

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ

ФИЗИКАВИЙ ВА КОЛЛОИД КИМЁ КАФЕДРАСИ

Рўйхатга олинди:

№ _____

2019 й. «__» _____

“ТАСДИҚЛАЙМАН”

Ўқув ишлари бўйича проректор
проф.Солеев А.С.

_____ 2019 йил

Билим соҳаси:	100000 – Гуманитар соҳа
Таълим соҳаси:	140000 – Табiiй фанлар
Таълим йўналиши:	5140500 – кимё

Кимё йўналиши 4-курс талабалари учун

**ФИЗИКАВИЙ КИМЁНИНГ ТАНЛАНГАН БОБЛАРИ
ТАНЛОВ ФАНИДАН**

ЎҚУВ – УСЛУБИЙ МАЖМУА

Тузувчи:	Тробов Ҳ.Т.- Физикавий ва коллоид кимё кафедраси доценти, к.ф.д.
Кафедра мудири:	к.ф.д., профессор Мухамадиев Н.К.
Факултет ўқув-услубий кенгаши раиси	к.ф.н., доцент Рўзиев Э.А.
Факультет декани:	к.ф.н., доцент Мусулмонов Н.Х.

МУНДАРИЖА

- I. Силлабус, ишчи дастур.....
- II. Утилаётган фаннинг асосий назарий материаллари (Маърузалар матни)
- III. Семинар машгулотлар материаллари.....
- IV. Глоссарий.....



**«Физикавий ва коллоид кимё ва кимё» кафедраси
доценти, кимё фанлари доктори, ХамзаТурсунович
Тробов ҳақида маълумотнома**

1964 йил Самарқанд тумани Чордара қишлоғида туғилган. У 1989 йилда университетни имтиёзли диплом билан тугатиб, факультетда лаборант бўлиб ишга кирди. 1990-1991 йилларда илмий-тадқиқотчи сифатида Москва давлат университети кимё факультетининг физикавий кимё кафедрасида илмий изланишлар олиб борган. 1991-1994 йилларда Москва давлат университети аспирантурасини 02.00.04-«физикавий кимё» ихтисослиги бўйича ўтаган. 1994 йил Россияда хизмат кўрсатган фан арбоби, к.ф.д. профессор Горшков В.И. раҳбарлигида «Равновесия между моноионными формами ионов и растворами простых электролитов» мавзусидаги номзодлик диссертациясини химоя қилган ва кимё фанлари номзоди илмий даражасини олган. 1995-2000 йилларда Самарқанд давлат университети кимё факультети «физикавий ва коллоид кимё» кафедрасида ассистент лавозимида ишлаган. 2000 йилдан кафедрада катта ўқитувчи, 2003 йилдан доцент лавозимларида ишлаб келмоқда. Унга ЎРОА қарорига асосан «Физикавий кимё» мутахассислиги бўйича доцент унвони берилган.

Тробов Х.Т. СамДУ кимё факультети талабалари ва магистрантларига физикавий кимё, кинетика ва катализ, физ-коллоид кимё, юқори молекуляр бирикмалар кимёси, статистик термодинамика, эритмалар термодинамикаси, физикавий кимёнинг танланган боблари, физик-киёвий жараёнлар термодинамикаси, ион алмашилиш жараёнлари каби фанлардан марузаларни ўзбек, рус ва тожик тилларида ўқиб келмоқда.

Тробов Х.Т. «Оқава сувлар таркибидан керакли компонентларни ион алмашилиш хроматография усуллари ёрдамида ажратиш», «Полиэлектролит ва электролит эритмалари орасидаги мувозанатни термодинамик талқин қилиш» мавзусида илмий изланишлар олиб бормоқда. 2019 йили **Сувли эритмалардан қуйимолекуляр электролитларни ажратиб олишда полимер сорбентлардан фойдаланишнинг физик-кимёвий асослари** мавзусида докторлик диссертациясини химоя қилган. Унинг ҳозиргача **154 та** илмий-услубий мақолалари чоп этилган, улардан 32 таси хорижда нашр қилинган. 3та Давлат Патент гувоҳномасига эга. Илмий-услубий ишларидан 2 та уқув ва 11 таси услубий қўлланма ҳисобланади.

Тробов Х.Т. факультетда иқтидорли талабаларни танлаш ва уларни илмий изланишларга жалб этиш бўйича масъулдир. Хар йили вилоятда, Республикада ўтказиладиган кимё фанидан олимпиадаларда хакам сифатида фаол қатнашиб келмоқда. Тробов Х.Т. раҳбарлигида тайёрланган Самарқанд вилояти академик лицей ва урта мактаб уқувчиларидан 10 нафари Халқаро ва Республика фан олимпиадалари совриндорлари ҳисобланишади.

1.Силлабус, ишчи дастур

Фаннинг ишчи ўқув дастури ўқув, ишчи ўқув режа ва ўқув дастурига мувофиқ ишлаб чиқилди.

Тузувчилар:

Тробов Ҳ.Т. - СамДУ, «Физикавий ва коллоид кимё» кафедраси доценти, к.ф.д.

Такризчилар:

Давронов М.Д. - СамМИ «Биоанорганик ва биоорганик кимё» кафедраси профессори, к.ф.д.;

Мухаммадиев Н.Қ. - СамДУ, «Физикавий ва коллоид кимё» кафедраси профессори, к.ф.д.

Фаннинг ишчи ўқув дастури «Физикавий кимё» кафедрасининг 2019 йил “___” _____ даги “___” - сон йиғилишида муҳокамадан ўтган ва факультет кенгашида муҳокама қилиш учун тавсия этилган.

Кафедра мудири: _____ проф.Мухаммадиев Н.Қ.

Фаннинг ишчи ўқув дастури кимё факультети кенгашида муҳокама этилган ва фойдаланишга тавсия қилинган (2019 йил _____ даги ___-сонли баённома).

Факультет кенгаши раиси: _____ Н.Мусулмонов

**Келишилди: Ўқув-услубий бошқарма бошлиғи
_____ Б.Аликулов**

Кириш

«Физикавий кимёнинг танланган боблари» танлов курси замонавий кимёнинг назарий асосини ташкил этади. Ушбу фан материянинг “кимёвий” ҳаракат масалаларини талқин қилиш, кимёвий термодинамика ёрдамида кимё фани учун катта аҳамиятга эга бўлган “реакцияга кириш қобилияти” деган тушунчани талқин қилиш, физикавий кимё қонунларини жонли табиатнинг янгидан-янги моҳиятларини очиб беришда татбиқ этиш масалаларини камрайди.

Ўқув фанини мақсади ва вазифалар

Фанни ўқитишдан мақсад – талабаларда Физикавий кимё қонунларининг маъносини ёритиб бериш, шу қонунларнинг қўлланиш соҳаларини ўргатиш ва аниқ кимёвий масалаларни хал қилишда ушбу қонунларнинг амалий имкониятларини тўғри тушунтириш. Шу сабабли, физикавий кимёнинг танланган боблари фани асосларини ўрганишда, бу фаннинг барча бўлимлари ўртасидаги мавжуд боғлиқликни ёртиш каби тушунчалардан билим кўникма ва малака шакллантиришдир.

Фаннинг вазифаси – кимёнинг назарий қонунларидан турли масалаларни хал қилишда уддабуронлик билан фойдаланиш қобилиятини ривожлантириш, кимёвий реакциялар маҳсулдорлигини аниқ ҳисоблаш. Турли ҳисоблаш ишларида маълумотномалардан унумли фойдалана олиш. Термодинамик катталикларнинг тақрибий қийматларини топиш. Турли ҳолат диараммаларидан тўғри фойдаланишдан иборат.

Фан бўйича талабаларнинг билимига, кўникма ва малакасига қўйиладиган талаблар

“Физикавий кимёнинг танланган боблари” ўқув фанини ўзлаштириш жараёнида амалга ошириладиган масалалар доирасида бакалавр

- термодинамик система, изоляцияланган система, ёпиқ система, очик система, гомоген ва гетероген системалар, узлуксиз система, системанинг ҳолати, термодинамик параметрлар, термодинамик жараён, ҳолат функцияси, айланма жараён, изобар, изотерм, адиабат, изохор, изобар-изотерм ва изохор-изотерм жараёнлар, қайтар ва қайтмас жараёнлар. Интенсив ва экстенсив катталикларни **билиши керак**;

- идеал газ қонунлари: Клапейрон-Менделеев, Бойль-Мариотт, Шарль-Гей-Люссак. Универсал газ доимийси. Ҳолат тенгламалари ва термик коэффицентлар. Термодинамиканинг қонунлари. Кимёвий мувозанат. Статистик термодинамика. Чизикли термодинамика. Фазавий мувозанат. Эритмалар. Электрокимё **кўникмаларига эга бўлиши керак**;

- физикавий кимёнинг танланган боблари курсини чуқур ўзлаштириш учун кимё фанларидан ташқари олий математика ва физика фанларидан чуқур билим ва **малакаларига эга бўлиши керак**.

Фаннинг ўқув режадаги бошқа фанлар билан ўзаро боғлиқлиги ва услубий жиҳатдан узвий кетма-кетлиги.

Дастурни амалга ошириш ўқув режасида назарда тутилган математик ва табиий, умумқасбий ва ихтисослик фанларидан етарли билим ва кўникмаларга эга бўлишлик талаб этилади.

Фаннинг ишлаб чиқаришдаги ўрни

Физикавий кимёнинг танланган боблари курси халқ хўжалигида кенг миқёсда йўлга қўйилган ишлаб чиқариш корхоналарида бораётган жараёнларни, масалан, электрокимёвий, гидрометаллургия, гальваник ишлаб чиқариш ва бошқаларни назарий тушунтириб беради.

Фанни ўқитишда замонавий ахборот ва педагогик технологиялар

Дастурдаги мавзуларни ўқишда таълимнинг замонавий усулларида кенг фойдаланиб, ўқув жараёни янги педагогик технологиялар асосида ташкил этиш самарали натижа беради. Фанни ўзлаштиришда дарслик, ўқув ва услубий қўлланмалар, тарқатма материаллар, электрон материаллар, слайдлар, плакатлардан ҳамда мультимедиядан фойдаланишда ва “Интернет” тизимидаги маълумотлар кенг ёритилади. Маъруза, амалий ва лаборатория дарсларига мос равишдаги илғор педагогик технологиялардан фойдаланилади.

“Физикавий кимёнинг танланган боблари” фанидан машғулотларнинг мавзулар ва соатлар бўйича тақсимланиши:

N	Мавзулар номи	Жами соат	Маъруза	Семинар	Мустак ил таълим
1	Кимёвий термодинамика асослари.	18	4	2	12
2	Кимёвий мувозанат.	7	2	1	4
3	Статистик термодинамика.	8	2		6
4	Фазавий мувозанат.	12	4		8
5	Эритмалар.Эрувчанлик. Шредер тенгламаси.	13	4	1	8
6	Электрокимё.	8	2		6
		66	18	4	44

Асосий қисм

Фаннинг назарий машғулотлари мазмуни

Кимёвий термодинамика асослари. Асосий тушунчалар: термодинамик система, изоляцияланган система, ёпиқ система, очик система, гомоген ва гетероген системалар, узлуксиз система, системанинг холати, термодинамик параметрлар, термодинамик жараён, холат функцияси, айланма жараён, изобар, изотерм, адиабат, изохор, изобар-изотерм ва изохор-изотерм жараёнлар, қайтар ва қайтмас жараёнлар. Интенсив ва экстенсив катталиклар.

Термодинамикани биринчи қонунининг таърифлари. Термодинамика биринчи қонунининг математик ифодаси, унинг интеграл, дифференциал ҳамда хусусий кўринишлари. Калорик коэффициентлар. Термодинамиканинг биринчи қонунини калорик коэффициентлар орқали ифодалаш. Энтальпия.

Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган хулосалар. Термокимё. Хосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари. Иссиқлик сиғимининг ҳароратга боғлиқлиги. Реакция иссиқлик эффектининг ҳароратга боғлиқлиги. Кирхгоф тенгламаси.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни ва унинг таърифлари: Томсон (Кельвин), Оствальд, Клаузиус, Каратеодори. Энтропия тушунчаси. Карно цикли. Қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни. Изоляцияланган системаларда термодинамик жараённинг ўз-ўзича боришини, йўналиши ва чегарасини белгиловчи умумий кўрсаткич. Максимал иш тушунчаси. Қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни. Тўлиқ қайтмас жараёнлар. Қайтмас ўз-ўзидан борувчи жараёнлар учун изоляцияланган системада, изотермик қайтар жараёнлар ҳамда циклик қайтмас жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодалари.

Кимёвий мувозанат. Массалар таъсири қонуни. Мувозанат константалари. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси (Вант-Гофф тенгламаси). Кимёвий реакциянинг изобарик ва изохорик тенгламалари. Кимёвий мойиллик. Реал системаларнинг термодинамикаси. Льюис-Рендалл постулоту. Учувчанлик (фугитивлик) ва активлик тушунчалари. Термодинамиканинг учинчи қонуни. Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулоту. Абсолют энтропия. Планк постулотидан келиб чиқадиган хулосалар.

Статистик термодинамика. Статистик термодинамика вазибалари. Макро ва микрохолатлар ва термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси. Больцман тенламаси. Статистик термодинамиканинг постулоту. Холатлар бўйича йиғинди. Больцман тақсимоти. Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар. Уларни холатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш. Аралашуш энтропияси. Илгарилама, тебранма, айланма ва электрон ҳаракатлар холатлари бўйича йиғиндилар.

Фазавий мувозанат. Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси тушунчалари. Гиббснинг фазалар қоидаси. Системанинг вариантлиги. Бир компонентли системалар учун фазалар қоидаси. Сув ва олтингугурт учун холат диаграммалари. Буғланиш эгриси учун Клапейрон–Клаузиус тенгламасининг дифференциал ва интеграл кўринишлари. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар. Физик-кимёвий анализ.

Икки компонентли системалар. Совуш ва холат диаграммалари. Холат диаграммаларининг турли кўринишлари: кимёвий таъсир бўлмаган ва қаттиқ эритма ҳосил қилмайдиган; кимёвий таъсир бўлмаган ва чексиз эрийдиган қаттиқ эритмалар ҳосил қилувчи; кимёвий таъсир бўлмаган ва чекли эрийдиган қаттиқ эритмалар ҳосил қилувчи; конгруэнт суюқланувчи барқарор кимёвий бирикмалар тутган (қаттиқ эритмалар ҳосил бўлмайдиган); инконгруэнт суюқланувчи беқарор кимёвий бирикмалар тутган системаларнинг холат диаграммалари.

Уч компонентли системалар. Уч компонентли системанинг таркибини ифодалашда Гиббс ва Розебум усуллари. Бир хил ионли ва эвтоникага эга бўлган икки туз эритмасининг холат диаграммаси.

Эритмалар. Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар. Парциал моляр катталиклар. Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенламалари. Эритмаларнинг замонавий назарияси: сольватланиш ва гидратланиш, сольват қават тушунчаси. Активлик, активлик коэффициенти. Учувчанлик, учувчанлик коэффициенти. Компонентнинг эритма устидаги буғ босими. Рауль ва Генри қонунлари. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар учун Рауль ва Генри қонунлари. Диффузия ва осмос. Осмотик босим қонунлари. Таксимланиш коэффициенти. Экстракция. Суяқлик-буғ мувозанати. Гиббс-Коновалов қонунлари. Вревский қонунлари. Азеотроп аралашмалар ва уларнинг хоссалари.

Электрокимё. Электролит эритмаларнинг тузилишлари ҳақида тушунчалар. (Т.Гродгус, М.Фарадей, С Аррениус). Аррениус назарияси. Ионларнинг ўзаро таъсирини термодинамик нуқтаи назаридан ифодалаш. Фаоллик ва фаоллик коэффициентлари. Дебай-Хюккель назариясининг асосий эҳтимолликлари. Ион атмосферасининг потенциали. Электролитлар ҳақида замонавий тушунчалар. Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик. Ионлар ҳаракатчанлиги ва Кольрауш қонуни. Ташиш сони. Оствальднинг суюлтириш қонуни. Кондуктометрик титрлаш. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини кимёвий ва электрокимёвий амалга ошириш усуллари. Электрокимёвий жараёнлар термодинамикаси. Мувозанатдаги электрокимёвий занжирлар ва уларнинг ЭЮК, Нернст ва Гиббс-Гельмгольд тенламалари. Электрод потенциалининг ҳосил бўлиши. Диффузион ва оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари. Электродларни синфлаш. Стандарт электродлар. ЭЮК ни аниқлаш усуллари. Потенциометрик титрлаш.

Семинар машғулотларнинг тахминий тавсия этиладиган мавзулари:

Семинар машғулотларида, маърузаларда ўтилган мавзулар янада мустахкамланади ва конкретлаштирилади ҳамда турли мавзуларга бағишланган мисол ва масалалар кўриб чиқилади.

Семинар машғулотларнинг тахминий тавсия этиладиган мавзулари:

1. Термодинамиканинг биринчи қонуни. Ички энергия, энтальпия, ҳар хил жараёнлардаги ишларни ҳисоблаш.
2. Иссиқлик жараёни. Гесс қонуни. Термокимёвий ҳисоблар. Термодинамиканинг иккинчи қонуни.
3. Кимёвий мувозанат.

Семинар машғулотларида, маърузаларда ўтилган мавзулар янада мустахкамланади ва конкретлаштирилади ҳамда турли мавзуларга бағишланган мисол ва масалалар кўриб чиқилади.

Семинар машғулотларни ташкил этиш бўйича кафедра профессор-ўқитувчилари томонидан кўрсатма ва тавсиялар ишлаб чиқилади. Унда талабалар асосий маъруза мавзулари бўйича олган билим ва кўникмаларини амалий масалалар ечиш орқали янада бойтадилар. Шунингдек, дарслик ва ўқув қўлланмалар асосида талабалар билимларини мустахкамлашга эришиш, тарқатма материаллардан фойдаланиш, илмий мақолалар ва тезисларни чоп этиш орқали талабалар билимини ошириш, масалалар ечиш, мавзулар бўйича кўргазмаларни қуроллар тайёрлаш ва бошқалар тавсия этилади.

Изоҳ: фан ишчи дастурини шакллантириш жараёнида амалий машғулотлар вақтида ўтиш шарт бўлган мавзулар рўйхати мазкур рўйхат асосида белгиланади.

Изоҳ: фан ишчи дастурини шакллантириш жараёнида семинар машғулотларида ўзлаштириш шарт бўлган мавзулар рўйхати мазкур рўйхат асосида белгиланади.

Мустақил ишни ташкил этишнинг шакли ва мазмуни

Мустақил иш ўқитувчининг талабаларга аввалдан бериб қўйиладиган фаннинг мавзулари асосида ташкил этилади. Мустақил иш учун қуйидаги топшириқларни бажариш тавсия этилади.

- дарслик ва ўқув қўлланмалар бўйича фан боблари ва мавзуларини ўрганиш;
- тарқатма материаллар бўйича маърузалар қисмини ўзлаштириш;
- махсус адабиётлар бўйича фанлар бўлимлари ёки мавзулари устида ишлаш;
- талабанинг ўқув-илмий-тадқиқот ишларини бажариш билан боғлиқ бўлган фанлар бўлимлари ва мавзуларини чуқур ўрганиш;
- фаол ва муаммоли ўқитиш услубидан фойдаланиладиган ўқув машғулотлари;
- масофавий (дистанцион) таълим.

Тавсия этилаётган мустақил ишларнинг мавзулари:

1. Реакцияларнинг стандарт иссиқлик эффекти. Иссиқлик эффектнинг хароратга боғлиқлиги. Кирхгофф формуласи.
2. Ҳар хил жараёнлардаги энтропия ўзгаришини ҳисоблаш. Характеристик функциялар.
3. Аралашмалар энтропиясини ҳисоблаш.
4. Термодинамик қийматлар асосида мувозанат константасини ҳисоблаш.
5. Бир ва икки атомли газларнинг термодинамик функцияларини ҳисоблаш. Чизикли жараёнлар термодинамикаси.
6. Электрокимёвий жараёнлар термодинамикаси.

Изоҳ: фан ишчи дастурини шакллантириш жараёнида мустақил ўзлаштириш шарт бўлган мавзулар рўйхати мазкур рўйхат асосида белгиланади.

Талабалар мустақил таълимнинг мазмуни ва ҳажми

№	Мустақил таълим мавзулари	Берилган топшириқлар	Бажарилиш муддати	Ҳажми (соатда)
1	Реакцияларнинг стандарт иссиқлик эффекти. Иссиқлик эффектнинг хароратга боғлиқлиги. Кирхгофф формуласи.	Адабиётлардан конспект қилиш. Индивидуал топшириқларни бажариш.	1-2-хафта	8

2	Хар хил жараёнлардаги энтропия ўзгаришини ҳисоблаш. Характеристик функциялар	Адабиётлардан конспект қилиш. Индивидуал топшириқларни бажариш.	1-2-хафта	6
3	Аралашмалар энтропиясини ҳисоблаш	Адабиётлардан конспект қилиш. Индивидуал топшириқларни бажариш.	1-2-хафта	6
4	Термодинамик қийматлар асосида мувозанат константасини ҳисоблаш	Адабиётлардан конспект қилиш.	1-2-хафта	8
5	Бир ва икки атомли газларнинг термодинамик функцияларини ҳисоблаш. Чизикли жараёнлар термодинамикаси.	Адабиётлардан конспект қилиш. Индивидуал топшириқларни бажариш.	1-2-хафта	8
6	Электрокимёвий жараёнлар термодинамикаси.	Адабиётлардан конспект қилиш. Индивидуал топшириқларни бажариш	1-2-хафта	8

Жами:

44

Изоҳ: фан ишчи дастурини шакллантириш жараёнида мустақил ўзлаштириш шарт бўлган мавзулар рўйхати мазкур рўйхат асосида белгиланади.

