT \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (\text{I.291})$$

bu formuladan $N_B \ll N_A$ va $N_A \cdot \overline{V}_A = V$ kelib chiqadi va oxirgi ifoda

$$\pi = RT \frac{N_B}{V} = RT \cdot C_B \quad (\text{I.292})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi, bu yerda C_B - eritmaning molyar konsentratsiyasi.

Namunaviy masalalar yechish

Masala-1. 5%li 100 g shakar eritmasining to‘yingan bug‘ bosimini hisoblang. $\rho_{\text{eritma}} = 1 \text{ g/sm}^3$, $M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 342$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$, $P_A^0 = 760 \text{ mm.Hg}$ ustuni

Yechimi: Shakarning eritmadagi molyar qismi topiladi.

$$N_2 = \frac{g_2 / M_2}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} = \frac{5/342}{\frac{5}{342} + \frac{95}{18}} = 0.0028$$

Raul qonuni asosida $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$ formuladan eritmaning to‘yingan bug‘ bosimi hisoblanadi.

$$\frac{760 - P}{760} = 0.0028$$

$$760 - P = 760 \cdot 0.0028 = 2,128$$

$$P = 760 - 2,128$$

$$P = 757,872 \text{ mm.Hg ustuni.}$$

Masala-2. 313 K da suvning bug‘ bosimi 7375,4 Pa ga teng. Shu haroratdagi 360 g suvda 9,206 g gliserin erigan eritmaning bug‘ bosimini toping.

Yechimi: Eritmadagi erigan moddaning mol qismi topiladi.

$$M_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = 92 \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$$

$$N_2 = \frac{g_2 / M_2}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} = \frac{9,206/92}{\frac{9,206}{92} + \frac{360}{18}} = \frac{0,1}{0,1 + 20} = \frac{0,1}{20,1} = 0.005$$

$$N_2 = 0,005$$

Raul qonunining matematik ifodasidan foydalanib, eritmaning bug‘ bosimi hisoblanadi.

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_2$$

$$P^0 - P = P^0 N_2$$

$$P = P^0 - P^0 N_2 = P^0 (1 - N_2)$$

$$P = P^0 (1 - N_2) = 7375,4 \cdot (1 - 0,005) = 7338,52 \text{ Pa}$$

Masala-3. Benzol 5,42°C da muzlaydi. 1000g benzolda 12,8 g naftalin erigan eritma 4,908°C da muzlaydi. Benzolning qotish issiqligini hisoblang. $M_2(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128$

Yechimi:

$$\Delta T = T_1 - T_2 = 5,42 - 4,908 = 0,512^{\circ}\text{C} \quad \Delta T = 0,512^{\circ}\text{C}$$

$$K_{K_3} = \frac{M_2 \cdot \Delta T \cdot g_1}{g_2 \cdot 1000} = \frac{128 \cdot 0,512 \cdot 1000}{12,8 \cdot 1000} = 5,12$$

Quyidagi
$$K_{K_3} = \frac{R(T_{qotish}^0)^2 \cdot H_1}{1000 \cdot \Delta H_{qotish}}$$

formuladan ΔH_{qotish} topiladi.

$$\Delta H_{qotish} = \frac{R(T_{qotish}^0)^2 \cdot M_1}{1000 \cdot K_{K_3}} = \frac{8,31 \cdot 78(278,42)^2}{1000 \cdot 5,12} = 9815,91 \text{ J / mol}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Benzol $5,42^{\circ}\text{C}$ da muzlaydi va $80,1^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi. Uning qaynash haroratidagi bug‘lanish issiqligi $95,45 \text{ kal/g}$. 1000 g benzolda $12,8 \text{ g}$ naftalin erigan eritma $4,918^{\circ}\text{C}$ da muzlaydi. a) shu eritmaning qaynash harorati; b) eritma ustidagi $80,1^{\circ}\text{C}$ da bug‘ bosimi; c) benzolning solishtirma suyuqlanish issiqligini toping.

2. Fenolning suyuqlanish harorati 314 K . Agar $1,125 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$ fenolda $0,77 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ asetanimid ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$)N erigan bo‘lsa, eritma $310,25 \text{ K}$ da muzlaydi. Asetanimidning molekulyar og‘irligi yozilgan formulasiga to‘g‘ri keladi deb, fenolning krioskopik konstantasi va molyar suyuqlanish issiqligi J/kg da hisoblang.