Дастурнинг информатсион –услугий таъминоти

Дастурдаги мазуларни ўтишда талимнинг замонавий усулларида кенг фойдаланиб, ўқув жараёнини янги педагогик технологиялар асосида ташкил этиш самарали натижа беради. Фан замонавий педагогик технологиянинг “Ақлий хужум”, “Кластер”, “Бумеранг”, “Интерфаол” сингари усуллари орқали ҳамда слайдлар, мультимедиа намоишлари билан ўтказилади.

“Физикавий кимёнинг танланган боблари” фанидан талабалар билимини рейтинг тизими асосида баҳолаш мезони.

“Физикавий кимёнинг танланган боблари” фани бўйича рейтинг жадваллари, назорат тури, шакли, сони ҳамда ҳар бир назоратга ажратилган максимал балл, шунингдек жорий ва оралиқ назоратларининг саралаш баллари ҳақидаги маълумотлар фан бўйича биринчи машғулотда талабаларга эълон қилинади.

Фан бўйича талабаларнинг билим савияси ва ўзлаштириш даражасининг Давлат таълим стандартларига мувофиқлигини таъминлаш учун қуйидаги назорат турлари ўтказилади:

жорий назорат (ЖН) – талабанинг фан мавзулари бўйича билим ва амалий кўникма даражасини аниқлаш ва баҳолаш усули. Жорий назорат фаннинг хусусиятидан келиб чиққан ҳолда амалий машғулотларда оғзаки сўров, тест ўтказиш, суҳбат, назорат иши, коллеквиум, уй вазифаларини текшириш ва шу каби бошқа шаклларда ўтказилиши мумкин;

оралиқ назорат (ОН) – семестр давомида ўқув дастурининг тегишли (фанларнинг бир неча мавзуларини ўз ичига олган) бўлими тугаллангандан кейин талабанинг назарий билим ва амалий кўникма даражасини аниқлаш ва баҳолаш усули. Оралиқ назорат бир семестрда икки марта ўтказилади ва шакли (ёзма, оғзаки, тест ва хоказо) ўқув фанига ажратилган умумий соатлар ҳажмидан келиб чиққан ҳолда белгиланади;

якуний назорат (ЯН) – семестр якунида муайян фан бўйича назарий билим ва амалий кўникмаларни талабалар томонидан ўзлаштириш даражасини баҳолаш усули. Якуний назорат асосан таянч тушунча ва ибораларга асосланган “Ёзма иш” шаклида ўтказилади.

ОН ўтказиш жараёни кафедра мудири томонидан тузилган комиссия иштирокида мунтазам равишда ўрганиб борилади ва уни ўтказиш тартиблари бузилган ҳолларда, **ОН** натижалари бекор қилиниши мумкин. Бундай ҳолларда **ОН** қайта ўтказилади.

Олий таълим муассасаси раҳбарининг буйруғи билан ички назорат ва мониторинг бўлими раҳбарлигида тузилган комиссия иштирокида **ЯН** ни ўтказиш жараёни мунтазам равишда ўрганиб борилади ва уни ўтказиш тартиблари бузилган ҳолларда, **ЯН** натижалари бекор қилиниши мумкин. Бундай ҳолларда **ЯН** қайта ўтказилади.

Талабанинг билим савияси, кўникма ва малакаларини назорат қилишнинг рейтинг тизими асосида талабанинг фан бўйича ўзлаштириш даражаси баллар орқали ифодаланади.

“Физикавий кимёнинг танланган боблари” фани бўйича талабаларнинг семестр давомидаги ўзлаштириш кўрсаткичи 100 баллик тизимда баҳоланади.

Ушбу 100 балл баҳолаш турлари бўйича қуйидагича тақсимланади: Я.Н.-30 балл, қолган 70 балл эса Ж.Н.-35 балл ва О.Н.-35 балл қилиб тақсимланади.

Балл	Баҳо	Талабаларнинг билим даражаси
86-100	Аъло	Хулоса ва қарор қабул қилиш. Ижодий фикрлай олиш. Мустақил мушоҳада юрита олиш. Олган билимларини амалда қўллай олиш. Моҳиятини тушунтириш. Билиш, айтиб бериш. Тасаввурга эга бўлиш.
71-85	Яхши	Мустақил мушоҳада қилиш. Олган билимларини амалда қўллай олиш. Моҳиятини тушунтириш. Билиш, айтиб бериш. Тасаввурга эга бўлиш.
55-70	Қониқарли	Моҳиятини тушунтириш. Билиш, айтиб бериш, тасаввурга эга бўлиш.
0-54	Қониқарсиз	Аниқ тасаввурга эга бўлмаслик. Билмаслик.

- Фан бўйича саралаш бали 55 баллни ташкил этади. Талабанинг саралаш балидан паст бўлган ўзлаштириши рейтинг дафтарчасида қайд этилмайди.
- Талабаларнинг ўқув фани бўйича мустақил иши жорий, оралик ва якуний назоратлар жараёнида тегишли топшириқларни бажариши ва унга ажратилган баллардан келиб чиққан ҳолда баҳоланади.
- Талабанинг фан бўйича рейтинги қуйидагича аниқланади:

$$R = \frac{V \cdot O'}{100},$$

- бунда: V – - семестрда фанга ажратилган умумий ўқув юкласи (соатларда); O' - фан бўйича ўзлаштириш даражаси (балларда).
- Фан бўйича жорий ва оралик назоратларга ажратилган умумий баллнинг 55 фоизи саралаш балл ҳисобланиб, ушбу фоиздан кам балл тўплаган талаба якуний назоратга киритилмайди.
- Жорий **ЖН** ва оралик **ОН** турлари бўйича 55 бал ва ундан юқори бални тўплаган талаба фанни ўзлаштирган деб ҳисобланади ва ушбу фан бўйича якуний назоратга кирмаслигига йўл қўйилади.
- Талабанинг семестр давомида фан бўйича тўплаган умумий бали ҳар бир назорат туридан белгиланган қоидаларга мувофиқ тўплаган баллари йиғиндисига тенг.
- **ОН** ва **ЯН** турлари календар тематик режага мувофиқ деканат томонидан тузилган рейтинг назорат жадваллари асосида ўтказилади.
- **ЯН** семестрнинг охириги 2 ҳафтаси мобайнида ўтказилади.
- **ЖН** ва **ОН** назоратларда саралаш балидан кам балл тўплаган ва узрли сабабларга кўра назоратларда қатнаша олмаган талабага қайта топшириш учун, навбатдаги шу назорат туригача, сўнгги жорий ва оралик назоратлар учун эса якуний назоратгача бўлган муддат берилади.
- Талабанинг семестрда **ЖН** ва **ОН** турлари бўйича тўплаган баллари ушбу назорат турлари умумий балининг 55 фоизидан кам бўлса ёки семестр якуний жорий, оралик ва якуний назорат турлари бўйича тўплаган баллари йиғиндиси 55 балдан кам бўлса, у академик қарздор деб ҳисобланади.
- Талаба назорат натижаларидан норози бўлса, фан бўйича назорат тури натижалари эълон қилинган вақтдан бошлаб бир кун мобайнида факультет деканига ариза билан мурожаат этиши мумкин. Бундай ҳолда факультет деканининг тақдимномасига кўра ректор буйруғи билан 3 (уч) аъзодан кам бўлмаган таркибда апелляция комиссияси ташкил этилади.
- Апелляция комиссияси талабаларнинг аризаларини кўриб чиқиб, шу куннинг ўзида ҳулосасини билдиради.
- Баҳолашнинг ўрнатилган талаблар асосида белгиланган муддатларда ўтказилиши ҳамда расмийлаштирилиши факультет декани, кафедра

мудури, ўқув-услугий бошқарма ҳамда ички назорат ва мониторинг бўлими томонидан назорат қилинади.

Яқуний назоратда “Ёзма иш”ларни баҳолаш мезони

Яқуний назорат “Ёзма иш” шаклида амалга оширилганда, синов кўп вариантли усулда ўтказилади. Ҳар бир вариант 4 та назарий савол ва 1 та масаладан иборат. Назарий саволлар фан бўйича таянч сўз ва иборалар асосида тузилган бўлиб, фаннинг барча мавзуларини ўз ичига қамраб олган.

Ҳар бир назарий саволга ёзилган жавоблар бўйича ўзлаштириш кўрсаткичи 0-6 балл оралиғида баҳоланади. Масала ечиш ҳам 0-6 балл оралиғида баҳоланади. Талаба максимал 30 балл тўплаши мумкин.

Ёзма синов бўйича умумий ўзлаштириш кўрсаткичини аниқлаш учун вариантда берилган саволларнинг ҳар бири учун ёзилган жавобларга кўйилган ўзлаштириш баллари қўшилади ва йиғинди талабанинг яқуний назорат бўйича ўзлаштириш бали ҳисобланади.

Фойдаланиладиган асосий дарсликлар ва ўқув қўлланмалар рўйхати

1. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. A.P.Ch.E. University of Maryland, 2015, 504 p.
2. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У. “Физикавий кимё”. “Университет”, 2015, 436 бет.
3. Anatol Malijevsky Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.
4. Усмонов Х.У., Рустамов Х.Р., Рахимов Х.Р. Физик химия. Тошкент: “Ўқитувчи”, 1974.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М. “Химия”: 2002.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: Учеб. пособие М: «Высшая школа», 1978. 296 с.
7. Статистик термодинамика: Ўқув қўлланма. Тузувчи Б.У. Саъдуллаев, Тошкент, 1990.

Қўшимча адабиётлар

1. Физическая химия. Под.ред. П.В. Никольского М.: “Химия”. 1988.
2. Эмануэль Н.М., Кноре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: “Высшая школа”, 1984.
3. Смирнова Е.А. Курс статистической термодинамики в физической химии: Учеб. пособие 2-е изд. М: «Высшая школа», 1982. 456 с.
4. Кудряшев И.Б., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. 1991.
5. Тробов Х.Т., Холиков А.Ж. Физикавий кимё. Услугий кулланма, Самарканд. СамДУ, 2017, 156 б.
6. Тробов Х.Т. Термодинамика. Услугий кулланма, Самарканд. СамДУ, 2011, 92 б.
7. Тробов Х.Т. Физикавий кимёдан масалалар туплами. Услугий кулланма, Самарканд. СамДУ, 2011, 84 б.
8. www.Ziyo.net
9. <http://www//uralrti/ru>

II. Маърузалар матни Маъруза-1.

Термодинамиканинг қонунлари

Режа:

1. Термодинамиканинг нолинчи қонуни. Термик мувозанат
2. Термодинамика биринчи қонуни
3. Термодинамика иккинчи қонуни

Таянч иборалар: иссиқлик, иш, ички энергия, параметрлар, энтальпия, ўлчов бирликлар.

Термодинамика *therme* –иссиқлик, *dinamis*-ҳаракат сўзларидан келиб чиққан бўлиб, иссиқлик ҳаракатини ўрганади.

Термодинамика –иссиқлик таъсири остида жараёнларнинг ўтишини ўрганади. Термодинамиканинг иккита асосий ва битта хусусий қонуни бор.

Термодинамика- системанинг дастлабки ва охириги ҳолатларига асосланиб турли жараёнларнинг ўтишини ва мувозанат ҳолатини ўрганади.

1931 йилда Фаулер нолинчи қонунга таъриф берди ва бу қонун термик мувозанат қонуни дейилади.

Агар икки система учинчи система билан термик мувозанатда бўлса, улар ўзаро термик мувозанатда бўлади. Термодинамиканинг нолинчи қонуни системанинг муҳим хоссасини тушунтиради. Бу температура билан ўлчанади ёки системанинг энергетик ҳолатини характерлайди.

Термик коэффицентлар

Системалар ҳолатини ифодалаш учун учтадан иккита мустақил параметрларни билиш kifоядир. Система ҳолати $f(P,V,T) = 0$ функция орқали ифодаланиб ва иккита мустақил параметрларнинг бир-бирига боғлиқлиги куриб чиқилади.

Масалан : $V=f(T,P)$

бўлса, бу функция дифференциалланса

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

$V=\text{const}$ бўлса,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dT + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0 \quad \text{бу тенглама } dT \text{ га бўлинади}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

ёки

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

Бу ердан

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$$

келиб чиқади, бу учала параметрларни бир-бирига боғловчи энг умумий тенглама ҳисобланади. Бундай тенгламаларни функционал боғланишга эга

бўлган ҳар қандай уч ўзгарувчи учун ҳосил қилиш мумкин. Тенгламадаги хусусий ҳосилалар фазаларнинг муайян хоссасига боғлиқ.

$$\alpha_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{1}{V_0} \quad \text{термик кенгайиш коэффeценти}$$

V_0 - фазанинг стандарт температурадаги ҳажми

$$\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{1}{P_0} \quad \text{босимнинг ошиш коэффeценти}$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \frac{1}{V_0} \quad \text{изотермик сиқилиш коэффeценти}$$

V_0' - стандарт босим ва ҳар қандай температурадаги ҳажм.

Бу кийматлар умумий тенгламага қўйилса

$$\frac{\beta \cdot V_0' \cdot \alpha_P \cdot P_0}{\alpha_{V,2} \cdot V_0} = -1$$

келиб чиқади.

$V_0 \approx V_0'$ (суюқ ва каттиқ моддалар учун бўлмаганлиги учун).

Термодинамиканинг I қонуни. Термодинамиканинг I қонуни бу – энергиянинг сақланиш қонунининг хусусий ҳолидир.

Таърифлари : 1. Энергия йўқолмайди ва йўқдан бор бўлмайди.

2. Биринчи турли абадий двегатель яратиш мумкин эмас.

3. Изоляцияланган системада энергиянинг умумий миқдори ўзгармас .

Агар система томонидан энергия ютилса , эндотермик жараён дейилади ва $+Q$ билан ифодаланади. Агар система томонидан энергия ажралиб чиқса, экзотермик жараён дейилади ва $-Q$ билан ифодаланади. Агар система айланма жараён натижасида уз ҳолатига қайтиб келса унда системага берилган иссиқлик ва бажарилган иш ўзаро тенг бўлади. Система томонидан бажарилган ишни A билан белгиласак, $+A$ система томонидан бажарган иш, $-A$ система устида ташқи кучлар таъсири остида бажарилган иш. Бундай иссиқлик ва иш орасидаги фарқ ҳар қандақ система учун доимий бўлиб , ўзгариш йўлига боғлиқ эмаслиги келиб чиқади, демак $(Q-A)$ системанинг муайян хоссасининг ўзгаришини ифодалайди, бу хосса ички энергия дейилади.

$$Q - A = \Delta U$$

Ички энергия ўзгариши:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$Q = \Delta U + A$$

Охирги ифода термодинамика биринчи қонунининг математик ифодасидир.

Агар системада чексиз кичик узгариш бўлса , у ҳолда термодинамиканинг I қонуни

$$\delta Q = dU + \delta A$$

шаклида ёзилади ва I қонуннинг математик ифодасининг дифференциал кўриниши дейилади.

Термокимёда қўлланиладиган энг асосий тушунча – реакциянинг иссиқлик эффектидир.

Реакциянинг иссиқлик эффекти деб – реакция натижасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдорига айтилади.

Термокимё бажарилиши учун қуйидаги шартлар бажарилиши керак.

1) P босим ёки V - ҳажм ўзгармас бўлса. 2) Фақат кенгайиш иши бажарилса, $\delta A = p dV$ 3) $T_{даст} = T_{охир}$. Системанинг дастлабки ва охири ҳолатларида температуралар бир хил бўлиши керак. Термокимёда 2 турли иссиқлик эффекти қабул қилинган. Q_v ва Q_p ўзгармас ҳажм ва босимдаги иссиқлик.

$$\delta Q = dU + p dV$$

агар $V = const.$ $\delta Q = dU$ бўлади.

$$\int \delta Q = \int_1^2 dU \quad Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти жараен давомида ички энергиянинг ўзгаришига тенг.

Агар $P = const$ бўлса,

$$\delta Q = dU + p dV$$

$$Q_p = \int_1^2 dU + p \int_1^2 dV = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = \\ = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad U + PV \equiv H$$

бўлади. Бу катталиқ система функцияси бўлиб, энтальпия дейилади.

Жараённинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти энтальпия ўзгаришига боғлиқ.

Хулоса. Реакциянинг иссиқлик эффекти система бирор хоссасининг ўзгаришига тенг. Таъриф. Агар босим ёки ҳажм ўзгармас бўлса, реакциянинг иссиқлик эффекти ўзгармас бўлиб, система босиб утган йўлига боғлиқ бўлмасдан фақат дастлабки ва охири моддалар табиатига ва ҳолатига боғлиқ.

Умуман олганда реакциянинг иссиқлик эффекти $Q_p = \Delta H_p$ ва $Q_v = \Delta U_v$ бўлади. Реакциянинг иссиқлик эффектларини ΔU ; ΔH ва жуда оз миқдорда босимга боғлиқ бошқа термодинамик функцияларини таққослаш учун моддаларнинг стандарт ҳолатлари деган тушунча киритилади.

Гесс қонунининг амалий жиҳати шундан иборатки, унинг ёрдамида химиявий реакциянинг иссиқлик эффектини бошқа реакцияларнинг иссиқлик эффектлари орқали ҳисоблаш мумкин.

Гесс қонунидан иккита хулоса келиб чиқади: моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги. Таъриф. 1 моль мураккаб модданинг оддий моддалардан ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори ҳосил бўлиш иссиқлиги дейилади.

$$Q_v = \Delta U = U_{\text{махсулот}} - U_{\text{дастлабки}} = \sum_1^j \nu_j \underline{u}_j - \sum_1^i \nu_i \underline{u}_i$$

Худди шундай ўзгармас босимда

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{махсул}} - H_{\text{дастл}} = \sum_1^j \nu_j \underline{H}_j - \sum_1^i \nu_i \underline{H}_i$$

Оддий моддалар учун $H_{x, \text{бўлиш}} = 0$ бўлади.

$$\Delta H_T = \sum_1^j \nu_j \Delta_f H_i - \sum_1^i \nu_i \Delta_f H_i$$

$$\left\{ \begin{aligned} Q_p = \Delta_T H &= \sum_1^i \nu_i \Delta_c H_i - \sum_1^j \nu_j \Delta_c H_j \end{aligned} \right.$$

Ёниш иссиқлиги. 1 моль модда ёнганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори ёниш иссиқлиги дейилади.

$$Q_p = \Delta_T H = \sum_1^i \nu_i \Delta_c H_i - \sum_1^j \nu_j \Delta_c H_j$$

Шуни қайд қилиш керакки, кўпчилик ҳолларда реакциянинг иссиқлик эффектини тажриба орқали аниқлаш мумкин эмас, бундай ҳолларда реакцияларнинг иссиқлик эффектларини ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари орқали ҳисоблаш мумкин.

Ёниш: Дастлабки моддалар ёниш иссиқликлари йиғиндисидан маҳсулотлар ёниш иссиқликлари йиғиндисини айирмаси.

Ҳосил бўлиш. Маҳсулотлар ҳосил бўлиши иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддалар ҳосил бўлиши иссиқликлари йиғиндилари айирмасидан иборат.

Кимевий реакциялар иссиқлик эффектнинг температурага боғлиқлигини Кирхгоф қонуни изоҳлайди.

$$\Delta H_T = \int_0^T \Delta C_p dT + \Delta H_0^0$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT$$

стандарт ҳолатдаги Кирхгоф тенгламаси

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT$$

Одатда $T = 0$ да реакция бормайди, шунинг учун $T_1 \rightarrow T_2$

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

хисоблашлар қулай булиш учун $T_1 = 298,15^0 K$ температура олинади.

Интеграл остидаги ифодани ҳисоблаш учун $C_p = f(T)$ ни билиш керак. Ҳисоблашлар уч аниқликда олиб борилади.

$$1) \Delta C_p = 0 (C_p = const)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_T = const$$

ёки $\Delta C_p \neq f(T)$ демак $\Delta H \neq f(T)$ тақрибий.

$$2) \Delta C_p = const \quad \Delta H_{T_2} = H_{T_1}^0 - \Delta C_p T$$

3) Катта аниқликда ҳисоб $C_p = f(T)$

$$C_p = a + bT + cT^2 + c^1T^{-2} + \dots$$

Термодинамика II қонуни мантиқий йўл билан система ҳолати параметрларини ўзаро боғланиш қонуниятини топиш имконини беради. Бу қонуниятлар ёрдамида фақатгина процесс йўналиш масалаларини ечиш эмас, балки химия, физика ва техникада катта аҳамиятга эга бўлган фундаментал натижаларига эришиш мумкин.

Асосий тенглама

$$\delta Q = TdS \quad (\text{I нчи қонунда } dU = \delta Q - pdV - \delta\omega^1)$$

Бу ерда элементар иссиқлик турли иш бажариши тенгламаларига ўхшатиб ифодалаш; яъни кучни бирор координата орттирмасига кўпайтмаси. Тенгламада куч урнида T қўйилган, координата ҳолатининг янги функцияси – энтропия.

II қонун таърифлари Клаузиус постулати: иссиқлик ўзидан –ўзи совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтмайди; яъни, бирдан бир натижаси совуқ жисмдан иссиқликни иссиқ жисмга ўтказиш бўлган процессни амалга ошириши мумкин эмас.

Томсон постулати: системадаги энг совутилган жисм иссиқлиги ҳисобида иш бажарилиши мумкин эмас.

Бирлаштирсак: Айлана процесс натижасида манфий процесс амалга оширилмайди.

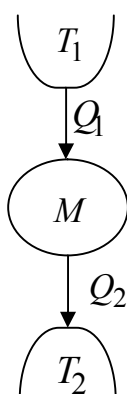
Перпитум мобили: II нчи турли абадий двигателъ яратилиши мумкин эмас. Бу таърифлар (постулатларни) назарий жиҳатдан исботлаб бўлмайди. Лекин улардан келиб чиқадиган хулосалар ҳамма вақт бажарилади, демак тўғри.

Термодинамиканинг II қонуни системалардаги процесслар йўналиши ва қарор топадиган мувозанатни ўрганади. Иссиқлик машиналари ишлаш принципларини ўрганиш асосида вужудга келади. – Иссиқлик машиналар

иссиқликни ишга айлантирадиган машиналар. 1824 й С.Карно – “Оловнинг юритувчи кучи тўғрисидаги мулоҳазалар” китобини ёзди.

$$\eta = \frac{A}{Q} \quad \text{Ф И К} \quad \eta_{\max} = 1$$

Карнога биноан



$$Q = Q_1 - Q_2 = A$$

Клапейрон ривожлантирди – циклда бажарган иш

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

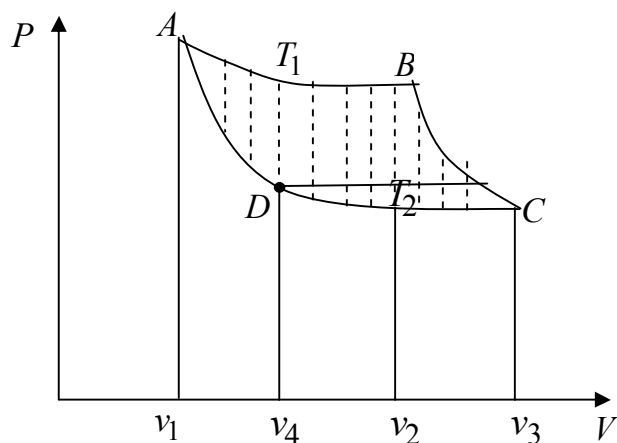
$$A_2 = C_v (T_1 - T_2)$$

$$A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = RT_2 \frac{V_3}{V_4}$$

$$A_4 = C_v (T_2 - T_1)$$

$$A_{\text{цикл}} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Сарфланган иссиқлик



$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \eta = \frac{A_u}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Демак Карно цикли Ф И К фақат иссиқлик манбаълари температураларига боғлиқ.

Хулосалар:

1. Ҳатто идеал машиналарда ҳам иссиқликни ҳаммасини ишга айлантириш мумкин эмас.

Унинг бир қисми албатта иссиқлик олувчи (T_2) га ўтиши керак.

2. Иссиқликни ишга ўтган қисми T_1 ва T_2 га боғлиқ $\eta = 1(T_1, T_2) \quad 0 < \eta < 1$

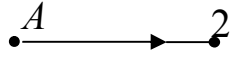
А) $\eta = 1$ агар $T_2 = 0$ (абс 0 Т бўлса)

Б) $\eta = 0 \quad T_1 = T_2$ () цикл йўқ

$$3. \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ тенгламадан } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Изотермик процессда жисмга ютилган иссиқликлар йиғиндисининг жисм абсолют температурасига нисбати шу жисмнинг *энтропияси* дейилади.

$$S = \frac{\sum Q}{T}$$

Система  ўтса $S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

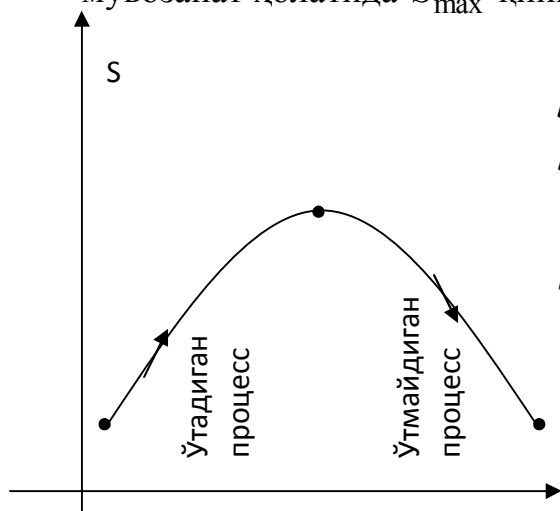
Агар $T = const$ бўлса $\Delta S = \frac{Q}{T}$ Системани шундай экстенсив хоссаси мавжудки унинг ўзгариши ютилган иссиқлик ва температура билан қуйидагича боғланган.

а) ўзи ўтадиган процессларда $dS > \frac{\delta Q}{T}$

б) мувозанатдаги $dS = \frac{\delta Q}{T}$

в) ўзи ўтмайдиган $dS < \frac{\delta Q}{T}$

Агар ўзи ўтадиган процесс изоляция системаси S ни оширсин, демак мувозанат ҳолатида S_{\max} қийматга эга бўлади.



$a b - dS > 0$ процесс ўтади

$b - S_{\max}, dS = 0, d^2S < 0$ мувозанат ҳолати

$b c - dS < 0$ процесс ўтмайди

$S \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]; \left[\frac{\text{жоуль}}{\text{моль} \cdot \text{л}} \right]; \text{э.б.}$

Трутон қоидаси: суықликлар моляр буғланиш энтропияси $\Delta S = 21 - 22 \text{ э.б.}$ га тенг. Агар ассоциатлар ҳосил қилса, $\Delta_v S > \Delta S_{\text{трют}}$ ($\Delta_v S_{H_2O} = 26 \text{ э.б.}$). Агар Q ютилиш ёки ажралишда T ўзгарса, ΔS интеграллаш усулида топилади:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{nC_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{nRdV}{V},$$

чунки $\delta Q = dU + pdV$ $\delta Q = nC_v dT + nRT \frac{dV}{V}$ $P = \frac{nRT}{V}$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{бу ерда } \Delta S = f(T, V).$$

Агар алмаштирсак

$$P_1 V_1 = nRT \quad P_2 V_2 = nRT_2$$

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} \quad V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$$

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

агар $T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR}$, $T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR}$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_v \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Маъруза-2 Характеристик функциялар

Термодинамика иккинчи қонуни $dS \geq 0$ шаклда фақат изоляцияли системаларда жараёнлар йўналишини ифодалайди ёки мувозанат ҳолатини $dS = 0$ кўрсатади.

Одатда кимёвий реакциялар изоляцияланмаган системаларда олиб борилади. Бунинг учун параметрларнинг бир бирига боғлиқлиги кўрсатилади. Термодинамиканинг I ва II қонунларининг математик ифодаларини умумийлаштирилса, ва системада ўзгариш чексиз кичик бўлса,

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

$$\delta A = TdS - dU$$

кўринишга эга бўлади. Агар системада ўзгариш чекли бўлса

$$\int_1^2 \delta A = T \int_1^2 dS - \int_1^2 dU$$

бўлади. $\sum = A_T$ изотермик жараёнда

$$A_T \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

$$A_T \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

U_2, S_2 системанинг охири ҳолатидаги ички энергия ва энтропиялари,
 U_1, S_1 системанинг дастлабки ҳолати ички энергия ва энтропиялари.

$$F = U - TS$$

F-функция системанинг эркин энергияси, ёки Гельмголтц энергияси дейилади. TS- боғланган энергия. Демак, $U = F + TS$ системанинг тўлиқ энергияси бўлиб, бу энергия эркин энергия ва боғланган энергиялар йиғиндисига тенг.

$$A_T \leq F_1 - F_2$$

Бу тенгламадан система эркин энергиянинг камайиши унинг ишга айланишини кўрсатади.

TS кўпайтма системанинг боғланган энергияси бўлиб, у жараённинг иссиқлик микдорини билдиради.

Демак изотермик жараёндада системанинг бажарган иши Гельмгольд энергиясининг камайишига тенг ёки ундан кичик бўлади.

Мувозанат жараёнларида

$$(A_T)_{mak} = F_1 - F_2 = -\Delta F$$

бўлади. Файримувозанатий жараёнда $A_T \leq -\Delta F$, бунда F системанинг хоссаси бўлиб, у система босиб ўтган йўлга боғлиқ эмас.

Чексиз кичик ўзгариш учун $\delta A \leq -dF$ бўлади. Системага фақат ташқи босим таъсир этса

$$\delta A = PdV \quad \text{ва} \quad PdV \leq -dF$$

га тенг. Агар $V = const$ ёки $dV = 0$ бўлса,

$$0 \leq -dF \quad \text{ёки} \quad dF \leq 0$$

бўлади.

Хулоса, $V = const$ ва $T = const$ бўлган системаларда эркин энергия F камаяди (ўзи ўтадиган жараён) ёки ўзгармайди (мувозанат шароитида). Бу эса жараён йўналишини ифодалаш имконини беради.

Лекин, системада температура ва босим ($T, P = const$) ўзгармас бўлган жараёнлар аҳамияти каттароқ, чунки бу ҳар иккала параметрлар интенсив хоссага эга. Шунинг учун системага яна битта функция-Гиббс энергияси киритилган ва у G деб белгиланади.

$$G \equiv U - TS + PV \equiv F + PV \equiv H - TS$$

бўлади. Бу ерда G-Гиббс энергияси дейилади. Системанинг тўлиқ иши

$$(A_T)_{mak} = F_1 - F_2 = (A_T^1)_{mak} + P(V_2 - V_1)$$

$$(A_T^1)_{mak} = (F_1 - PV_1) - (F_2 - PV_2)$$

ёки

$$(A_T)_{mak} = G_1 - G_2 = -\Delta G$$

бўлади.

Изоляцияланган жараёнда максимал фойдали иш қиймати Гиббс энергияси ўзгаришига тенг. Умумий ҳолда

$$A_T^1 \leq -\Delta G$$

бўлади ва ўзи ўтадиган жараёнларда $A_T^1 \leq (A_T)_{mak}$

ва

$$(A_T)_{mak} = G_1 - G_2 = -\Delta G$$

бўлади. Фойдали иш бирор кучга қарши бажарилади ва PdV бунга кирмайди.

Агар бошқа кучлар бўлмаса $A_T^1 = 0$ бўлади, $0 \leq -dG$ ёки $dG \leq 0$ чексиз кичик $dG \leq 0$ бўлади.

Хулоса, ($T, P = const$) бўлганда ва фақат $\delta A = PdV$ бўлганда G камаяди (ўзи ўтар жараён) ёки ўзи ўтмайди (мувозанат). Жараёнлар ўзи ўтиш шarti Гиббс энергиясининг камайишидир.

$dG = 0$ ёки $d^2G > 0$ мувозанат шарти бўлади.

U, H, S, F, G функцияларнинг хоссаларини ҳар бирини иккита ўзгарувчи функцияси шаклида ифодалаш мумкин. U ҳолда бу функциялар характеристик бўлади ва уларнинг ҳосилалари орқали система хоссаларини ифодалаш мумкин. Масалан:

$$U = f(V, S)$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$V = const \quad \left(\frac{dU}{dS} \right)_V = T \quad S = const \quad \left(\frac{dU}{dV} \right)_S = -P$$

Иккинчи ўзгарувчи бўйича дифференциалласак

$$\frac{d^2U}{dSdV} = \left(\frac{dT}{dV} \right)_S$$

$$\frac{d^2U}{dVdS} = \left(\frac{dP}{dS} \right)_V$$

$$\left(\frac{dS}{dP} \right)_V = \left(\frac{dP}{dS} \right)_V$$

$$\left(\frac{dS}{dP} \right)_V = \left(\frac{dV}{dT} \right)_S$$

Максвеллнинг I тенгламаси келиб чиқади.

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + pdV + VdP$$

$$TdS = dU + pdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{dH}{dS} \right)_P = T \quad \left(\frac{dH}{dP} \right)_S = V$$

Демак H ўзгарувчилар S ва P бўлганда характеристик функция бўлади.

$$\frac{d^2H}{dSdP} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_S$$

$$\frac{d^2H}{dPdS} = \left(\frac{dV}{dS} \right)_P$$

$$\left(\frac{dS}{dV} \right)_P = \left(\frac{dP}{dT} \right)_S$$

Максвеллнинг II тенгламаси келиб чиқади.

$$F = U - NS$$

$$sF = dU - TdS - SdT - dU - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$\left(\frac{dF}{dT} \right)_V = -S \quad \left(\frac{dF}{dV} \right)_T = -p$$

Демак, $F = f(T, V)$

$$\frac{d^2 F}{dTdV} = \left(\frac{dS}{dV} \right)_T$$

$$\frac{d^2 F}{dTdV} = \left(\frac{dP}{dT} \right)_V$$

$$\left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \left(\frac{dP}{dT} \right)_V$$

Максвеллнинг III тенгламаси келиб чиқади.

$$G = U - TS + PV$$

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

$$dG = -SdT = VdP$$

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_P = -S \quad \left(\frac{dG}{dP} \right)_T = -SV$$

$$\frac{d^2 G}{dTdP} = \left(\frac{dS}{dP} \right)_T$$

$$\frac{d^2 G}{dTdP} = \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$\left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

Максвеллнинг IV тенгламаси келиб чиқади.

Икки охири тенгламанинг аҳамияти ката, чунки улар орқали термодинамик тенгламаларни ҳосил қилиши мумкин:

$$TdS = dU + PdV$$

$$T = \left(\frac{dS}{dV} \right)_T = \left(\frac{dU}{dV} \right)_T$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_V - \text{III дан}$$

$$P = T \left(\frac{dP}{dV} \right)_V - \left(\frac{dU}{dV} \right)_T$$

Ҳолат функциясининг термодинамик тенгламаси

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_V - \text{IV дан}$$

$$V = T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P + \left(\frac{dH}{dP} \right)_T$$

Бу тенгламалар P босим ва V ҳажмнинг бошқа хоссаларига боғланишини ифодалайди.

Термодинамиканинг учинчи қонуни

Ички энергия ва энтальпиядан фарқ қилиб, энтропиянинг абсолют қийматини ҳисоблаш мумкин. Буни термодинамиканинг учинчи қонуни Планк постулати асосида тушунтириб беради.

Планк постулати: Идеал кристалл модданинг нол Келвин температурада энтропияси нолга тенг ёки абсолют ноль температурада моддаларнинг энтропияси нолга тенг. $T=0\text{K}$ да $S=0$ бўлади. Ҳеч қандай

дефектга эга бўлмаган кристалл идеал кристалл бўлади ва унинг энтропияси $S_0=0$ бўлади.

Термодинамика учинчи қонунини Нернстнинг иссиқлик теоремаси ҳам тушунтириб беради.

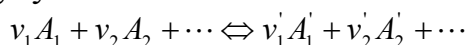
Нернстнинг иссиқлик теоремаси: 0К температура яқинида барча изотермик жараёнлар энтропиянинг ўзгаришисиз ўтади.

Бирор модданинг абсолют энтропиясини ҳисоблаш учун, ўша модданинг иссиқлик сифимини, фазовий ўтиш иссиқликларини билиш керак. Абсолют энтропияни ҳисоблаш тенгламаси қуйидагича бўлади:

$$S = \int_0^{T_{\text{суюк}}} \frac{C_{p(\kappa)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{суюк}}}{T_{\text{суюк}}} + \int_{T_{\text{суюк}}}^{T_{\text{буз}}} \frac{C_{p(\text{суюк})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{буз}}}{T_{\text{буз}}} + \int_{T_{\text{буз}}}^T \frac{C_{p(\varepsilon)}}{T} dT$$

Маъруза-3 Кимёвий мувозанат

Агар қуйидаги реакция учун



ΔG^0_T - стандарт ўзгариш (реакция стандарт шароитда олиб борилса)

Агар шароит стандарт бўлмаса, у ҳолда

$$\Delta G_i = \Delta G_T^0 + \sum_{II} \Delta G_2 - \sum_I \Delta G_1$$

бўлади. Идеал газ учун

$$G_T = G^0(T) + nRT \ln P$$

$$\Delta G_i = RT \ln \frac{P_i}{P_1}$$

Стандарт шароит $P=1$

$$\Delta G_i = RT \ln P_i$$

Бу қийматларни асосий тенгламага қўйсак

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + \nu'_1 RT \ln P_1 + \nu'_2 RT \ln P_2 + \dots - \nu_1 RT \ln P_1 + \nu_2 RT \ln P_2 - \dots$$

ихчамлаштирак

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_1^{\nu'_1} \cdot P_2^{\nu'_2}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}}$$

кўринишга эга бўлади. Агар P_i қиймати шундай бўлсаки, ΔG_T ўзгармаса ($\Delta G_T = 0$) у вақтда системада мувозанат қарор топади. Шундай шароитда

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left[\frac{P_1^{\nu'_1} \cdot P_2^{\nu'_2}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}} \right]_{\text{мувозанат}}$$

ёки

$$\Delta G_T = RT \ln \left[\frac{P_1^{\nu'_1} \cdot P_2^{\nu'_2}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2}} \right]_{\text{мувозанат}} = \text{const}$$

бўлади. Бу тенглама массалар таъсири қонуни дейилади. Гиббснинг эр ин энергияси $T = const$ бўлганда ўзгармас катталиқ. Шунинг учун \lg ва \lg остидаги ифода ҳам $const$ бўлиши керак.

$$K_p = \left[\frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \right]_{\text{мувозанат}}$$

кўринишида белгиланади. Демак, $K_p \neq f(P)$ бир модда $P_{\text{ш}}$ ўзгарса, ҳамма моддалар $P_{\text{ш}}$ ўзгаради ва $K_p = const$ қолади. K_p - ўлчамсиз катталиқ, лекин унинг сон жихатдан қиймати P нинг ўлчов бирлигига боғлиқ.

$$\text{Демак, } \Delta G^0_T = -RT \ln K_p$$

ва бу тенглама ёрдамида K_p ва моддаларнинг мувозанатдаги таркиб ҳисобланиши мумкин. Агар аввалги формулага қўйилса,

$$\Delta G_T = \Delta G^0_T + RT \ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - RT \ln \left[\frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} \right]_{\text{мув}}$$

кўриниш, ёки

$$\Delta G_T = RT \left[\ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - \ln K_p \right]_{\text{мув}} \text{ га тенг бўлади.}$$

Бу тенглама Вант – Гофф тенгламаси дейилади.

$$K_p = \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}$$

Агар $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$ маълум бўлса, K_p ҳисобланади. Демак,

$$\Delta G_T = \Delta G^0_T + RT \ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}$$

$$\Delta G_T = RT \left[\ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - \ln K_p \right]$$

бўлади ва фойдали иш

$$A'_{\text{мак}} = -\Delta G = RT \left[\ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - \ln K_p \right]$$

Охирги тенгламадан қуйидаги хулосалар келиб чиқади:

1) $\ln K > \ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}$ дан қанча катта бўлса, реакция шунча кўп иш бажариши

мумкин.

2) Агар $P_1' = P_2' = P_1 = P_2$ бўлса $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$

$\Delta G^0 < 0$ бўлганда $K_p > 1$ бўлади реакция ўтади.

K_p ни топиш учун қуйидаги тенгламалардан фойдаланилади.

1 моль модда учун

$$\overline{G}_i = \Delta G_i + RT \ln P_i \text{ идеал газ учун}$$

$$\Delta \overline{G}_i = \overline{G}_i^0 + RT \ln f \text{ реал газ учун}$$

аралашмада бўлса идеал газ учун

$$\Delta \overline{G}_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i = G^0_i = RT \ln P_i$$

аралашмадаги реал газ учун

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

Кимёвий реакция натижасида модда микдори ўзгаради, демак F ва G ўзгаради.

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

Гиббс тенгламаси

$$\left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i = \mu$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i$$

$$T, P = const \quad dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{агар } A' = 0 \quad \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$K_p = f(T)$ мувозанат константаси температурага боғлиқ бўлса, Гиббс – Гелмголт тенгламаларидан фойдаланилади.

$$G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT}$$

$$\Delta G_T = RT \left[\ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - \ln K_p \right]$$

Шароит ўзгармаса босим ўзгармайди

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2}} - RT \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = 0$$

Бу тенгламалар Вант-Гоффнинг $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$; $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ тенгламалари дейилади.

Изобара ва изохора $\Delta H = f(T)$ маълум бўлса интеграллаш мумкин.

$$\Delta U = f(T)$$

$t_1 - t_2$ кичик бўлса $\Delta H = const$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{t}$$

Агар $K_p \neq f(T)$ бўлса, у ҳолда

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2.3RT_1 T_2}$$

$$T_2 > T_1 \quad \begin{array}{l} \Delta H > 0 \quad K_2 > K_1 \\ \Delta H < 0 \quad K_2 < K_1 \end{array}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

Агар $T_2 > T_1$ бўлса

$\Delta H > 0$ бўлганда $K_2 > K_1$

$\Delta H < 0$ бўлганда $K_2 < K_1$

Демак, бу тенглама математик равишда Ле – Шателье принципини ифодалайди: температура ошса, эндотермик реакциялар тезлиги ортади.

Энди босимнинг таъсирини кўриб чиқилади. Агар реакцияга киришувчи моддалар идеал газ бўлса K_p босимга боғлиқ эмас. Агар системада босим ошса, мувозанатдаги системанинг ҳамма компонентлари парциал босими тенг миқдорда ошади. Агар реакция вақтида моллар сони ўзгармаса аралашма таркиби ҳам ўзгармайди.

$$K_N = \frac{N_{A_2}^{v_2} \cdot N_{A_3}^{v_3}}{N_{A_1}^{v_1} \cdot N_{A_4}^{v_4}} \quad K_p = K_N \cdot P^{(v_1+v_2-v_3-v_4)} \quad K_N = K_p P^{-\Delta v}$$
$$\ln K_N = \ln K_p - \Delta v \ln P$$

Температуранинг мувозанат константасига таъсири

$K = f(T)$ функция боғланиши иккита бошқа боғланиш, яъни $\Delta G_T^o = f(T)$ ва $\Delta G_T = f(k_p)$ қонуниятлари билан ифодаланади.

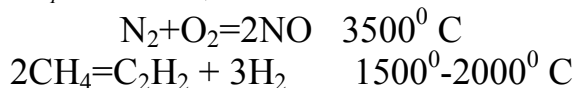
Аввал ёзилган $d\left(\frac{\Delta G_T^o}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^o}{T^2} dT$ ва $\Delta G_T^o = -RT \ln K_p$ тенгламалар умумлаштирилса.

$$-d\left(\frac{RT \ln K_p}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^o}{T^2}$$

бўлади. $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^o}{RT^2}$ Вант-Гоффнинг изобара тенгламаси дейилади.