3. Benzolning qaynash harorati $353,36 \text{ K}$ va qaynash haroratidagi bug‘lanish issiqligi 7355 kal/mol ga teng. Ebullioskopik konstantasini hisoblang.

4. Shakarning suvdagi eritmasida muzlash harorati $272,171 \text{ K}$. Shu haroratda toza suv ustidagi bug‘ bosimi $568,6 \text{ n/m}^2$ va muzning suyuqlanish issiqligi $602,9 \cdot 10^4 \text{ J/kmol}$ ga teng. Eritma ustidagi bug‘ bosimni hisoblang.

5. Quyidagi ma’lumotlarga asoslanib uglevodorodning foiz hisobidagi tarkibi va molekulyar og‘irligini aniqlang. $0,2 \text{ g}$ moddadan $0,687 \text{ g}$ CO_2 va $0,1125 \text{ g}$ H_2O hosil bo‘ladi. Agar 10 g benzolda $0,0925 \text{ g}$ shu moddadan eritilgan bo‘lsa, hosil bo‘lgan eritmaning muzlash harorati toza benzolning muzlash haroratidan $0,354^{\circ}\text{C}$ ga past bo‘ladi. Benzolning krioskopik konstantasini $5,16$ ga teng deb oling.

6. Anilinning 3% li etil efiri (C_2H_5) $_2\text{O}$ eritmasi ustidagi bug‘ bosimini 293 K da aniqlang. Shu haroratda toza efir ustidagi bug‘ bosimi $5,84 \cdot 10^4 \text{ n/m}^2$ ga teng.

7. H_2O to‘yingan bug‘ bosimi 40°C da $7375,9$ Pa ga teng. 400 g suvda 10 g naftalin erishidan hosil bo‘lgan eritma ustidagi erituvchi bug‘ bosimini hisoblang.

8. 25°C haroratda suvning to‘yingan bug‘ bosimi $32,3$ gPa ga teng. 180 g suvda 6 g mochevina erigan eritma ustidagi suvning to‘yingan bug‘ bosimi nimaga teng.

9. Agar 25°C haroratda suvning to‘yingan bug‘ bosimi $31,7$ gPa ga teng bo‘lsa, 5% li shakar ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) eritmasining to‘yingan bug‘ bosimini toping.

10. Suvning ebulioskopik doimiysi $0,512$ ga teng bo‘lsa, 5% li shakar ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) eritmasi qanday haroratda qaynaydi.