Бу тенглама $P = const$ бўлганда K_p га температуранинг таъсири этиш қонуниятини ифодалайди. Бу таъсир иссиқлик эффекти шартига (экзотермик ёки эндотермик) боғлиқ. Экзотермик реакцияларда $\Delta H < 0$ ва $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ (манфий) демак, температура кўтарилса K_p пасаяди, масалан: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ реакцияни паст температурада ўтказиш керак.

Эндотермик реакцияда $\Delta H > 0$ ва $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ (мусбат), демак температура ошганда K_p пасаяди, масалан:



Бу реакциялар юқори температурада олиб борилади.

Бу $K_p = f(T)$ боғланиш Ле- Шателье принципининг ифодасидир. Системада кўрсатилган ташқи таъсир (температура ошганда) шу таъсирни пасайтирадиган (иссиқлик ютиладиган) жараён кучаяди. Вант-Гоффнинг изобара тенгламасини интегралланса,

$$\int_1^2 d \ln K_p = \int_1^2 \frac{\Delta H_T^o}{RT^2}$$
$$\lg \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{\Delta H}{2.303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{4.576} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

K_p ни температурага интеграл боғланиши ҳосил бўлди. Тенглама T_1 - T_2 интервал кичик бўлганда қўлланилади. $\lg K_p = f(T)$ интеграл боғланишни топайлик. Бунинг учун $\Delta G_T = f(T)$ дан фойдаланилади.

Боғлиқликни уч аниқликда ҳисоблаш мумкин:

Биринчи аниқликда қуйидагича бўлади

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o + J \cdot T$$

қийматини қўйилганда

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

келиб чиқади.

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p = \Delta H + J \cdot T$$

ёки

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{2.303R \cdot T} - \frac{J}{2.303 \cdot R} = -\frac{\Delta H}{4.576T} - \frac{J}{4.576}$$

Бу ифода $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ тўғри чизик ҳолида график равишда ифодаланади.

$$\ln K_p = \frac{A}{T} + B$$

Бу боғланиш тақрибий бўлиб, лекин кўп ҳолларда кенг температура оралиғида ҳисоблаш натижаси тўғри чиқади.

Иккинчи аниқликда ҳисоблаш қуйидагича бўлади.

$\Delta G_T^o = f(T)$ қонуниятини ($\Delta C_p = const$) қўлланилса,

$$\Delta G_T^o = \Delta H_I - \Delta C_p T \ln T + J \cdot T$$

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

умумлаштирилса

$$\Delta G_T^o = 2.303RT \lg K_p = \Delta H_I - \Delta C_p 2.303T \lg T + I + T$$

Бундан

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_I}{4.576 \cdot T} + \frac{\Delta C_p}{1.987} \lg T - \frac{J}{4.576}$$

келиб чиқади.

Учинчи аниқликда ҳисоблаш:

1) бевосита тенгламадан K_p ни топишда

ΔG_T^o ни ифодасидан фойдаланилади:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_I - \Delta a T \ln T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 - \frac{1}{2} \Delta c^1 T^{-1} + J \cdot T$$

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

Ечилгандан кейин қуйидаги ифода келиб чиқади.

2) Аввал ΔG_T^o ни ҳисоблаш ва кейин $\lg K_p$ ва K_p ни топиш

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_I}{4.576 \cdot T} + \frac{a}{1.986} \lg T - \frac{1}{2} \frac{\Delta b}{4.576} T + \frac{1}{6} \frac{\Delta c}{4.576} T^2 + \frac{1}{2} \frac{\Delta c^1}{4.576} - \frac{J}{4.576}$$

Маъруза-4

Статистик термодинамиканинг асосий тушунчалари. Системанинг макро- ва микро- ҳолатлари

Термодинамика курси ўтилиши бошланган вақтда система ҳолати деган тушунча киритилади. Бу тушунча система параметрлари: температура, босим, ҳажм каби билан ҳарактерланади ва қуйидаги функция орқали ифодаланади: $f(T, P, V) = 0$. Бу функция - ҳолат функцияси деб аталади (идеал газлар учун Менделеев-Клапейрон тенгламаси). Бундай ҳолат статистик термодинамикада макро- ҳолат деб айтилади. Шу билан биргаликда системанинг алоҳида олинган бир заррачасининг (атом, молекуланинг) фазовий ўрнини ва бу заррачанинг фазовий ҳаракат ҳолатини (импульси) ифодалаш мумкин. Статистик термодинамикада бундай ҳолат системанинг микро- ҳолати деб айтилади.

Заррачаларнинг фазовий ўрнини (координаталарини) $q_1, q_2, q_3, \dots, q_f$ ифодалаш мумкин. Бу координаталарга тўғри келувчи $p_1, p_2, p_3, \dots, p_f$ импульслар бўлиши мумкин. Мисол сифатида бир атомли идеал газ учта (x, y, z) координата ва учта p_x, p_y, p_z импульсларга эга бўлиш мумкин ва бу ҳолат олти ўлчовли ҳолат деб айтилади.

Молекулаларнинг ҳаракатлари, ўзаро тўқнашувлари, импульс алмашинувлари натижасида битта макро- ҳолатга бир нечта микро- ҳолат тўғри келади. Микро-ҳолатлар чексиз кўп бўлмаслиги учун статистик термодинамикада маълум четлашиш киритилади ва у қуйидагича ёзилади:

-координаталар бўйича q_1 дан $q_1 + \Delta q_1$ гача

-импульслар бўйича p_1 дан $p_1 + \Delta p_1$ гача

Микро- ҳолатга тўғри келувчи заррачанинг (молекулалар, атомлар, ионлар, ядролар, электронлар ва ҳоказоларнинг) хоссаларини квант механикаси қонунлари ёритиб беради ва бу қонунлардан асосийлари Планк, Бор, де-Бройл, Шредингер қонунлари бўлиб, бу қонунларнинг моҳияти квант механикаси ва кимёси курсида кўриб ўтилган. Бу назариялардан статистик термодинамика қонунларига асос солганлари Планк, де-Бройл ва Гейзенберг қонунларидир. Классик физикадан маълумки (заррача яъни электрон) икки табиатга эга: корпускула ва тўлқин табиатлар бўлиб, бу хоссаларни Планк ва де-Бройл қонунлари боғлайди.

$E = h \nu$ - Планк тенгламаси.

$\lambda = \frac{h}{p}$ — де Бройл тенгламаси,

бу ерда E - энергия; p -импульс, λ ,-тўлқин узунлиги, ν -частота (тебраниш частотаси), h -планк доимийси бўлиб, унинг қиймати $[h] = 6,62 \cdot 10^{-32}$ Дж-с тенг.

Гейзенберг заррачаларнинг фазовий ўрни ва уларнинг ҳаракати орасидаги боғлиқликни қуйидаги ноаниқлик принципи орқали ифодалайди.

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq h$$

Бу ерда заррача импульси қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$p = mv$$

бу ифодада m - заррача массаси, v - заррача тезлиги.

Бу ифодадан Гейзенбергнинг ноаниқлик принципига: заррачанинг фазодаги ўрни канчалик аниқликда ўлчанса, унинг импульси шунчалик ноаниқ ўлчанади, деб таъриф берилади.

Молекула (заррача) f фазовий координата ва f импульсга эга бўлса, молекуланинг ҳолатини кўп ўлчовли $2f$ ўлчовли фазовий ҳолатга кирилади ва бу ҳолат μ - фазовий (муҳит) ҳолат дейилади.

(μ - муҳитга тўғри келувчи микроҳолатларни ҳажм бўйича элементлар ячейкаларга тақсимланади ва у қуйидагича ёзилади:

$$W = dq_1 \dots dq_f \cdot dq_1 \dots dq_f$$

Бу ифодада W - фазовий ҳажм бўйича тақсимот бўлиб, бу тақсимот асосида молекулани фигуратив нуқта деб ҳисоблаб, бу нуқта элементар ячейкаларда жойлашган деб олинса, молекула ҳолати аниқ топиладиди деб ҳисоблаш мумкин. Бу ерда шуни таъкидлаш мумкинки, квант статистикасида заррачалар учун Гейзенбергнинг ноаниқлик принципини $dp \cdot dq \geq h$ қўллаб, $W = h^f$ деб ҳисобланади. Классик статистикада эса, элементар ячейкалар ҳажми ноаниқ бўлиб қолади. f катталиқ эркинлик даражаси бўлиб, макросистемаларнинг бир-бирига боғлиқ бўлмаган барча координаталар тўпламига айтилади.

Больцманнинг классик статистикаси асосида системанинг макро ҳолати фазовий муҳитнинг турли ячейкалардаги нуқталар (заррачалар) сони билан характерланади.

Микро- ҳолатда эса молекулалар турлича деб ҳисобланиб, агар икки молекула ўз ўринларини алмаштиради, натижада (турли ячейкалардаги), яъни микро- ҳолат пайдо бўлиб, макро- ҳолат эса ўзгармай қолади. Бунга асосланиб, макро- ҳолатдаги микро- ҳолатлар сонини ҳисоблаш мумкин.

Ансамбллар (тақсимотлар)

Макросистемалар мувозанатли ҳолатларини статистик назарияларининг асосини Гиббснинг статистик тақсимланиши ташкил этади. Системанинг ташқи муҳит билан алоқасига қараб статистик тақсимланиш турлича (микрoканоник, каноник, катта каноник тақсимланиш) кўринишларга эга бўлиши мумкин.

1) Микрoканоник ансамбл - бу ўзгармас энергия, ҳажм ва заррачалар сонига эга бўлган изоляцияланган системалар йигиндисидан иборат. Қисқача қилиб, $\{U, V, N\} = \text{const}$ ёзилади. U - энергия, V - ҳажм, N - заррачалар сони.

2) Каноник ансамбль - ташқи муҳит билан термодинамик мувозанатда турган ва энергия алмаша оладиган системалар тўплamidан иборат. Бу ансамблда температура, система ҳажми ва заррачалар сони ўзгармас бўлади. $\{T, V, N\}$ - очиқ система.

3) Катта каноник ансамбль - бу ўзгармас температура ва ҳажмда ўзаро энергия ва заррачалар алмаша оладиган системалар йигиндисидан иборатдир. Бу ансамбль учун $\{T, V, \mu\} = \text{const}$ бўлади.

Агар N система етарли даражада катта бўлса, у ҳолда термодинамик зичлик ёки тақсимланиш деган тушунча киритилади ва у қуйидагича ифодаланади.

$$P(q,p,t) = \frac{\Delta N}{\Delta \Gamma}$$

Бу ифодада $\Delta \Gamma$ - фазонинг (мухитнинг) кичик ҳажми, ΔN - конфигурацияли нуқталар сони. Бундан қуйидаги таъриф келиб чиқади: -ансамбль бу - маълум бир вақтда фақат q_i ва p_i қийматлари билан фарқ қилувчи жуда кўплаб айнан бир хил бўлган физик системалар тўплами демакдир.

Статистик термодинамиканинг математик асосини эҳтимоллар назарияси ташкил этади. Статистик термодинамиканинг асосий вазифаси статистик мувозанат ҳолатида бўлган макроскопик системалар параметрларининг ўртача қийматини ва система кичик қисмларига тегишли бўлган айрим катталиқлар (флуктуацияси) ўртача четлашишидан иборат ва у қуйидагича ифодаланади.

$$F(x) = \int f(x)w(x)dx$$

Бу ерда $F(x)$ – ҳолат функциянинг ўртача арифметик қиймати, $W(x)$ – x заррачанинг эҳтимоли.

Шундай қилиб, функциянинг ўртача арифметик қиймати унинг аргументи қийматининг эҳтимолиги орқали аниқланади. Ҳар қандай системани икки хил тадбиқ қилиш мумкин.

Биринчиси температура, ҳажм ва босимларнинг қийматини аниқлаш, бу ҳолат моддаларнинг макроскопик хоссасига киради.

Иккинчиси эса заррачаларнинг фазодаги ўрни, массаси ва тезлигини аниқлаш, бу ҳолат заррачаларнинг микро ҳолатини ифодалайди.

Мисол сифатида $P, T, V = \text{const}$ бўлган ҳолатдаги газнинг ҳолатини кўриб чиқамиз. Газ тўхтовсиз хаотик ҳаракатда бўлганлиги учун битта макро ҳолатга бир неча микроҳолатлар тўғри келади, чунки газнинг координатлари ва тезликлари узлуксиз ўзгариб туради. $\Delta p \cdot \Delta x \geq h$ Гейзенбергнинг ноанигцилик принципига асосан. Бу ҳол берилган макроҳолатга тўғри келувчи микроҳолатларнинг суммаси термодинамик эҳтимоллик (тақсимот) дейилади. W - термодинамик тақсимот. W қанча катта қийматга эга бўлса, системанинг берилган ҳолатга эга бўлиши шунча катта бўлади. $P = mv$ m - импульс v - молекула тезлиги. Бир атомли газ учун f - эркинлик даражаси уч га тенг. $f = 3R$ бўлиб, 6 та координатага эга. 3 та x, y, z ва 3 та P_x, P_y, P_z ва бу газ 6 ўлчамли фазога эга бўлади ва у қуйидаги формула орқали топилади:

$$dW = dx dy dz P_x P_y P_z$$

Кўп атомли газлар учун $2f$ - ўлчовли фазовий мухит топилади. Идеал газларнинг фазовий тақсимоти Больцман статистикаси орқали ифодаланади. Бу қуйидагилардан иборат:

1) Барча молекулаларнинг фазовий мухитда тақсимланиши бир хил эҳтимолликка эга.

2) Фазовий мухитда заррачаларнинг ячейкаларда тақсимланиш макроҳолатни ташкил этади.

3) Ячейка ичида заррачаларнинг ўз ўрнини ўзгартириши янги микроҳолатни келтириб чиқармайди.

Молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимоти

Физикавий кимёнинг статистик термодинамика бўлимида мувозанатда турган системалардаги молекулаларни энергиялар бўйича тақсимоти кенг қўлланилади. Бу тақсимот Больцман қонунига асосланади ва қуйидагича келтириб чиқарилади: Система катта қийматли N молекулалардан таркиб топган деб фараз қилинади ва у ўзгармас V ҳажмга, U ички энергияга эга бўлади. Термодинамика нуқтаи назаридан система изоляцияланган бўлади. ($U=\text{const}$, $V=\text{const}$). Барча молекулалар ўхшаш, лекин турли энергияга эга деб, фараз қилинади. Оддий ҳолатда бу илгариланма ҳаракат энергияси бўлади ва қуйидагича ёзилади:

$$E = \frac{mc^2}{2}$$

бу ерда c – молекулалар ҳаракати тезлиги, m - молекулалар массаси, E - илгариланма ҳаракат энергияси. Бу ифодадан фойдаланиб, молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимоти қуйидагича бўлади: N_1 молекула E_1 энергияга эга, N_2 молекула E_2 энергияга эга, N_3 молекула E_3 энергияга эга ва ҳоказо. U ҳолда системанинг тўлиқ энергияси:

$$U = E = N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots = \sum N_i E_i = \text{const}$$

ифодага тенг бўлади. Молекулаларнинг умумий сони эса

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum N_i = \text{const}$$

га тенг бўлади. U ҳолда микроҳолатлар сони ёки термодинамик эҳтимоллик қуйидагича топилади:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} = N! / (E_i N_i)$$

бу ерда W - термодинамик эҳтимоллик.

Термодинамика нуқтаи назаридан изоляцияланган система учун мувозанат ҳолатига энтропия - S максимум ҳолатга тўғри келади, ва ички энергия ҳамда энтальпия нолга тенг $\Delta U=0$, $\Delta H=0$ бўлади. Статистикада эса термодинамик W эҳтимолликнинг максимум ҳолати тўғри келади. S энтропия ва W эҳтимоллик орасидаги боғлиқлик Больцман формуласи орқали ифодаланади:

$$S = k \ln W \quad \text{ёки} \quad \ln W = S/k$$

бу ерда k - Больцман доимийси бўлиб, унинг қиймати $[k] = 1.38054$ эрг/град. га тенг. Бу ерда W нинг қийматини энергиялар бўйича тақсимот формуладан олиб қўйилса, у ҳолда қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз.

$$\frac{S}{k} = \ln W = \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! - \ln N_3! - \dots = \ln N! - \sum \ln N_i!$$

N ва N_i сонлари жуда катта қийматларни қабул қилганлиги сабабли, факториаллар ўрнига Стирлинг формуласини қўллаймиз:

$$N! = (2\pi N)^{1/2} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

ёки
$$\ln N! = \frac{1}{2} \ln 2\pi N = N \ln N - N$$

Бу тенгликни N нинг катта қийматлари учун соддалаштириш мумкин.

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Энди энтропия қийматини қуйидагича ёзиш мумкин: N_i қийматларнинг ўзгариши, бу қийматларга тўғри келувчи S ларнинг ўзгаришининг нолга тенг бўлган қиймати мувозанатнинг шартини келтиради.

$$\sum dS = \delta S = 0$$

бундан энтропиянинг ўзгармас ва максимал қийматга тенг бўлиши келиб чиқади. Қуйида энтропиянинг хусусий ўзгаришларини текшираемиз:

$$dS_1 = \frac{\partial S}{\partial N_1} \cdot dN_1 = -k(\ln N_1 + 1)dN_1$$

$$dS_2 = \frac{\partial S}{\partial N_2} \cdot dN_2 = -k(\ln N_2 + 1)dN_2$$

Энтропиянинг хусусий қийматларини юқоридаги умумий тенгламага қўйиб, энтропиянинг умумий ўзгаришини топамиз:

$$\delta S = \sum dS_i = -\sum k(\ln N_i + 1)dN_i$$

бу тенгламалардан мувозанатнинг умумий шартини қуйидаги ифодага тенг бўлади:

$$\sum (\ln N_i + 1)dN_i = 0$$

бу ерда dN_i –бўйича ўзгарувчан қийматларнинг ҳаммаси ўзаро боғлиқ бўлмайди, чунки молекулалар сони ўзаро тенглик шартлари орқали боғланган бўлиб, уни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\delta N = \sum dN_i = 0 \quad \delta U = \sum E_i dN_i = 0$$

охирги тенглама ёрдамида dN_i нинг биринчи икки қийматини қолган барча қийматларнинг функцияси сифатида ифодалаш мумкин. Шунинг учун dN_i нинг икки қийматидан ташқари барча қийматларини ўзаро боғлиқ эмас деб ифодалаш мумкин.

δN ва δU лар учун тенгламаларни λ ва μ га қўпайтириб, эҳтимоллик тенглама орқали ифодалаб чиқсак, қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$\sum (\ln N_i + 1 + \lambda + \mu E_i) dN_i = 0$$

бу ерда λ ва μ – қўпайтувчилар. Юқоридагига асосан λ ва μ ларни шундай қийматлари олиндики, у ҳолда dN_i нинг биринчи икки қиймати нолга тенг бўлиши керак.

$$\ln N_i + 1 + \lambda + \mu E_i = 0 \quad \text{ва}$$

$$\ln N_i + 1 + \lambda + \mu E_i = 0$$

Умуман олганда мувозанатда турган изоляцияланган система учун

$$\ln N_i + 1 + \lambda + \mu E_i = 0$$

тенгламани ёзиш мумкин ва бу тенгламани потенцрласак,

$$N_i = e^{-(1+\lambda)} \cdot e^{-\mu E_i} = A \cdot e^{-\mu E_i}$$

ифода келиб чиқади. Бу ерда A катталиқ қуйидаги қийматга тенг бўлади:

$$A = e^{-(1+\lambda)} = \exp[-(1 + \lambda)]$$

Охирги тенглама Больцман тақсимотининг бир кўринишидир, лекин бу тенгламадаги μ ва A ларнинг моҳиятини билиш учун уларнинг қийматларини келтириб чиқарамиз.

$$\sum N_i = N = A \sum e^{-\mu E_i}$$

Бунинг учун, аввало N нинг барча қийматларини қўшиб чиқамиз ва

$$N_i = N \frac{e^{-\mu E_i}}{\sum e^{\mu E_i}}$$

тенгламага қўйсак A нинг қиймати ҳосил бўлади.

$$A = \frac{N}{\sum e^{-\mu E_i}}$$

А нинг қиймати топилгандан сўнг, μ нинг қиймати топилади. Бунинг учун охирги формулани логарифлаймиз.

$$\ln N_i = \ln N - \mu E_i - \ln(\sum e^{-\mu E_i})$$

бу тенгламани N_i га кўпайтириб чиқиб йиғинди ҳолатида ёзиб чиқамиз.

$$\sum N_i \ln N_i = \sum N_i \ln N - \sum \mu N_i E_i - \sum N_i \ln(\sum e^{-\mu E_i})$$

Охирги тенгламани системанинг тўла энергия йиғиндиси ва молекулаларнинг умумий сони сифатида ҳамда умумий кўринишда деб қабул қилсак:

$$N \ln N - \sum N_i \ln N_i = \mu U + N \ln(\sum e^{-\mu E_i}) = \frac{S}{k}$$

ёки

$$\frac{S}{k} = \mu U + N \ln(\sum e^{-\mu E_i})$$

кўринишга эга бўлади.

Бу тенгламани ўзгармас ҳажмда энтропия бўйича дифференцияласак

$$\frac{1}{k} = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v$$

ифода ҳосил бўлади. Лекин U - ички энергия термодинамикадан маълумки V ва S параметрлар бўйича характеристик функция бўлиб, унинг тўла дифференциали $dU = TdS - pdV$ кўринишга эга бўлади, шунинг учун қуйидаги ифода

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

келиб чиқади. Бу қийматни юқоридагига қўйсак:

$$\frac{1}{k} = \mu T \text{ бундан } \mu = \frac{1}{kT} \text{ бўлади.}$$

бу ерда k -Больцман доимийси. Тенгламадан фойдаланиб, Больцман тақсимотини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$N_i = A e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

$e^{-\frac{E_i}{kT}}$ - Больцман кўпайтувчиси, A - экспоненциал олди кўпайтувчиси.

Охирги тенглама Больцман қонунининг математик кўриниши бўлиб, у қуйидагича таърифланади: Мувозанатда турган молекуляр системалар учун E_i энергияга эга бўлган молекулалар сони $e^{-\frac{E_i}{kT}}$ га эга бўлган Больцман кўпайтувчисига тўғри пропорционалдир. Бу қонун квант физикаси ва статистик термодинамикада кенг қўлланилади. Айниқса, кимёвий кинетиканинг назарияларида кенг қўлланилади. A константаси T температурадаги молекулалар табиати ва сонига боғлиқдир.

Больцман қонунидан қуйидаги хулосани келтириб чиқариш мумкин: A катталик моддалар ҳоссасини ифодаласа, k катталик универсал доимийликдир.

Маъруза-5 Фазавий мувозанат

Гетероген системалар. Гиббснинг фазалар қондаси

Гетероген системаларда мувозанатни фазалар қондаси ифодалаб беради. Бу қондани тушуниш учун фаза, компонент, эркинлик даражаси каби тушунчаларга тўхталиш керак бўлади.

Фаза системанинг бир хил физикавий ва кимёвий хоссаларига ва таркибга эга бўлган ва бошқа қисмлардан ажралиб турадиган қисмларнинг йиғиндисига фаза дейилади.

Агар системани бир неча мода ташкил қилган бўлса, системадан ажралиб олинadиган ва ўзи мавжуд бўладиган ҳар бир мода системанинг таркибий қисми дейилади.

Ҳар бир фазани таркибини аниқлаш учун етарли бўлган таркибий қисмлар сони- компонент дейилади.

Гетерон системанинг мувозанат шароити интенсив факторларнинг тенглигидан иборат. Масалан (T, P, μ) .

Мувозанатдаги гетерон системаларда T, P лар тенг бўлади, ва ҳар бир компонентнинг кимёвий параметрлари ҳар бир фазада тенг бўлиши керак. Энг умумий ҳолда k - компонент, Φ - фазадан иборат системани қараб чиқилади:

$$\left. \begin{array}{l} T' = T'' = T''' = T^{IV} = \dots = T^{\Phi} \\ P' = P'' = P''' = P^{IV} = \dots = P^{\Phi} \end{array} \right\} 2\text{та}$$

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \mu_1^{IV} = \dots = \mu_1^{\Phi} \\ \mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \mu_2^{IV} = \dots = \mu_2^{\Phi} \\ \dots \\ \mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \mu_k^{IV} = \dots = \mu_k^{\Phi} \end{array} \right\} K$$

$$K+2-\Phi=F \quad F+\Phi=K+2$$

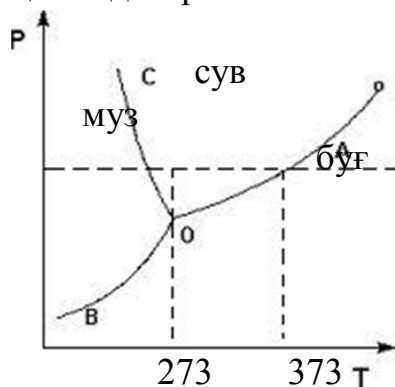
K - компонентлар сони, Φ - фазалар сони, F - эркинлик даражаси бўлиб, боғлиқ бўлмаган ўзгарувчилар сонини билдиради. Бу ерда 2- иккита боғлиқ бўлмаган интенсив катталиклардир.

Фазалар қондасининг таърифи: ташқи факторлардан (омиллардан) фақат босим ва температура таъсир этадиган термодинамик системанинг эркинлик даражаси компонентлар сони плюс 2(икки) минус фазалар сонига тенг.

$$F = K+2-\Phi$$

Бир компонентли системаларда ҳар бир фаза бошқа агрегат ҳолатда бўлган битта модда аралашмасидан иборат. Бир неча кристалл модификацияларда янги фаза бўлади. Масалан: олтингугурт S_m, S_p ёки $P_{ок}, P_{қизил}, P_{қора}$. Бир компонентли системаларда фазалар сони $K=1$; $F \geq 0$ бўлиши учун $\Phi \leq 3$ бўлиши керак, демак $\Phi=1,2,3$ бўлиши мумкин Система ҳолатини белгилайдиган ўзгарувчи параметрлар орасидаги боғланишни ифодалаш учун T, P, V (ёки C) ўлчанади ва натижалар асосида графиклар чизилади. Бу графиклар «ҳолат диаграмма» дейилади.

Сувнинг ҳолат диаграммаси



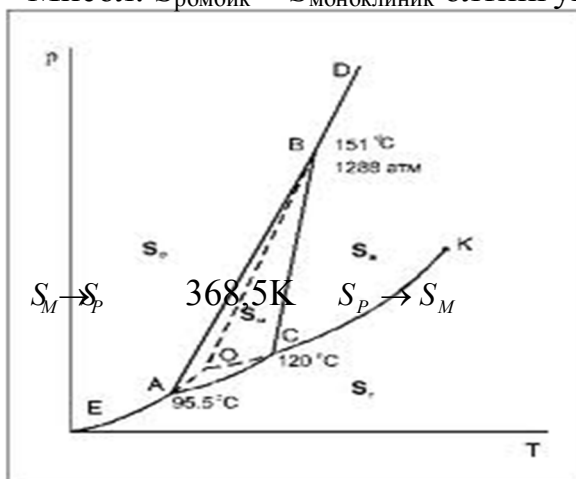
$F=0$ инвариант $F=1$ моновариант $F=2$ бивариант $F=3$ тривариант. Ҳар бир соҳа 1та фазани ифодалайди $F=1+2-1=2$ (бивариант), чизиқлар (OC;OB;OA) 2 фазани ифодалайди.

$F=1+2-2=1$ моновариант 0 нукта – учламчи нукта, 3та фазани ифодалайди. $F=1+2-3=0$

Энантиотропия ва монотропия

Икки кристаллик модификацияни шароитга қараб бир-бирига ўтиши энантиотропия дейлади.

Мисол: $S_{\text{ромбик}} \leftrightarrow S_{\text{моноклиник}}$ олтингурутнинг аллотропик шакл ўзгариши



Агар ромбик олтингурутни қиздирса 368,5 К дан бошлаб, моноклиник S га ўтади. 368,5 К да 2 модификация мувозанатда бўлади. Ст 4та фазада мувозанатда бўлади (буғ, суюқ ва 2та кристалл). Диаграммада 4та учламчи нукта бор.

368,5 К да А нуктада инвариант бўлиб (S_p, S_m ва $S_{\text{буғ}}$)

$F=1+2-3=0$, ўтиш нукта дейлади.

393 К да С нуктада инвариант бўлиб, $S_m, S_{\text{суюқ}}, S_{\text{буғ}}$ $F=0$

424 К да В нуктада инвариант бўлиб, $S_m, S_p, S_{\text{суюқ}}$ $F=0$

387 К да 0 нуктада беқарор ҳолат бўлиб, беқарор фаза ҳосил бўлади.

ОВ- қизлирилган ромбик S OC- совутилган совуқ S АО- буғ S

АВ- босим ўзгариши билан $S_p \leftrightarrow S_m$ ўтиши кузатилади.

Метасбия ҳолатдаги мувозанат бўлиб, босим ва температура ўзгариши билан $S_p \leftrightarrow S_m$ ўтишини кўрсатади. Агар $T < 368,5$ бўлса $P_m > P_p$ ва $\mu_m > \mu_p$ бўлади ва

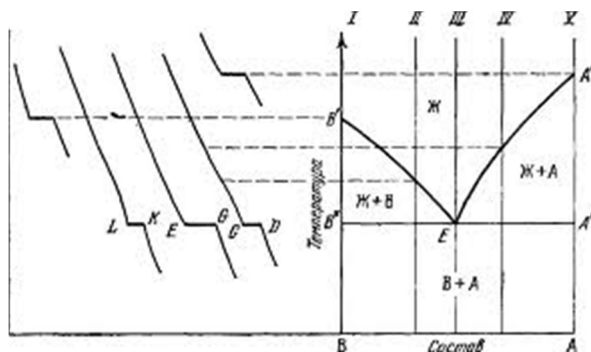
$\mu_{S_p} = \mu_0 + RT \ln P_{S_p}$ ва $\mu_{S_M} = \mu_0 + RT \ln P_{S_M}$ га асосан $S_M \rightarrow S_p$ ҳосил бўлади. $T > 368,5$ да S_M ҳосил бўлади $S_p \rightarrow S_M$.
 Агар кристаллик фаза фақат бир томонга ўздан-ўзи ўтса монотропия дейилади

Икки компонентли системалар

Агар $\Phi=1$ бир фазада бўлган 2 компонентли системалар хоссасини кўриб чиқилса, Гиббс фазалар қоидасига асосан $F=K+2-\Phi$ формуладан $K=2$ $\Phi=1$

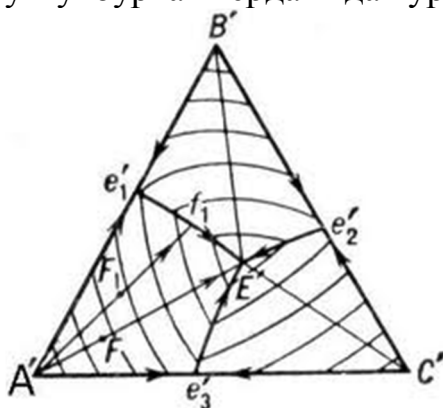
$F=2+2-1=3$ бўлади ва бундан эркинлик даража

3 га тенг, бу эса, P, T ва таркибдир. Аммо текисликда бу ўзгаришни кўриш учун, ўзгарувчиларни 1гача камайтирилади. Шунинг учун «таркиб- босим» ёки «таркиб- температура» ўрганилади. Бунинг учун термик- анализ усули ишлатилади. Моҳияти қуйидагича: Муайян таркибга эга 2компонентли системанинг қотиш эгри чизиқлари олинади. Агар компонентлар кимёвий бирикма ҳосил қилмаса, бирига иккинчиси қўйилса, қотиш тепмператураси пасаяди.



Уч компонентли системалар

Уч компонентли системалар таркибини моляр қисм ёки оғирлик фоиз ҳисобидан Гиббс- Разебум учбурчаги ёрдамида кўрсатиш мумкин.



Бу тенг томонли учбурчак учлари a, B, C компонентларининг 100% ига тўғри келади. Учбурчак томонлари икки компонентли система $A+B, B+C, C+A$ нинг таркибини кўрсатади. Таркибини ҳисоблаш қуйидагига асосланган учбурчак учидаги ҳар бир нуқтадан томонларига ўтказилган перпендикуляр узунликлари йиғиндиси учбурчак баландлигига тенг. Агар учбурчак баландлиги 100% га тенг деб фараз қилинса, компонентлар миқдорини шу перпендикуляр узунликлари билан ҳисоблаш мумкин.

Уч компонентли аралашма ўзаро эрувчан, ўзаро чекли ва чексиз бўлиши мумкин. Лекин маълум ҳароратда чексиз эрувчанлик чекли эрувчанликка ўтиши мумкин. Бу температура «эрувчанлик критик температураси» дейилади. Уч компонентли системани ташкил қилувчи моддалар ўзаро чекли эриганда улар икки ёки уч фазага ажралиб туради. У вақтда Гиббснинг учбурчакли диаграммасида амалда бир фаза аралашмадан ҳосил бўлмайдиган таркиблар соҳаси пайдо бўлади. Бу соҳалар ичидаги ҳар бир нуқта шу системани фақатгина фигуратив нуқтаси бўлиб, унинг умумий таркибини белгилайди. Системанинг бу умумий фигуратив нуқтасига мувозанатда бўлган икки ёки уч бир жинсли икки компонентли фазалар тўғри келади. Шу мувозанатда бўлган фазаларнинг таркибини ифодаловчи нуқталар қатори қаватланиш соҳасини кўрсатади. Қаватланиш контури чизилган диаграмма «уч суюқлик ўзаро эрувчанлик изотермаси» дейилади.

Маъруза-6 Клапейрон - Клаузиус тенгламаси

Ўзгармас босим ва температурада бир моль компонентни гетероген системада α фазадан β фазага ўтишини кўрилади. Бу жараёнда Гиббс энергиясининг ўзгариши берилган компонентнинг турли фазалардаги кимёвий потенциаллари орқали ёзилади.

Мувозанат ҳолатида $\Delta G = 0$, шунинг учун Кф- фазовий мувозанат константаси қуйидагича бўлади.

$$\left(\frac{\partial \ln K_{\phi}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} ; \quad \left(\frac{\partial \ln K_{\phi}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT}$$

Бу ерда: ΔH - фазовий ўтиш моляр иссиқлиги ΔV - компонентнинг бир фазадан иккинчи фазага ўтишида моляр ҳажм ўзгариши.

Юқоридаги иккала тенгламани келтириб чиқариш учун

$\Delta G = RT(\ln K_{\phi} - \ln K^1_{\phi})$ тенгламани T ёки P орқали дифференциалланади.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P &= - \Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} & \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T &= \Delta V \\ - \frac{\Delta G - \Delta H}{T} &= RT \left(\frac{\partial \ln K_{\phi}}{\partial T} \right)_P + R[\ln K_{\phi} - \ln K^1_{\phi}] & &= RT \left(\frac{\partial \ln K_{\phi}}{\partial T} \right)_P - \Delta \\ & & - \Delta V &= RT \left(\frac{\partial \ln K_{\phi}}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

Бундан юқоридаги тенгламадан фойдаланиб,

$$\begin{aligned} d \ln K_{\phi} &= \left(\frac{\partial \ln K_{\phi}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln K_{\phi}}{\partial P} \right)_T dP, \\ d \ln K_{\phi} &= \frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP \end{aligned}$$

келиб чиқади .

Бир компонентли системада, турли фазалардаги мувозанати учун $K_\phi = \text{const}$ бўлади, юқоридаги тенгламага қўйилса ,

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dt - \frac{\Delta v}{RT} dp = 0$$

бўлади. Бундан $\frac{\Delta P}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ келиб чиқади. Охирги тенглама Клапейрон -

Клаузиус тенгламаси бўлиб, фазовий ўтиш моляр иссиқлигининг босимга, температурага ва ҳажмнинг моляр ўзгаришига боғлиқлигини кўрсатади.

Суюқланиш иссиқлиги ва абсолют температура фақат мусбат бўлганлиги учун $\frac{dT}{dp}$ қиймати ΔV га мос келади. Шунинг деярли барча моддаларда

котишда ҳажм ошади, фақат сувда, висмутда тескарича, шунинг учун уларда $\Delta V < 0$.

Суюқликлар ва кристалларнинг буғ билан муносабати учун Клапейрон-Клаузиус тенгламаси

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{буғ}}}{RT^2} \text{ ва}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{хайд}}}{RT^2} \text{ бўлади}$$

P- буғнинг тўйинган буғ босими

$$\Delta H = T \frac{dp}{dT} \frac{RT}{P} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$$

Агар буғли ва ҳайдаш иссиқликлари T га кам боғлиқ бўлса, у ҳолда улар ўзгармас деб олинади, ва

$$\left. \begin{aligned} \ln P &= -\frac{\Delta H_{\text{буғ}}}{RT} + \text{const} \\ \ln P &= -\frac{\Delta H_{\text{хайд}}}{RT} + \text{const} \end{aligned} \right\} \text{ бўлади.}$$

Умумий ҳолда интеграллашда иссиқликларнинг температурага боғлиқлигини Кирхгофф формуласи асосида ҳисобланади.

$$\ln P = \int_0^T \frac{\Delta H_{\text{буғ}}^0 + \int \Delta C_p dT}{RT^2} dT + \text{const} \quad T_0\text{-даги } \Delta H_{0,\text{буғ}}$$

ёки

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{0,\text{буғ}}}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\Delta C_p dT}{T^2} dT + i \text{ бўлади.}$$

$$\Delta C_p = C_{p,\text{буғ}} - C_{p,\text{суюқ}}$$

i- модданинг кимёвий доимийси.

Агар ҳисоблашда жуда аниқликдаги шарт бўлмаса, унда

$$\Delta H = T \cdot V_{\text{буғ}} \cdot \frac{dp}{dT}$$

$$\frac{dP_{\text{муйун}}}{dT} = \frac{\Delta H}{T_{\text{буғ}}} \quad V = \frac{RT}{P} \quad \Delta H = T_{\text{буғ}} \cdot \frac{RT}{P} \cdot \frac{dp}{dT}$$

$$T_{\text{бўғ}} = \frac{RT}{P} d \ln P$$

$$\frac{dP_{\text{тўйин}}}{dT} = \frac{\Delta H}{T_{\text{бўғ}}} \text{ формулага } T_{\text{бўғ}} \text{ қиймати қўйилади.}$$

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln P}{dT} \text{ Клапейрон-Клаузиус тенгламаси}$$

Тенгламани интегралланади:

$$\int \frac{d \ln P}{dT} = \int \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \int d \ln P = \int \frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$$

Агар $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ функция бўлса,

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B$$

$$\text{tg} \beta = \frac{0a}{0b} = A = \frac{\Delta H_{\text{бўғ}}}{R}$$

$$\Delta H = R \text{tg} \beta$$

Бу ифода маълум чегарада аниқ интеграл олинса

$$\int_1^2 d \ln P = \int_1^2 \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{P_2}{P_1} (T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1}$$

бўлади.

Маъруза-7

Эритмалар. Парциал моляр катталиклар

Эритмалар турли таркибдаги бир жинсли системалар. Бутун ҳажмда бир хил таркиб ва физик ҳамда кимёвий хоссаларга эга. Термодинамик нуқтаи назардан барча компонентлар бир хил бўлади. Термодинамикада аралаштириш функциялари усули аҳамияти катта.

Термодинамика курсидан маълумки экстенсив параметрлар – система умумий массасига тўғри пропорционал ($U, H, F, G, S, V, C_p, C_v$) дир. Интенсив параметрлар эса массага боғлиқ эмас (T, P, C). Шунинг учун бир компонентли системаларда экстенсив параметрларни интенсив параметрлар орқали ифодалаш мумкин. Агар система босими ёки температураси ўзгармас ($P, T = \text{const}$) бўлса, у ҳолда $V = n\bar{V}$ бўлади. Бу ерда: \bar{V} – моляр ҳажм, \bar{V} – парциал ҳажм. Идеал эритмалар учун бу катталиқ:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

кўринишга эга бўлади. Реал эритмаларда ($E_{AB} > E_{AA}$) бўлганлиги сабабли умумий ҳажм ҳажмлар йиғиндисидан кам ёки кўп бўлади. Шунинг учун тенгламага моляр катталиклар ўрнига парциал моляр катталиклар қўйилса, юқоридаги тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

бу ерда А ва В компонентларнинг парциаль моляр ҳажмлари қуйидагича :

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

бу тенгламаларнинг маъноси – системага dn_i моль компонент қўшилганда умумий ҳажм ўзгаришини билдиради. Бинар эритмалар учун қўлланадиган тенгламалардан фойдаланиб парциал моляр катталикларни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$dZ = \bar{Z}_1 dN_1 + \bar{Z}_2 dN_2 = (\bar{Z}_2 - \bar{Z}_1) dN_2 \quad \text{ёки}$$

$$\frac{dZ}{dN_2} = \bar{Z}_2 - \bar{Z}_1$$

Бундан

$$\bar{Z}_1 = \frac{Z - \bar{Z}_2 N_2}{N_1}; \quad \frac{dZ}{dN_2} = \bar{Z}_2 - \frac{Z - \bar{Z}_2 N_2}{N_1}; \quad \bar{Z}_2 = \frac{dZ}{dN_2} + \frac{Z - \bar{Z}_2 N_2}{N_1};$$

$$\bar{Z}_2 = Z + (1 - N_2) \frac{dZ}{dN_2} \quad \text{худди шундай} \quad \bar{Z}_1 = Z - N_2 \frac{dZ}{dN_2};$$

келиб чиқади, демак, парциал моляр катталиклар эритма таркиби ўзгарганда ва ($P, T = \text{const}$ бўлганда) узлуксиз равишда ўзгариб боради. Парциал моляр катталиқ бир компонент учун ошса, иккинчи компонент учун камаяди (қарама – қарши томонга ўзгаради). Идеал эритмаларда $Z=f(N)$ чизиқли қонуният бўйича ўзгаради ва парциал моляр катталиклар эритма таркибига боғлиқ эмас.

Агар моляр ҳажмлар фақат мусбат бўлса, парциал моляр ҳажмлар мусбат, ноль, ҳатто манфий бўлиши мумкин. Парциал моляр катталиклар ёрдамида эритмалар термодинамик хоссалари ўзгаришининг умумий қонуниятларини аниқлаш мумкин. Агар Z функция эритманинг бирор экстенсив хоссаси бўлса (масалан V, U, H, F, G ва ҳ.к.), у ҳолда ўзгармас босим ва температурада Z функциянинг ўзгариши қуйидагича бўлади:

$$Z = Z(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$P, T = \text{const} \quad \text{бўлганда} \quad dZ = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

бу функция парциал моляр катталиқ ёки 1 моль i компонентнинг термодинамик хоссасининг ўзгаришидир.

Парциал моляр катталиклар эритма таркибига боғлиқ бўлиб, миқдорига боғлиқ эмас. Эйлер теоремасига биноан, $P, T = \text{const}$ ва таркиб ўзгармас бўлса, парциал моляр катталиклар

$$Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i$$

кўринишга эга бўлади. Z функция эритма таркибига боғлиқ бўлади, масалан

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

агар бу ифода $P, T = \text{const}$ бўлганда дифференциалланса,

$$dZ = \sum_i \bar{Z}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{Z}_i$$

кўринишга эга бўлади ва dZ нинг қиймати тенгламага қўйилса,

$$dn_i = \sum_i \bar{z}_i dn_i$$

$$\sum_i \bar{z}_i dn_i = \sum_i \bar{z}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{z}_i \quad \text{ёки}$$

$$\sum_i n_i d\bar{z}_i = 0$$

ифода ҳосил бўлади. Бу тенглама босим ва температура ўзгармас бўлгандаги Гиббс – Дюгемнинг умумий кўринишдаги тенграмаси бўлиб, парциал моляр катталикларнинг таркибга боғлиқлигини кўрсатади.