Nazariy savollar

1. Kolligativ xossalar tushunchasining termodinamik asosini izohlang.

2. Nima uchun kolligativ xossalar moddalarning tabiatiga emas, balki zarrachalar soniga bog‘liq?

3. Bug‘ bosimining pasayishi (ΔP) qanday mexanizm orqali yuzaga keladi?

4. Raul qonunining kelib chiqishi va uning qo‘llanish chegaralarini tushuntiring.

5. Ideal eritma uchun bug‘ bosimining kamayishi va molyalar fraksiyasi o‘rtasidagi bog‘lanishni izohlang.

6. Qaynash haroratining oshishi (ΔT_b) uchun termodinamik asos qanday?

7. Kriyoskopik o‘zgartish (ΔT_f) qanday tushuntiriladi va uning matematik ifodasi qanday hosil qilinadi?

8. Osmotik bosimning (π) hosil bo‘lish mexanizmini modellar asosida izohlang.

9. Van’t Goff tenglamasining osmotik bosim uchun chiqarilishini tushuntiring.

10. Osmotik bosimning ideal gaz qonuniga o‘xshashligi qanday ilmiy asosga ega?

11. Ionlanadigan (elektrolit) eritmalarda kolligativ xossalarni aniqlashda Van’t Goff faktori (i) ning roli qanday?

12. Dissotsiatsiya darajasi (α) kolligativ xossalarga qanday tuzatish kiritadi?

13. Elektrolit eritmalarida real i qiymati nega nazariy qiymatdan farq qiladi?
14. Katta ion kuchiga ega eritmalarida kolligativ xossalarning buzilishi qanday izohlanadi?
15. Krioskopik va ebulioskopik konstantalarning fizik ma'nosini tushuntiring.
16. Osmotik bosimning haroratga bog'liqligi qanday aniqlanadi?
17. Yarim o'tkazuvchan membrana tushunchasining molekulyar asosini izohlang.
18. Osmotik bosimning biologik tizimlardagi roli qanday talqin qilinadi?
19. Qaynash va muzlash harorati o'zgarishlarining energetik talqini qanday?
20. Kolligativ xossalar yordamida molyar massa aniqlash metodlarining chegaralarini tushuntiring.
21. Geterogen eritmalarida kolligativ xossalarning buzilish sabablari nima?
22. Suvli va suvli bo'lmagan eritmalarida kolligativ xossalar farqi qanday izohlanadi?
23. Ion–dastlabki eritma ta'siri (ion–solvent interaction) kolligativ xossalarga qanday ta'sir ko'rsatadi?
24. Osmotik bosimning faza muvozanati bilan bog'liqligi qanday tushuntiriladi?
25. Kolligativ xossalarning kimyoviy texnologiya, farmatsevtika va biologiyadagi amaliy ahamiyatini izohlang.

Foydalaniladigan asosiy darsliklar va o‘quv qo‘llanmalar ro‘yxati

1. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. University of Maryland, 2015, 504 p.
2. Akbarov X.I., Tillayev R.S., Sa’dullayev B.U. “Fizikaviy kimyo”. “Universitet”, 2015, 436 bet.
3. Trobov X.T. Fizikaviy kimyodan masalalar to‘plami. O‘quv qo‘llanma, Samarqand. SamDU, 2022, 243 b
4. Лунин В.В., Кузменко Н.Е., Успенская И.А., Каргов С.И., Еремин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. -Москва, 2005. 478 с.
5. Эткинс П., Паули Д. Равновесная термодинамика. - М.:Мир, 2007. Т.1. 496 с.
6. David W. Ball. Physical Chemistry, Cleveland State University, 2014
7. Wolfgang Scharfe. Basic Physical chemistry. Germany, 2014.
8. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии.- Москва изд. МГУ-1993, 346 с.
9. Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии. Москва, МГУ, 2005. 183 с.
10. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007. 246 с.
11. Семиохин И.А. Сборник задач по химической термодинамике. Москва, 2004
12. Семиохин И.А. Решения к задачам по химической термодинамике Москва, 2007
13. Краткий справочник физико-химических величин. / Под.ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. -издательство «Химия», - 1983
14. OpenAI ChatGPT. (2025).

MUNDARIJA

SO‘Z BOSHI.....	3
KIRISH.....	4
KIMYOVIY TERMODINAMIKA.....	6
§1. Asosiy tushunchalar.....	6
§2. Gaz qonunlari. Ideal gazlar.....	12
§3. Real gazlar.....	14
Namunaviy masalalar yechish.....	16
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	17
Nazariy savollar.....	18
§4. Termodinamikaning birinchi qonuni.....	19
Namunaviy masalalar yechish.....	26
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	28
Nazariy savollar.....	29
§5. Issiqlik sig‘imi.....	30
§6. Termokimyo. Gess qonuni.....	33
Namunaviy masalalar yechish.....	36
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	37
Nazariy savollar.....	38
§7. Kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektiga harorat ta’siri. Kirxgoff qonuni.....	40
Namunaviy masala yechish.....	40
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	42
Nazariy savollar.....	43
§8. Termodinamika ikkinchi qonuni. Entropiya.....	45
Namunaviy masalalar yechish.....	47
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	48
Nazorat savollari.....	49
§9. Karno sikli.....	51
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	52
Nazorat savollari.....	53
§10. Gibbs–Gelmcols tenglamalari. Xarakteristik funksiyalar....	55
Namunaviy masalalar yechish.....	56
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	57
Nazariy savollar.....	58
§11. Kimyoviy muvozanat.....	59
§12. Haroratning muvozanat konstantasiga bog‘liqligi.....	62
Namunaviy masalalar yechish.....	64

Mustaqil yechish uchun masalalar.....	67
Nazariy savollar.....	68
§13. Fazaviy muvozanat. Klapeyron-Klauzius tenglamasi.....	69
Mustaqil masalalar yechish.....	73
Nazariy savollar.....	73
§14. Parsial molyar kattaliklar.....	75
Nazariy savollar.....	80
§14. Aralashish funksiyalari.....	81
Nazariy savollar.....	83
§15. Eritmalar konsentrasiyasini ifodalash usullari.....	84
Namunaviy masalalar yechish.....	85
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	86
Nazariy savollar.....	87
§16. Eritmalarning kolligativ xossalari.....	89
Namunaviy masalalar yechish.....	96
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	97
Nazariy savollar.....	98
Foydalaniladigan asosiy darsliklar va o‘quv qo‘llanmalar ro‘yxati.....	100
Mundarija.....	101