Парциал моляр катталикларни аниқлашнинг аналитик ва график усуллари бор. Аналитик усулини бинар эритмалар учун Гиббс – Дюгем тенграмаси орқали қуйидагича ёзилади:

$$n_1 dZ_1 + n_2 dZ_2 = 0$$

бундай эритма таркибининг изобарик – изотермик ($P, T = \text{const}$) ўзгариши иккала парциал моляр катталиқни ўзгартиради, лекин бу ўзгариш қарама – қарши томонга бўлади. Гиббс – Дюгем тенграмаларидан энг муҳими: кимёвий потенциал учун ёзилади ва у қуйидагича кўринишга эга:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{ёки} \quad \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

Бинар эритмалар учун

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0$$

Агар эритма ва буғ орасидага мувозанат қаралса,

$$\mu_{i\text{б}} = \mu_{i\text{ғ}} = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

бу тенграмани дифференциаллаб юқоридаги тенгламага қўйилса,

$$N_1 d \ln f_1 = -N_2 d \ln f_2$$

$$d \ln f_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln f_2$$

кўринишларга эга бўлади. Буғни идеал газлар аралашмаси деб қаралса,

$$d \ln P_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln P_2$$

бўлади. Бу тенглама Дюгем – Маргулес тенграмаси дейилади[13]. Бу тенглама буғдаги компонентларнинг парциал босимининг ўзгаришини ва эритма таркиби орасидаги боғланишни ифодалайди. Бундан фойдаланиб бир компонентнинг парциал босимини ўлчаб, иккинчи компонентнинг буғ босимини ҳисоблаб топиш мумкин. Эритмалар учун

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

$$N_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1} \right)_{P,T} = N_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2} \right)_{P,T}$$

бўлади. Бинар суюқ эритмалар учун ўзгармас температурада Гиббс-Дюгем тенграмаси қуйидагича бўлади:

$$X_1 d\mu_1(c) + X_2 d\mu_2(c) = 0$$

Бу тенглама буғ фаза учун ёзилса,

$$X_1 d\mu_1(\text{буғ}) + X_2 d\mu_2(\text{буғ}) = 0$$

кўринишга эга бўлади, чунки мувозанат ҳолатида компонентларнинг буғ ва суюқ фазалардаги кимёвий потенциаллари бир хил бўлади. Шундан фойдаланиб,

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

тенглама ёрдамида қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$X_1 d\mu_1(\text{буғ}) + X_2 d\mu_2(\text{буғ}) = x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0 \quad \text{ёки}$$

$$dp_1 = - \frac{x_2}{1-x_2} * \frac{p_1}{p_2} dp_2$$

Охириги тенглама суюқлик ва буғ орасидаги мувозанатни ифодалаб, идеал газ аралашмаси деб ҳам қабул қилиш мумкин. Буғ таркибини Дальтон қонунидан фойдаланиб ҳам аниқлаш мумкин.

$$p_2 = y_2 p_2^0, \quad p_1 = (1 - y_2) * p_2$$

бундан

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1-y_2}{y_2} \quad \text{келиб чиқади.}$$

$$dp_1 = - \frac{x_2}{1-x_2} * \frac{1-y_2}{y_2} dp_2$$

бу тенглама $T = \text{const}$ бўлган ҳолат учун таълуқли бўлади. Бу ерда, x_2 -суюқликдаги иккинчи компонентнинг моляр қисми, y_2 – буғдаги иккинчи компонентнинг моляр қисми. Ўзгармас температурада экстремум нуқталарда таркиблар қуйидагича:

$$dp_2 = dp_1 + dp_2 = 0 \quad \text{ёки} \quad dp_1 = -dp_2$$

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{y_2}{1-y_2} \quad \text{ёки} \quad x_2 = y_2$$

бўлади. Бу тенгламалардан кўринадикки, суюқлик ва буғдаги таркибларнинг умумий босимлари бир хил бўлади.

$$dp_2 = dp_1 + dp_2 = \left(1 - \frac{x_2}{1-y_2} * \frac{1-y_2}{y_2}\right) dp_2:$$

$$\frac{dp_2}{dx_2} = \frac{(1-x_2) * y_2 - x_2(1-y_2)}{(1-x_2) * y_2} - \frac{dp_2}{dx_2} = \frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \frac{dp_2}{dx_2}$$

Охириги тенгламадаги 3 та кўпайтувчи ҳамма вақт мусбат бўлади ва улар қуйидагилар:

$$y_2 \geq 0: \quad (1-x_2) \geq 0: \quad \frac{dp_2}{dx_2} \geq 0.$$

Бу тенгламадан кўринадикки, $\frac{dp_2}{dx_2}$ ва $(y_2 - x_2)$ катталиклари бир хил ишораларни қабул қилади. Шундан келиб чиқадики, агарда $\frac{dp_2}{dx_2} > 0$ бўлса, буғ иккинчи компонент билан тўйинган бўлади, унинг моҳияти эса қуйидагича бўлади: агар суюқ фазага иккинчи компонент қўшилганда, умумий босим кўтарилса, бу иккинчи компонент билан тўйинган бўлади ва аксинча, $\frac{dp_2}{dx_2} < 0$ бўлса, $y_2 < x_2$ бўлади, буғда иккинчи компонент миқдори кам бўлади.

Маъруза-8

Эритмаларнинг коллигатив хоссалари

Учмайдиган эритмаларнинг термодинамик хоссаларини билиш учун уларнинг коллигатив хоссаларини ўрганиб чиқилади. Коллигатив деб аталишининг сабаби, уларнинг хоссалари эритувчи табиати ва эриган модда концентрациясига боғлиқ бўлиб, эриган модда заррачалари хоссаларига боғлиқ эмас. Бу хоссалар қуйидагилар:

1. Эритувчи тўйинган буғ босимининг эритма устида нисбий пасайиши;
2. Эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши;
3. Эритма музлаш температурасининг пасайиши;
4. Осмос ҳодисаси.

Агар мувозанатда икки фаза (бири тоза эритувчи, иккинчиси эса эритувчи ва эриган модда) бўлса, коллигатив хосса намоён бўлади. Қуйида бу хоссалар кўриб ўтилади:

Эритувчи тўйинган буғ босимининг эритма устида нисбий пасайиши. Бу хосса Раул қонуни билан ўрганилиб, қуйидагича таърифланади: Эритувчи тўйинган буғ босимининг эритма устида нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тўғри пропорционал. Унинг математик қурилиши қуйидагича:

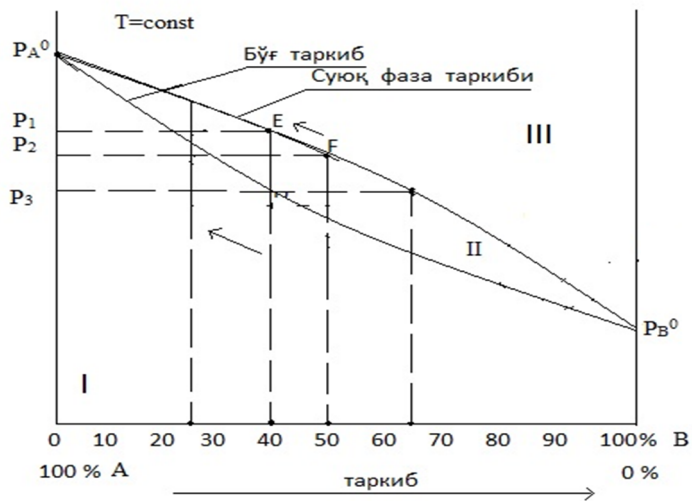
$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}}$$

бу ерда P_A^0 - тоза эритувчининг тўйинган буғ босими, P_A - эритма устида эритувчининг тўйинган буғ босими, N_B - эриган модданинг моляр қисми. Ёинки:

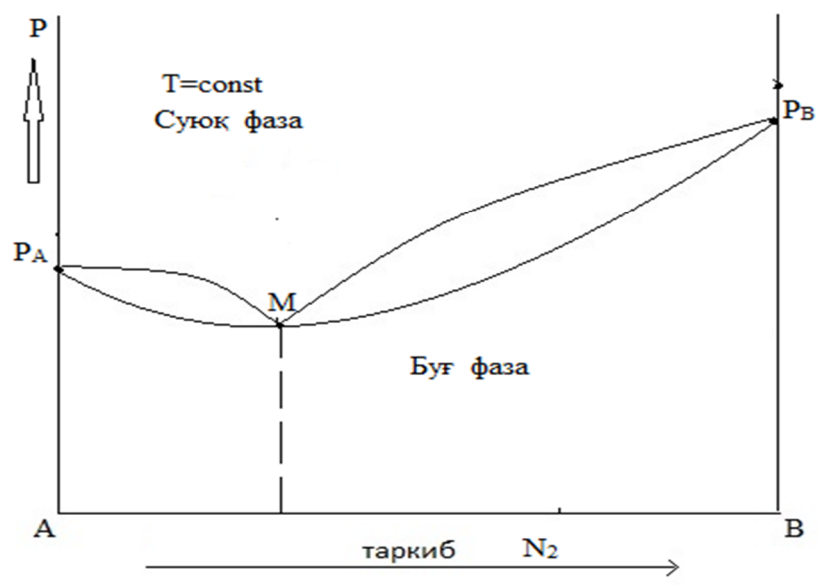
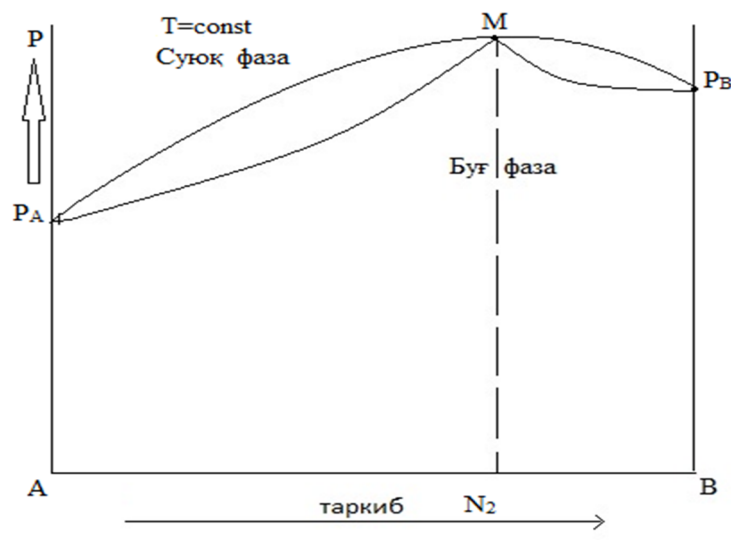
$$P_A = P_A^0 \cdot N_A$$

$$P_B = P_B^0 \cdot N_B$$

қурилишга эга булади. Агар эриган модда учмайдиган бўлса, $P_B \ll P_A$ бўлади, бундай эритма Рауль қонунига бўйсунди ва чексиз суюлтирилган ёки идеал эритмалар дейилади. Агар эритмалар Рауль қонунинга бўйсунмаса, у ҳолда бундай эритмалар реал эритмалар дейилади. Реал эритмалар ҳосил қилган таркибнинг босимга боғлиқлик ҳолат диаграммаларининг схемаси 1-расмда келтирилган. Рауль қонунидан четланишлар икки хил (мусбат ва манфий) бўлади. Рауль қонунидан мусбат четланадиган эритмалар ҳосил бўлганда иссиқлик ютилади, манфий четланишда эса иссиқлик ажралиб чиқади. Қуйидаги 2а ва 2б- расмларда Рауль қонунидан манфий ва мусбат четланишли эритмалар ҳосил қилган таркибнинг босимга боғлиқлик ҳолат диаграммалари келтирилган.



Расм- 1 . А ва В таркибли реал эритманинг ҳолат диаграммаси.



Расм-2а ва 2б. Раул қонунидан манфий ва мусбат четланишларни ҳосил қилган эритмалар таркибининг босимга боғлиқлик ҳолат диаграммалари.
Эритма музлаш температурасининг пасайиши. Эритма музлаш температурасининг пасайишини термодинамик талқин қилиш учун икки

фазадан (муз-эритма) иборат гетероген система кўрилиб, ундан куйидаги ифодалар ёзилади;

$$\begin{array}{l} \mu_k(p, T) = \mu_{\text{суюқ}}(p, T, N) \\ \text{қаттиқ фаза} \quad \quad \quad \text{суюқ фаза} \end{array}$$

Раул қонунига бўйсунувчи эритма учун бундай система

$$\mu_k(p, T) = \mu^*_{\text{суюқ}}(p, T) + RT \ln N$$

кўринишга эга бўлади ва бу ерда N- тўйинган суюқ эритмада эритувчининг моляр қисми. Юқоридаги тенгламадан

$$\ln N = - \frac{\mu^*(p, T) - \mu_k(p, T)}{RT}$$

келиб чиқади. Бу тенгламанинг ўнг томонида тоза эритувчининг суюқ ва қаттиқ фазалардаги кимёвий потенциаллари фарқи ёзилганлиги учун, эритувчининг моляр қотиш энергияси куйидагича бўлади:

$$\Delta_{\text{кот}} G^\circ = - RT \ln N \quad \text{ва} \quad \Delta G = - RT \ln K_p$$

бу тенглама Гиббс- Гельмгольц тенгламасига қўйилса,

$$\left(\frac{\partial \ln N}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{кот}} H}{RT^2}$$

ҳосил бўлади ва қаттиқ эритувчилар учун Шредер тенгламасининг дифференциал кўриниши келиб чиқади[21]. Бу тенглама қаттиқ эритувчилар учун хос бўлиб, эрувчанликнинг температурага боғлиқлигини кўрсатади.

($\Delta_{\text{кот}} H$ -эритувчининг қотиш энтальпияси). Шредер тенгламасини $T=T_0$ ва $N=N$ гача (иккинчи компонентга боғлиқ эмас) интегралланса, бу тенгламанинг интеграл кўриниши ҳосил бўлади:

$$\ln N = - \frac{\Delta_{\text{кот}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Бу тенглама идеал ёки чексиз суюлтирилган эритмаларда эритма музлаш температурасининг пасайиши эриган модданинг моляр қисмига боғлиқ эканлигини кўрсатади.

Агар $N_B \ll 1$ бўлса, яъни $N_B \rightarrow 0$ интилган ҳолат учун

$$\ln N_A = \ln(1 - N_B) \approx -N_B$$

ифода ёзилади ва бу жуда суюлтирилган эритма учун таълуқли бўлади.

Бу қийматни охириги тенгламага қўйилса,

$$T_0 - T = \Delta T_{\text{кот}} = \frac{RTT}{\Delta_{\text{муз}} H}$$

келиб чиқади, бу ерда T_0 - тоза эритувчининг музлаш температураси, T - эритманинг музлаш температураси. Жуда суюлтирилган эритмаларда $T \approx T_0$ бўлганлиги учун куйидаги ифода ёзилади:

$$\Delta T_{\text{муз}} = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta_{\text{муз}} H} \cdot N_B$$

бу тенгламада концентрацияни ифодалашда моль қисмдан моляр концентрацияга ўтилса, суюлтирилган эритмалар учун музлаш температурасининг пасайиши куйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\Delta T_{\text{муз}} = \left[\frac{RT_0^2 M_A}{\Delta m H \cdot 1000} \right] \cdot m$$

Бунда m -эритманинг моляль концентрацияси, M_A - эритувчининг молекуляр массаси.

Берилган эритувчи учун квадрат қавс ичидаги барча катталиклар ўзгармас бўлганлиги учун квадрат қавс ичидаги ифода K билан белгиланади.

$$K = \left[\frac{RT_0^2 M_A}{\Delta m H \cdot 1000} \right]$$

K - пропорционаллик коэффициенти бўлиб, криоскопик константа дейилади. У ҳолда охири тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta T_{\text{муз}} = K \cdot m$$

Криоскопик константанинг физик маъноси-эритма қотиш температурасининг моляль пасайишидир. K -берилган эритувчи учун ўзгармас катталик бўлиб, эриган модда табиатига боғлиқ эмас. Моляль концентрацияни қуйидаги формула орқали ифодалаб, криоскопик константа ёрдамида эриган модданинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин:

$$m = \frac{1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B}$$

бу ифодада g_B – эриган модда массаси, g_A - эритувчи массаси, M_B -эриган модда молекуляр массаси.

$$\Delta T_{\text{муз}} = K \cdot m = K \cdot \frac{1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B} = \frac{K \cdot 1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B}; M_B = \frac{K \cdot g_B \cdot 1000}{g_A \cdot \Delta T}$$

Эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши. Эритувчи буг босими эритма билан мувозанатда бўлганда

$$\mu_1(c) = \mu_1(\text{буғ})$$

$$\mu_1^*(T, C) + RT \ln x_1 = \mu_1^*(T, \text{б})$$

$$\mu_1^*(T, \text{б}) - \mu_1^*(T, C) = RT \ln x_1 = - RT \ln x_2$$

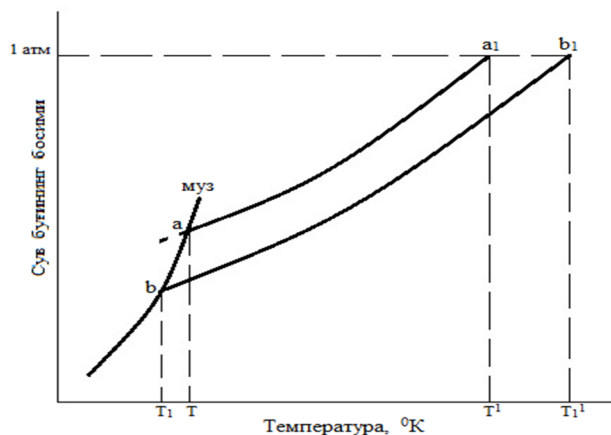
$$\Delta \mu^* = \Delta_6 H, \text{ бу ерда } \Delta_6 H \text{-буғланиш энтальпияси } \frac{\Delta_6 H_1}{T_0} \cdot \Delta T = RT \ln x_2$$

ифода орқали E - эбуллиоскопик константа келтириб чиқарилади.

$$\Delta T_{\text{кай}} = E \cdot m$$

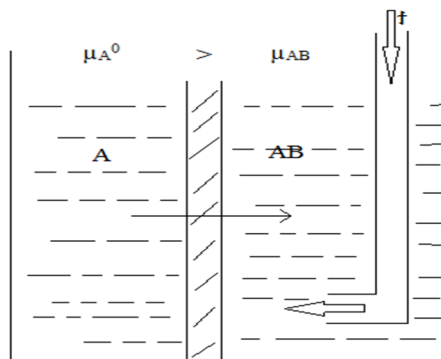
$$\Delta T_{\text{кай}} = \frac{RTT_0}{\Delta_6 H} \cdot x_2 = \frac{RTT_0 M_1}{\Delta_6 H \cdot 1000} \cdot m$$

Қуйидаги 4-расмда эритма музлаш температурасининг пасайиши ва қайнаш температурасининг кўтарилишининг босимга боғлиқлигини график равишда ифодаланган. Графикда T ва T лар тоза эритувчининг музлаш ва қайнаш температуралари, T_1 ва T_1 лар эса мос равишда эритманинг музлаш ва қайнаш температуралари. Расмдан кўринадики, ҳар қандай температура оралиғида ва босимда ҳамма вақт эритма тоза эритувчига нисбатан паст температурада музлайди ва юқори температурада қайнайди.

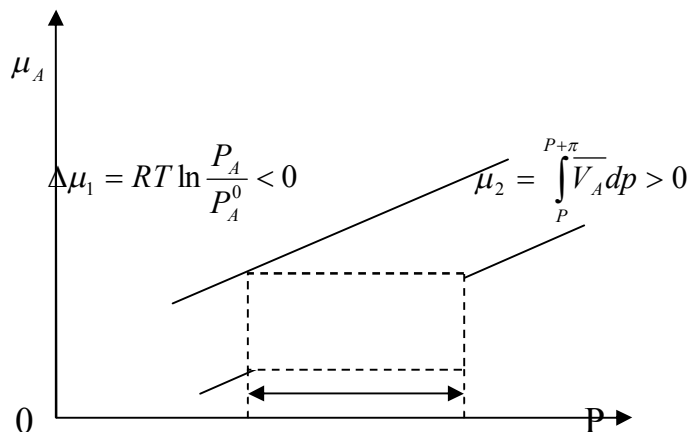


Расм-3. Эритма музлаш температурасининг пасайиши ва қайнаш температурасининг кўтарилишини график равишда ифодалаш.

Осмос ходисаси. Осмос - ярим ўтказгич парда орқали эритувчининг эритмага ўтиш хусусиятига айтилади. Бунинг натижасида эритма суюлтирилади. Эритувчининг эритмага ўтиш хусусиятини сусайтириш ёки тўхтатиш учун эритма ва эритувчи орасидаги мувозанатни барқарор топтириш учун эритмага босим берилади, бундай босимга осмотик босим дейилади. 4-расмда осмос ходисаси схематик равишда тасвирланган.



Расм-5. Осмос ходисаси схемаси. Бу ерда А-тоза эритувчи, АВ-эритма. Осмотик босимни қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин: $\pi=cRT$ Бу ерда π -осмотик босим, T -температура, R -газларнинг универсал доимийси. 5-расмда эритувчи кимёвий потенциалнинг босимга боғлиқлиги тасвирланган.



Расм-5. Эритувчи кимёвий потенциалнинг босимга боғлиқлиги.

I- тоза эритувчи кимёвий потенциалининг ўзгариши, II-эритма таркибида эритувчи кимёвий потенциали ўзгариши, $\mu_A^I = \mu_A^0 + RT \ln P_A^0$ - тоза эритувчининг кимёвий потенциали, $\mu_A^{II} = \mu_A^0 + RT \ln P_A$ - эритувчининг эритмадаги кимёвий потенциали, P_A^0 ва P_A - тоза эритувчида ва эритмада эритувчи тўйинган буг босими.

$$\Delta\mu = \mu'' - \mu' = RT \ln \frac{P_A}{P_A^0}$$

бу ерда $\Delta\mu < 0$ бўлгани учун тоза эритувчидан эритмага эритувчи ўтади.

Осмос ҳодисасини тўхташиш учун эритмага бериладиган ортикча миқдордаги босим қуйидагича ифодаланади: $\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial P}\right)_T = \bar{v}_A$

\bar{v}_A - эритувчининг парциал моляр ҳажми, $T = \text{const}$ бўлганда $d\mu_A = \bar{v}_A dp$

бўлади. Бунда $\Delta\mu = \int_P^{P+\pi} \bar{v}_A dp$ бўлади. Ортикча π нинг қиймати шундай бўлсаки,

натихада системада $\Delta\mu = -(\mu'' - \mu')$ бўлиб, мувозанат барқарор топади, бу

ифодадан қуйидаги ҳосил бўлади: $\int_P^{P+\pi} \bar{v}_A dp = -RT \ln \frac{P_A}{P_A^0}$

Агар эритмага мувозанат ҳолатидагидан кўпроқ миқдорда босим юборилса, эритмада эритувчининг кимёвий потенциали тоза эритувчига нисбатан кўпроқ бўлади ва эритувчи эритмадан тоза эритувчига ўтади, бу

ҳодиса тесқари осмос ҳодисаси дейилади. $\pi \bar{v}_A = -RT \ln \frac{P_A}{P_A^0}$

ва бундан
$$\pi = \frac{RT}{\bar{v}_A} \ln \frac{P_A}{P_A^0}$$

келиб чиқади. Бу тенглама барча эритмалар учун таълуқли бўлади, агарда уларнинг буғлари идеал газ деб олинса, идеал эритмаларда Раул қонунига асосан $P_A = P_A^0 N_A$ бўлгани учун эритувчининг парциал моляр ҳажмини моляр

ҳажм орқали ифодалаш мумкин. $\pi_{идеал} = -\frac{RT}{V} \ln N_A$

Агар эритма идеал бўлмаса $P_A = a_A P_A^0$ бўлади ва бундан

$$\pi = -\frac{RT}{V_A} \ln a_A = -\frac{RT}{V_A} \ln \gamma_A N_A$$

кўринишга эга бўлади. Бу ифодада a_A эритувчи активлиги.

Суюлтирилган эритмалар учун $\ln \frac{P_A}{P_A^0} \approx -N_B$ бўлганлигини ҳисобга олган

ҳолда қуйидаги ифода ёзилади: $\pi \bar{V}_B = RT N_A = RT \frac{N_B}{N_A + N_B}$

бу формуладан $N_B \ll N_A$ ва $N_A \cdot V_A = V$ келиб чиқади ҳамда охириги ифода

$$\pi = RT \frac{N_B}{V} = RT \cdot C_B$$

кўринишга эга бўлади, бу ерда C_B - эритманинг моляр концентрацияси.

Маъруза-9 Электрокимёвий жараёнлар термодинамикаси

Чегара сиртидаги мувозанатни зарядланган заррачалар ёрдамида ифодалашда электрокимёвий потенциал муҳим роль ўйнайди.

Кимёвий термодинамикада кимёвий потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}}$$

формула орқали ифодаланadi. Бу ерда μ_i - i - компонентнинг кимёвий потенциали, G - Гиббснинг эркин энергияси, N_j - i компонентдан ташқари барча компонентларнинг моль сони.

Агар i - зарядланган заррача деб ҳисобланса, у ҳолда Гиббснинг эркин энергияси температура ва босимдан ташқари электр майдонига ҳам боғлиқ бўлади. Шунинг учун системага электрокимёвий эркин энергия деган тушунча киритилади ва Гиббснинг фундаментал тенгламаси куйидагича ёзилади.

$$d\bar{G} = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \phi dN_i$$

бу ерда \bar{G} - электрокимёвий эркин энергия, S - энтропия; V - система ҳажми; ϕ - электр потенциали, z_i - заррачаларнинг зарядлари сони. Бу тенгламадан i компонентнинг электрокимёвий потенциали куйидагича топилади:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}}$$

Юқоридаги иккала тенгламадан

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

келиб чиқади. Чегара сиртидаги ҳодисаларни ўрганишда $\bar{\mu}_i$, μ_i ва ϕ қайси фазага тегишли эканлигини билиш муҳимдир.

Чегара сиртида мувозанат ҳосил бўлишини икки мисол сифатида кўриб чиқилади.

1. Иккита турли металллар орасидаги чегара. Бундай чегарада мувозанат барқарор топилганда, металллардаги электронларнинг электрокимёвий потенциалларининг тенглашуви содир бўлади.

$$e(m_1) \leftrightarrow e(m_2)$$

m_1 ва m_2 биринчи ва иккинчи металллар. Мувозанат шarti $\bar{\mu}_e^{m_1} = \bar{\mu}_e^{m_2}$ бўлади ёки $\bar{\mu}_e^{m_1} - F\phi^{m_1} = \bar{\mu}_e^{m_2} - F\phi^{m_2}$,

бундан фазалар орасидаги потенциаллар фарқи

$$\Delta_{m_1}^{m_2} \phi = \phi^{m_2} - \phi^{m_1} = (\mu^{m_2} - \mu^{m_1}) / F$$

кўринишга эга бўлади. Бу ерда $\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi$ - гальвани потенциалдир. Бу формуладан, мувозанат шартда бир металлдан иккинчи металлга электронни кўчириш иши нолга тенглиги, аммо нолдан фарқ килади, чунки электроннинг кимёвий потенциаллари турли металлларда турлича.

Гальвани потенциал деб турли фазалар икки нукталари орасидаги электр потенциаллари фарқига айтилади.

2. Металл ва унинг эритмаси орасидаги мувозанат.

Металл ва унинг иони орасидаги мувозанат қуйидагича ёзилади.



мувозанат ҳолатида

$$\mu_{M^{z_+}}^{-M} = \mu_{M^{z_+}}^{-\text{эритма}}$$

$$\mu_{M^{z_+}}^{-M} + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z_+}}^{\text{эритма}} + z_+ F \varphi^{\text{эритма}}$$

металл - эритма орасидаги потенциал (гальваник-потенциал)

$$\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = (\mu_{M^{z_+}}^{\text{эритма}} - \mu_{M^{z_+}}^M) / (z_+ F)$$

бундан
$$\mu_{M^{z_+}}^{\text{эритма}} = \mu_{M^{z_+}}^{0(\text{эритма})} + RT \ln a_{M^{z_+}}$$

$\mu_{M^{z_+}}^M = \text{const}$ тенгламадан

$$\Delta_{\text{эритма}}^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z_+}}$$

бўлади. Бу тенглама алоҳида олинган гальвани потенциал учун Нернст тенгламаси дейилади. Бу тенгламадан M^{z_+} - ионини металлдан эритмага ўтказиш иши нолга тенглиги келиб чиқади. $\Delta_{\text{эритма}}^M \varphi$ - потенциал электролит концентрацияга боғлиқ бўлади.

Электролитлар орқали электр токи ўтказилганда электродлар сиртида электрохимёвий реакция содир бўлиб, бунда электродларга электронлар келади ва электронлар кетади. (Электролиз ходисаси)

Электрохимёвий ёки (гальваник) элемент деб, электрохимёвий реакция ҳисобида электр токи ҳосил килувчи асбобга айтилади. Агар бир неча гальваник элементлар ўзаро боғланса, электрохимёвий занжирни ҳосил килади (батарея, аккумуляторлар мисол бўлади).

Гальваник элементнинг ёки электрохимёвий занжирнинг муҳим миқдорий характеристикаси бу унинг электр юритувчи кучидир (Э.Ю.К.) ва у E ҳарфи билан белгиланади. Э.Ю.К. бу электрохимёвий занжирни ташкил этувчи электродларнинг потенциаллари фарқи бўлиб, бир неча потенциаллар йиғиндисидан иборат.

Электрохимий занжирдаги мувозанат кўринишининг учинчи ҳолати куйидагича бўлади. Ҳар бир фаза чегарасида мувозанат бўлиб, занжир учидаги потенциаллар фарқи бир хил бўлади.

$$\Delta G = nFE$$

Бу қиймат максимал электр ишни билдиради, занжир томонидан бажарилган иш Э.Ю.К. нинг ишораси ўнг томондаги электроднинг чап томондагига нисбатан топилади. E-мусбат бўлса, кимёвий реакция ўзи ўтади. E>0 ва $\Delta G < 0$ бўлади. E<0 бўлса $\Delta G > 0$ бўлади ва реакция ўзидан ўзи ўтмайди.

Э.Ю.К. нинг турли термодинамик функцияларга боғлиқлигини кўриш учун Гиббс - Гельмгольц тенгламасидан фойдаланилади.

$$\Delta G = \Delta H + Td(\Delta G) / dT$$

ΔH -энтальпия ўзгариши.

Электрохимий занжирда кимёвий реакция содир бўлиб, n та электронлар занжир орқали ўтса,

$$E = \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$

ифода ҳосил бўлади. Бу ерда

$$d(\Delta G) / dT = S$$

бўлганлиги учун

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF}$$

бўлади. Бундан Э.Ю.К. температура коэффициентининг реакция давомида энтропия ўзгаришига боғлиқлигини билдиради, агар

$$nFT \left(\frac{dE}{dT} \right) = T\Delta S$$

Бўлса, иссиқлик эффектининг ўзгаришини билдиради.

$\frac{dE}{dT} < 0$ бўлса, $\Delta H < 0$ бўлиб, реакция давомида иссиқлик ажралиб чиқади.

Шундай қилиб, $\frac{dE}{dT} < 0$ ҳолатда гальваник элемент ишласа, у энтальпия

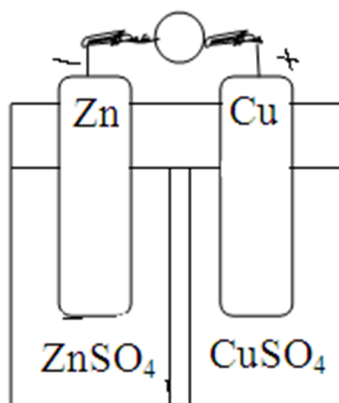
камайиши ҳисобида $n \cdot F \cdot E$ электр иши бажарилиб, $nFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$ микдорда иссиқлик ажралади.

Агар $\frac{dE}{dT} = 0$ бўлса, $\Delta H < 0$ бўлади, чунки $\Delta S = 0$ бўлади.

Агар $\frac{dE}{dT} > 0$ бўлса, $\Delta S > 0$ бўлади, у ҳолда атроф муҳитдан иссиқлик ютилади. Агар занжир изоляцияланган бўлса, у ҳолда унинг температураси пасаяди.

Электрохимий занжирда кимёвий энергия электр энергиясига айланади. Шу туфайли электрохимий занжирлар электр токи манбаи сифатида ишлатилади. Ҳар қандай электрохимий занжирнинг ишлаш негизида оксидланиш - қайтарилыш реакцияси ётади. Шундай занжирлардан

бири Якоби - Даниэл элементидир. Куйидаги расмда Якоби - Даниэл элементининг схемаси келтирилган.



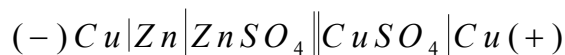
Бу элементнинг ишлаш негизиде рухнинг мис сульфат эритмасидан мисни сиқиб чиқариш реакцияси ётади.

Ҳар қандай электрохимий занжирнинг Э.Ю.К. мусбат қийматга эга деб қабул қилинган, шунинг учун электрохимий занжирни ёзишда (-) манфий электрод чап томонга, мусбат (+) электродни эса ўнг томонга ёзиш қабул қилинган. Якоби - Даниэл элементи қуйидагича ёзилади.



Агар электродлар ботирилган эритмаларнинг (концентрациялари) активликлари бирга тенг бўлса, бундай занжирнинг Э.Ю.К. и стандарт деб қабул қилинади ва E^0 билан белгиланади. Даниэл - Якоби элементи учун 25^0C да $E^0 = 1,10$ в га тенг.

Электрохимий занжирнинг Э.Ю.К.и фазалар чегарасида ҳосил бўлаётган потенциаллар фарқига тенг. Шунини ҳисобга олган ҳолда Даниэл - Якоби элементи учун



ёзилиб,

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- + \varepsilon_g + \varepsilon_k \text{ бўлади.}$$

бу ерда ε_+ ва ε_- - лар электродлар ва эритмалар орасида ҳосил бўладиган потенциаллар фарқи бўлиб, электрод потенциаллар дейилади. ε_k - рух электроди ва мис сими орасида ҳосил бўладиган потенциаллар фарқидир, ε_g - диффузион потенциалдир.

Гальваник элемент ишлаши жараёнида химий реакция содир бўлади ва бунинг натижасида элемент исийди ёки музлайди. Бунинг манбаи реакциянинг иссиқлик эффекти ва атроф муҳит энергиясидир. Бу энергиялар орасидаги боғлиқликни Гиббс - Гельмгольц тенгламалари таъкидлаб ўтади.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p \text{ бўлади}$$

бу ерда ΔH - реакциянинг иссиқлик эффекти. $T\Delta S$ - атроф муҳит энергияси.

Электрокимёвий занжирда максимал фойдали иш

$$A'_{\max} = -zFE = \Delta G$$

га тенг бўлади, z-ион заряди, E-Э.Ю.К., F-фарадей сони. Бу тенгламалардан E ва $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ катталикларни ўлчаб, ΔG , ΔS ва ΔH катталикларни аниқлаш мумкин.

$$\Delta S = -\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

бўлади.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zF\left[E - T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p\right]$$

Охирги тенглама E га нисбатан ёзилса,

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

бўлади.

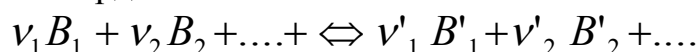
Бундан $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 0$ бўлса, $E = -\frac{\Delta H}{zF}$

бўлади, занжирнинг барча электр иши кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти ҳисобига содир бўлади.

$$\text{Агар } \left(\frac{dE}{dT}\right)_p < 0 \text{ бўлса, у холда } E < -\frac{\Delta H}{zF}$$

бўлади, занжирнинг электр иши атроф муҳитдан ютилган иссиқлик ҳисобида содир бўлади, Агар занжир изоляцияланган бўлса, занжир совуйди.

Қуйида Нернст тенгламаси келтириб чиқарилган. Қайтар электрокимёвий занжирда



реакция содир бўлади. Бу реакциянинг изотерма тенгламаси

$$\Delta G = -RT\left(\ln K_a - \ln \prod_i a_i^{\nu_i}\right)$$

бўлади.

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF}\left(\ln K_a - \ln \prod_i a_i^{\nu_i}\right)$$

тенгламадан

$$E = -\frac{\Delta G}{zF}$$

келиб чиқади. Агар реакцияда қатнашаётган барча заррачалар стандарт ҳолатда бўлиб, уларнинг активликлари $a_{B_1} = a_{B_2} = a_{B'_1} = a_{B'_2}$ бўлса, Э.Ю.К. стандарт ҳолатдаги Э.Ю.К. дейилади ва E^0 билан белгиланади ва уқуйидагига тенг бўлади.

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a$$

Охирги тенглама куйидаги кўринишда

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{(a'_1)^{v'_1} (a'_2)^{v'_2}}{a_1^{v_1} \cdot (a_2)^{v_2}} \right]$$

ёзилади. Бу тенглама Нернст тенгламаси дейилади. Нернст тенгламаси гальваник элемент Э.Ю.К.нинг реакцияга иштирок этаётган заррачалар активлиги орасидаги боғлиқликни кўрсатади.

III. Семинар машгулотлари Термодинамика қонунларига доир масалалар

Масала-1. 0°C температура ва 1,013·10⁵ Па босим остида 100г углерод(IV) оксид турибди. а) 0,2м³ ҳажмгача изотермик кенгайишида; б) худди шундай ҳажмгача изобарик кенгайишида; в) 2,026·10⁵ Па босимгача изохорик қиздиришда; с) 2,026·10⁵ Па босимгача адиабатик сиқилишда Q, A, ΔU, ΔH ларни аниқланг. CO₂ гази идеал газ қонунларига бўйсунди ва ўзгармас босимда CO₂ нинг моль иссиқлик сифими 37,1 $\frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ га тенг.

Ечим: а) температура ўзгармас бўлганда T=const, ички энергия ва энтальпия ўзгариши нолга тенг бўлади. ΔU=0 ва ΔH=0 шунинг учун системага берилган иссиқликнинг барчаси система томонидан бажариладиган ишга сарфланади.

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

100г CO₂ даги CO₂ нинг моль сони топилади.

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

Газни идеал деб, ҳолат тенгламаси асосида дастлабки ҳажм топилади

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

Иссиқлик миқдори:

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

б) босим ўзгармас бўлганда P=const, иссиқлик миқдори

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

формула орқали топилади.

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

Изобарик жараёнда кенгайиш иши

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

Термодинамиканинг I-қонунига асосан,

$$\Delta U = Q - A$$

ички энергия ўзгариши топилади:

$$\Delta U = Q - A = 67400 - 15000 = 52400 \text{ жоул}$$

в) ҳажм ўзгармас бўлганда $V = \text{const}$ $A = 0$ бўлади ва

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

формула орқали аниқланади.

$C_v = C_p - R$ га асосан

$$C_v = 37,1 - 8,31 = 28,8 \frac{\text{жоул}}{\text{моль} \cdot \text{к}}$$

Бундан фойдаланиб,

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

с) адиабатик жараёнда $Q = \text{const}$ бўлганлиги учун $A = -\Delta U$ бўлади.

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

бу ерда γ – ўзгармас коэффициент бўлиб,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{формула орқали топилади.}$$

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

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

тенгламадан фойдаланиб, олинган ифодани адиабата тенгламасига қўйиб, ΔH нинг қиймати топилади:

$$\Delta H = \Delta U + P_1 V_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] = 2,97 + 1,0113 \cdot 10^5 \cdot 0,0509 \left[\left(\frac{203}{101} \right)^{\frac{1,29 - 1}{1,29}} - 1 \right] \cdot 10^{-3} = -3830 \text{ ж}$$

Масала-2. Газни идеал деб қабул қилиб, 2 моль азотни бошланғич 25°C температурада 10л дан 20л гача а) изотермик; б) адиабатик кенгайишда максимал бажарилган ишни ҳисобланг. $C_v = \frac{5}{2} R$

Ечими: а) $T = \text{const}$ изотермик жараёнда бажарилган ишни қуйидаги тенглама асосида ҳисоблаймиз.

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 1,987 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{20}{10} = 822 \text{ кал}$$

б) адиабатик жараёнда $Q = 0$ $A = -\Delta U$

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

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

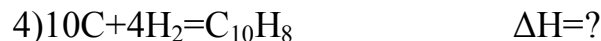
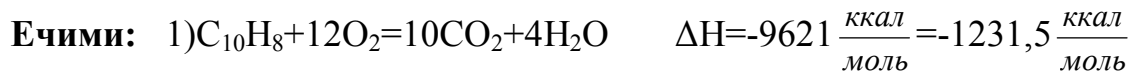
$$\lg T_2 = -\frac{5}{2} \lg \frac{V_2}{V_1} + \lg T_1 = -\frac{5}{2} \lg \frac{20}{10} + \lg 298 = 2.354$$

$$T_2 = 226^0 \text{К}$$

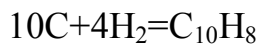
$$A = -\Delta U = -nC_v(T_2 - T_1) = 2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 1.987(298 - 226) = 717 \text{ ккал}$$

Масала-3. 1г нафталин 18⁰Сда калориметрик бомба ичида ёндирилганда 9612 кал иссиқлик ажралиб чиқади. Агар СО₂ ва Н₂О_(с) ларнинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқликлари мос равишда: $-94,052 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ва $-68,317$

$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ бўлса, нафталиннинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини топинг.



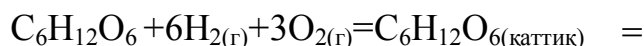
Гесс қонунидан фойдаланиб, қуйидаги ёзилади:



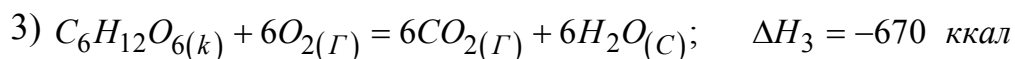
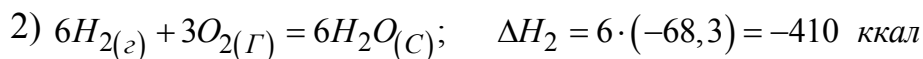
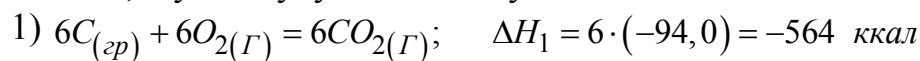
Бундан

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

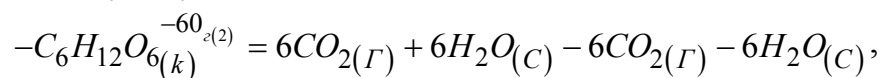
Масала-6. Моддаларнинг ёниш иссиқликларидан фойдаланиб, глюкозанинг ҳосил бўлиш иссиқлигини $\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0$ топинг.



Ечими: Бу реакция иссиқлик эффектини тўғридан-тўғри ҳисоблаш мумкин эмас, шунинг учун Гесс қонуни асосида ҳисоблаб топилади.



$$\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 6\text{C}_{(\text{зр})} + 6\text{O}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_{2(\text{з})} + 3\text{O}_{2(\text{з})} -$$



$$\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 = -564 + (-410) - (-670) = -304 \text{ ккал/моль}$$

Мустақил ечиш учун масалалар

1. Ўзгармас ҳажмда 5 г азотни 15⁰С дан 25⁰С гача қиздириш учун керак бўлган иссиқлик миқдорини топинг.
2. Ўзгармас $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па босимда газ 0,01м³ дан 0,016м³ гача кенгайишида 126 ж иссиқлик ютади. Ички энергия ўзгаришини ҳисобланг.
3. Ўзгармас ҳажмда 25 г кислород 350⁰С да турибди. 1013гПа дан 5065гПа гача иситиш учун керак бўладиган иссиқлик миқдорини ҳисобланг.
4. Ўзгармас босимда газ системасини 0,005м³ гача кенгайишидаги бажариладиган ишни ҳисобланг ($P = 101,3$ гПа).
5. Ўзгармас босимда 1 кг СО₂ температурасини 200⁰С га кўтариш учун бажарилган ишни ҳисобланг.
6. 5 м³ азот ўзгармас босимда $P = 9,59 \cdot 10^4$ Па иситилди. Бунда газ 8м³ гача кенгайган бўлса, бажарилган ишни ҳисобланг.
7. Ўзгармас босимда 10 г симоб буғларини 10⁰С га иситиш учун қанча миқдор иссиқлик керак бўлади?
8. 1013 гПа босим остида 2 г ҳавони 0⁰С дан 1⁰С гача иситишда кенгайиш ишини ҳисобланг. Нормал шароитда ҳавонинг зичлиги $1,29 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ деб олинсин.
9. 26,8⁰С температура ва 932 гПа босимда азотни 0,5м³ дан 4м³ гача кенгайишида бажарилган иш ва сарфланган иссиқлик миқдорини топинг.

Мувозанат константасига доир масалалар

Масала-1. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ реакция учун 298 К температурада Гиббснинг стандарт энергиясидан фойдаланиб, ўзгармас босимдаги мувозанат константасини топинг. $\Delta H_{298}^\circ(\text{CO}_2) = -393.51$ кЖ; $\Delta H_{298}^\circ(\text{CO}) = -110.5$ кЖ; $S_{\text{CO}_2}^\circ = 213.6$ Ж/К; $S_{\text{O}_2}^\circ = 205.03$ Ж/К; $S_{\text{CO}}^\circ = 197.4$ Ж/К.

Ечими: Стандарт ҳолатда $\ln K^\circ = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$ ва 298 К да

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad \text{бўлади.}$$

$$\text{У ҳолда } \Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{\text{CO}}^\circ = -393.51 - (-110.5) = -283.0 \text{ кЖ}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \Delta S_{\text{CO}_2}^\circ - 0,5 S_{\text{O}_2}^\circ - S_{\text{CO}}^\circ = 213,6 - 0,5 \cdot 205,03 - 197,4 = -86,3 \text{ Ж/К}$$

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

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

$$\Delta \nu = \Delta \nu_{\text{max}} - \Delta \nu_{\text{даст}} = 1 - (-1 + 0,5) = 0,5 \quad \Delta \nu = -0,5$$

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

$K_p = K^\circ$ бўлади.

Масала-2. Агар 500 К температурада $K_p = 588,9$ бўлса $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$

реакция учун 700 К температурадаги мувозанат константаси қийматини топинг. Бу температура интервал оралиғида реакциянинг иссиқлик эффекти $\Delta H = -99,48$ кЖ га тенг.

Ечими: $\Delta H_T = \text{const}$ бўлганлиги учун

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

формуладан фойдаланиб, мувозанат константасини топамиз.

$$\lg K_{p,500} = \frac{\Delta H_T^\circ}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 500} + B; \quad \lg K_{p,700} = \frac{\Delta H_T^\circ}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 700} + B$$

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

$$\lg K_{p,700} = -0,1996 \quad K_{p,700} = 0,632$$

Масала-3: Қуйидаги жадвалда берилган қийматлар асосида

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ реакция учун 700 К температурадаги мувозанат константасини ҳисобланг.

Модда	$\Delta H_f^\circ 298 \text{ кЖ/моль}$	$S_{298}^\circ \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$	$C_p^0 = f(T) \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$		
			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

Ечими: Гесс қонунидан келиб чиқадиган ҳулосага асосан

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \Delta_f H_{\text{max}}^\circ - \sum \Delta_f H_{\text{оасм}}^\circ = -393,51 + 0 - [-110,5 + (-241,84)] = -393,51 + 352,4 =$$

$$= -41,17 \text{ кЖ} = -41,17 \cdot 10^3 \text{ Ж}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum S_{\text{max}}^\circ - \sum S_{\text{оасм}}^\circ = 213,6 + 130,6 - 197,4 - 188,74 = 41,94 \text{ Ж/К}$$

$$\Delta a = 44,14 + 27,28 - 28,41 - 30 = 13,01, \quad \Delta b = -2,51 \cdot 10^3, \quad \Delta c = -7,90 \cdot 10^5$$

298 К учун мувозанат константаси ҳисобланади.

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

Реакция иссиқлик эффектининг температурага боғлиқлиги Кирхгофф қонуни асосида ифодаланиб, қуйидаги тенглама орқали ёзилади.

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \sum_1^i (v_i C_p^\circ)_{\text{max}} - \sum_1^u (v_i C_p^\circ)_{\text{оасм}} = \Delta C_p^\circ$$

Бу тенгламадан фойдаланиб ΔH_T° ни топамиз.

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^\circ + 13,01(T - 298) - \frac{2,51 \cdot 10^{-3}}{2}(T^2 - 298^2) +$$

$$+ 7,90 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = -41,17 \cdot 10^3 - 13,01 \cdot 298 + \frac{2,51 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 298^2 - \frac{7,90 \cdot 10^5}{298} +$$

$$+ 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{7,90 \cdot 10^5}{T} :$$

$$\Delta H_T^\circ = -47,586 \cdot 10^3 + 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{7,90 \cdot 10^5}{T}$$

Олинган қийматни Вант-Гоффнинг изобара тенгламасига қўйиб, 298 К дан Т температурагача интегралланади, яъни:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT = \frac{-47,586 \cdot 10^3 + 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{7,90 \cdot 10^5}{T}}{RT^2} dT$$

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,298} + \int_{298}^T \left(-\frac{5,723 \cdot 10^3}{T} + \frac{1,565}{T} - 0,151 \cdot 10^{-3} + \frac{0,950 \cdot 10^5}{T^3} \right) dT =$$

$$= 11,572 + 5,723 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + 1,565 \ln T - 1,565 \ln 298 - 0,151 \cdot 10^{-3} (T - 298) -$$

$$- \frac{0,950 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 11,572 - 19,205 - 8,916 + 0,045 + 0,535 + \frac{5,723}{T} +$$

$$+ 1,565 \ln T - 0,151 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,475 \cdot 10^5}{T^2}$$

Бундан $\lg K_p = f(T)$ функцияси келиб чиқади

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

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

Бу тенгламадан фойдаланиб, K_p нинг 700 К учун қиймати ҳисобланади:

$$\lg K_{p,700} = -\frac{0,206 \cdot 10^5}{700^2} + \frac{2,485 \cdot 10^3}{700} - 6,935 + 1,565 \lg 700 - 0,066 \cdot 10^{-3} \cdot 700 =$$

$$= -0,042 + 3,550 - 6,935 + 4,453 - 0,046 = 0,980$$

$$\lg K_{p,700} = 0,980$$

$$K_{p,700} = 9,55$$

Масала-4. Агар 25° С да $Q_{p,298} = -90,44$ кЖ/ моль ; $K_{p,298} = 4,13 \cdot 10^{-10}$ Па⁻²;

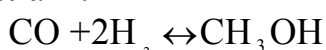
газларнинг моляр иссиқлик сифимлари.

$$C_p^{CO} = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^2 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p^{CH_3OH} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К} \text{ бўлса,}$$

800 К температурада қуйидаги реакциянинг мувозанат константасини ҳисобланг.



Ечими: Кирхгофф тенгламасидан фойдаланиб, 800 К температурада реакциянинг иссиқлик эффекти аниқланади.

$$\Delta H_{800K}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{800} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3} T - 0,544 \cdot 10^5 T^{-2} - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\Delta H_{800}^{\circ} = -90440 + \int_{298}^{800} (-67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3} T - 0,544 \cdot 10^5 T^{-2} - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2) dT =$$

$$- \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{3} (800^3 - 298^3) = -103700 : \text{Ж} = -103,7 \text{ кЖ}$$

$$\Delta H_{800}^{\circ} = -103,7 \text{ кЖ}$$

Бундан 800 К да мувозанат константасининг қиймати ҳисобланади.

$$\lg K_{p,2} = \lg 4,13 \cdot 10^{-10} - \frac{103700}{2,3 \cdot 8,314} \frac{(800 - 298)}{800 \cdot 298} = 21,176$$

$$K_{p,2} = 1,5 \cdot 10^{-21}$$

Мустақил ечиш учун масалалар

1. 298 К температурада $4 Fe_3O_4 + O_2 \leftrightarrow 6 Fe_2O_3$ реакция учун мувозанат константасини ҳисобланг. Кислород газини идеал деб ҳисоблаб, керакли маълумотларни справочникдан олинг.

2. Агар 900 К температурада $K_p = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$ бўлса, $2 SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2 SO_3 - 188,5 \text{ кЖ}$ реакция учун 1000 К температурадаги мувозанат константасини ҳисобланг.

3. $677^{\circ}C$ да $CrCl_{2(K)} + H_{2(r)} \leftrightarrow Cr_{(K)} + 2HCl$ реакция учун $K_p = 6,702 \text{ Па}^{-1}$ ва $772^{\circ}C$ да $K_p = 56,07 \text{ Па}^{-1}$ га тенг. Ушбу реакция учун $806^{\circ}C$ даги мувозанат константасини топинг.

4. $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ реакция учун $700^{\circ}C$ температурада $K_p = 0,1924 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ ва $750^{\circ}C$ да температурада $K_p = 0,1159 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ га тенг бўлса, берилган температуралар оралиғи учун реакциянинг ўртача иссиқлик эффектини топинг.

5. 1000 К температурада $2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$ реакция учун $K_p = 4,033 \cdot 10^{-16} \text{ Па}$ га тенг. Агар ўзгармас босимда реакциянинг ўртача иссиқлик эффекти $Q = 561,3 \text{ кЖ/моль}$ бўлса, бу реакциянинг 2000 К температурадаги мувозанат константасини топинг.

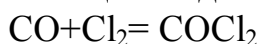
6. $C_2H_{4(r)} + H_{2(r)} = C_2H_{6(r)}$ реакция учун мувозанат константасининг температурага боғлиқлиги $\lg K_p = \frac{6366}{T} - 2,961 \lg T + 7,67 \cdot 10^{-4} T + 5,2$ тенглама орқали ифодаланса, реакция учун 1000 К температурадаги K_p мувозанат константасини ва энтальпия ўзгаришини ҳисобланг.

7. $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_{2(r)} \leftrightarrow \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ реакция учун мувозанат

$\lg K_p = -\frac{2968}{T} - 1,655 \lg T - 9,06 \cdot 10^{-5} T + 8,416$ тенглама орқали ифодаланса, 1073 К температура учун K_p мувозанат константаси ва энтальпия ўзгариш қийматини аниқланг.

8. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ реакция учун 1080К температурада мувозанат константаси бирга тенг. Мувозанат ҳолатида CO_2 ва H_2 ларнинг миқдори 20% дан (молда) бўлиши учун дастлабки аралашмада CO ва H_2O лар неча фоиздан бўлиши керак?

9. 823 К температура ва 1 атм. босимда 1 моль CO ва 1 моль Cl_2 дан мувозанат ҳолатида 0,2 моль COCl_2 ҳосил бўлади.



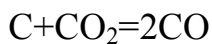
реакция учун K_p ва K_c ни қийматини топинг.

10. 550⁰С температурада ва 1атм.босимда фосгеннинг углерод(II) оксиди ва хлорга диссоцияланиш даражаси 80%га тенг. K_p ва K_c ҳисобланг.



реакциянинг мувозанат константаси 3,8 га тенг. Агар: а) 1 моль спирт ва 1 моль кислота; б) 1 моль спирт ва 2 моль кислота; в) 0,5 моль спирт ва 1,5 моль кислота аралаштирилса, реакция натижасида қанча эфир ҳосил бўлади.

12. 1000К температура ва 1атм.босимда



реакциянинг мувозанат константаси 1,862 га тенг. Мувозанат ҳолатида газ фазанинг таркибини аниқланг.

13. $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ учун реакциянинг мувозанат константаси

$$\lg K_p = -\frac{9586}{T} + 0,44 \lg T - 2,16$$
 тенглама орқали ифодаланса, реакциянинг

1000К даги иссиқлик эффектини ифодаланг.

Эритмалар хоссаларига доир масалалар

Масала-1. 5%ли 100г шакар эритмасининг тўйинган буғ босимини ҳисобланг. $\rho_{\text{эритма}} = 1\text{г/см}^3$, $M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 342$ $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$

Ечими: Шакарнинг эритмадаги моляр қисми топилади.

$$N_2 = \frac{g_2 / M_2}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} = \frac{5 / 342}{\frac{5}{342} + \frac{95}{18}} = 0,0028$$

Раул қонуни асосида $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$

эритманинг тўйинган буғ босими ҳисобланади.

$$P_A^0 = 760 \text{ мм. Hg устуни}$$

$$\frac{760 - P}{760} = 0,0028$$

$$760 - P = 760 \cdot 0,0028 = 2,128$$

$$P=760-2,128$$

$$P=757,872$$

$$P=757,872 \text{ мм. Hg устуну.}$$

Масала-2. 313К да сувнинг буғ босими 7375,4Па га тенг. Шу температурадаги 360 г сувда 9,206 г глицерин эриган эритманинг буғ босимини топинг.

Ечими: Эритмадаги эриган модданинг моль қисми топилади.

$$M_{C_3H_8O_3} = 92 \quad M_{H_2O} = 18$$

$$N_2 = \frac{g_2 / M_2}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} = \frac{9,206/92}{\frac{9,206}{92} + \frac{360}{18}} = \frac{0,1}{0,1 + 20} = \frac{0,1}{20,1} = 0,005$$

$$N_2=0,005$$

Раул қонунининг математик ифодасидан фойдаланиб, эритманинг буғ босими ҳисобланади.

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_2$$

$$P^0 - P = P^0 N_2$$

$$P = P^0 - P^0 N_2 = P^0 (1 - N_2)$$

$$P = P^0 (1 - N_2) = 7375,4 \cdot (1 - 0,005) = 7338,52 \text{ Па}$$

$$P = 7338,52 \text{ Па}$$

Масала-3. Бензол 5,42⁰С да музлайди. 1000г бензолда 12,8г нафталин эриган эритма 4,908⁰Сда музлайди. Бензолнинг қотиш иссиқлигини ҳисобланг.

$$\text{Ечими:} \quad \Delta T = T_1 - T_2 = 5,42 - 4,908 = 0,512^0 \text{С} \quad \Delta T = 0,512^0 \text{С}$$

$$M_2(C_{10}H_8) = 128$$

$$K_{K_3} = \frac{M_2 \cdot \Delta T \cdot g_1}{g_2 \cdot 1000} = \frac{128 \cdot 0,512 \cdot 1000}{12,8 \cdot 1000} = 5,12$$

$$\text{Қуйидаги} \quad K_{K_3} = \frac{R(T_{\text{кот}}^0)^2 \cdot H_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{кот}}}$$

формуладан $\Delta H_{\text{кот}}$ топилади.

$$\Delta H_{\text{кот}} = \frac{R(T_{\text{зам}}^0)^2 \cdot M_1}{1000 \cdot K_{K_3}} = \frac{8,31 \cdot 78(278,42)^2}{1000 \cdot 5,12} = 9815,91 \text{ ж / моль}$$

Масала-4. Бензолнинг қайнаш температураси 353,36К га тенг. Унинг қайнаш температурадаги моляр буғланиш иссиқлиги 30799 ж/моль га тенг. Бензолнинг эбулиоскопик константасини ҳисобланг.

$$\text{Ечими:} \quad K_э = \frac{RT^2 M_1}{1000 \cdot H_{\text{буғ}}}$$

формула асосида ҳисобланади.

R- универсал газ доимийси R=8,31ж/мольК; T- эритувчининг қайнаш температураси; H_{буғ}- эритувчининг буғланиш иссиқлиги; M₁- эритувчининг моляр массаси

$$M_{C_6H_6} = 78$$

$$K_э = \frac{8,31 \cdot (353,36)^2 \cdot 78}{1000 \cdot 30795} = 2,63$$

Масала-5. Углерод сульфиднинг қайнаш температураси $46,20^{\circ}\text{C}$, эбулиоскопик константаси 2,3га тенг. 50г CS_2 да 0,9373г бензой кислотаси эриган. Ҳосил бўлган эритма $46,39^{\circ}$ да қайнайди. Бензой кислотанинг молекуляр массасини ҳисобланг.

Ечими:
$$M_2 = \frac{K_э \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T \cdot g_1}$$

формула асосида ҳисобланади. Бунда g_1 -эритувчи массаси; g_2 - эриган модда массаси ΔT топилади.

$$\Delta T = 46,39 - 46,20 = 0,19^{\circ}\text{C}$$

ва

$$M_2 = \frac{2,3 \cdot 0,9373 \cdot 1000}{0,19 \cdot 50} = 226,9$$

Мустақил ечиш учун масалалар

1. Бензол $5,42^{\circ}\text{C}$ да музлайди ва $80,1^{\circ}\text{C}$ да қайнайди. Унинг қайнаш температурасидаги буғланиш иссиқлиги $95,45$ кал/ г. 1000 г бензолда 12,8 г нафталин эриган эритма $4,918^{\circ}\text{C}$ да музлайди. а) шу эритманинг қайнаш температураси; б) эритма устидаги $80,1^{\circ}\text{C}$ да буғ босими; в) бензолнинг солиштирма суюқланиш иссиқлигини топинг.

2. Фенолнинг суюқланиш температураси 314 К. Агар $1,125 \cdot 10^{-2}$ кг фенолда $0,77 \cdot 10^{-3}$ кг ацетанимид ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$)N эриган бўлса, эритма 310,25 К да музлайди. Ацетанимиднинг молекуляр оғирлиги ёзилган формуласига тўғри келади деб, фенолнинг криоскопик константаси ва моляр суюқланиш иссиқлиги Ж/кг да ҳисобланг.

3. Бензолнинг қайнаш температураси 353,36 К ва қайнаш температурасидаги буғланиш иссиқлиги 7355 кал/мол. Эбуллиоскопик константасини ҳисобланг.

4. Шакарнинг сувдаги эритмасида музлаш температураси 272,171 К. Шу температурада тоза сув устидаги буғ босими $568,6$ н/м² ва музнинг суюқланиш иссиқлиги $602,9 \cdot 10^4$ Ж/кмол. Эритма устидаги буғ босим ҳисобланг.

5. Қуйидаги маълумотларга асосланиб углеводороднинг процент ҳисобидаги таркиби ва молекуляр оғирлигини аниқланг. 0,2 г моддадан 0,687 г CO_2 ва 0,1125 г H_2O ҳосил бўлади. Агар 10 г бензолда 0,0925 г шу моддадан эритилган бўлса, ҳосил бўлган эритманинг музлаш температураси тоза бензолнинг музлаш температурасидан $0,354^{\circ}\text{C}$ га паст бўлади. Бензолнинг криоскопик константасини 5,16 га тенг деб олинг.

6. Анилиннинг 3% ли этил эфири (C_2H_5)₂O эритмаси устидаги буғ босимини 293 К да аниқланг. Шу температурада тоза эфир устидаги буғ босим $5,84 \cdot 10^4$ н/м² га тенг.

7. H₂O туйинган буғ босими 40⁰Сда 7375,9Па га тенг. 400г сувда 10г нафталин эришидан хосил бўлган эритма устидаги эритувчи буғ босимини хисобланг.

8. 25⁰С температурада сувнинг тўйинган буғ босими 32,3 гПа га тенг. 180г сувда бг мочевина эриган эритма устидаги сувнинг тўйинган буғ босими нимага тенг.

9. Агар 25⁰С температурада сувнинг тўйинган буғ босими 31,7 гПа га тенг бўлса, 5% ли шакар ($C_{12}H_{22}O_{11}$) эритмасининг тўйинган буғ босимини топинг.

10. Сувнинг эбуллиоскопик доимийси 0,512 га тенг бўлса, 5%ли шакар ($C_{12}H_{22}O_{11}$) эритмаси қандай температурада қайнайди.

11. Бензолнинг қайнаш температураси 80,1⁰Сга тенг. Унинг моляр буғланиш иссиқлиги 30,77 кж/моль. Таркибида 0,01 моляр қисм учмайдиган модда бўлган эритманинг (бензолдаги) қайнаш температурасини топинг.

12. 1000 г сувда неча грамм глицерин қўшилганда ҳосил бўлган эритма -0,5⁰С да музламайди? Сувнинг криоскопик доимийси 1,86га тенг.

13. Агар сувнинг қотиш иссиқлиги 333,1 ж/г га тенг бўлса, таркибида 0,0032 моль қисм мочевина эриган эритманинг музлаш температураси нимага тенг.

14. 27⁰С температурада шакар эритмасининг осмотик босими 1066 гПа га тенг. Шу эритманинг 0⁰С температурадаги осмотик босимини топинг.

15. 1000 г сувда 0,171 г H₂SO₄ кислота бўлган эритма -0,0054⁰С музлайди. Сувнинг криоскопик доимийси 1,86⁰ га тенг. Эритманинг изотоник коэффициентини топинг.