

ИСМОИЛОВА М.А., КАМИЛОВ Х.Ч.

КИМИЁИ ФИЗИКӢ



КИТОБИ ДАРСӢ

ВАЗОРАТИ МАОРИФИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
ВАЗОРАТИ ЭНЕРГЕТИКА ВА САНОАТИ
ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
ДОНИШГОҶИ ТЕХНОЛОГИИ ТОҶИКИСТОН

Ба ҷашни 20-солагии Истиқлолияти
давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон
бахшида мешавад.

ИСМОИЛОВА М.А., КАМИЛОВ Х.Ч.

КИМИЁИ ФИЗИКӢ

Китоби дарсӣ

Бо қарори мушовараи Вазорати маорифи
Ҷумҳурии Тоҷикистон ба ҷоп тавсия шудааст

Душанбе
«ЭР-граф»
2011

Муқарризон:

Азизов Б.С. д.и.т., профессор, муовини директори Пажухши-гоҳи металлургияи ТАЛКО.

Кафедраи кимиёи физикӣ ва таҳлили Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи М.С. Осимӣ (мудири кафедра н.и.к., дотсент, Иброҳимов Д.Э).

Юсупов Ш.Т. н.и.к., дотсенти кафедраи Технологияи истехсоли маводи хӯрокаи Донишгоҳи технологии Тоҷикистон.

Муҳаррир:

Каримов М.Б. д.и.к., профессор, муовини ректори Донишгоҳи Миллии Тоҷикистон.

Исмоилова М.А., Камилов Х.Ч.

Кимиёи физикӣ (китоби дарсӣ барои мактабҳои олии).
– Душанбе: «ЭР-граф», 2011. – 260 с.

Китоби дарсии «Кимиёи физикӣ» барои донишҷӯёни равияи 1-49-01-01- Технологияи истехсоли маводи хурокаи ва 1-91-01-01-01- «Технологияи маҳсулот ва ташкили хурокаи омма», ки бо системаи кредитӣ дар Донишгоҳи технологии Тоҷикистон таҳсил менамоянд, пешбинӣ шуда, ба барномаи таълимии ин ихтисосҳо мутобиқ мебошад.

Китоби мазкур аз 8 боб иборат буда, самтҳои асосии кимиёи физикиро дар бар мегирад.

Аз ин китоб донишҷӯёни Донишгоҳ ва донишқадаҳое, ки дар онҳо кимиёи физикӣ таълим дода мешавад, истифода намуда метавонанд.

Пешгуфтор

Китоби дарсии «Кимиёи физикӣ» барои донишҷӯёни Донишгоҳи технологии Тоҷикистон, ки кимиёи физикӣ ва коллоидиро меомӯзанд, пешбинӣ шудааст.

Имрӯз, ки дар аксари макотиби олии таҳсил бо системаи кредитӣ сурат мегирад ва зарурати китоб ва дастурҳои таълимӣ ба забони тоҷикӣ ба миён омадааст, мо махсули кори бисёрсолаи худро дар макотиби олии пешкаши хонандагон намудем.

Зимни таҳия намудани китоби дарсӣ баландшавии талабот ба донишҳои назариявии донишҷӯён ва омезиши фанҳои умуминазариявӣ ва тахассусӣ ба назар гирифта шуд.

Дар низоми кредитии таълим ба дарсҳои аудиторӣ нисбатан кам соат ҷудо карда шуда, ба кори мустақилонаи донишҷӯён таваҷҷуҳи хоса зоҳир мегардад. Аз ин лиҳоз дар ин китоби дарсӣ маводҳои таълимӣ аз ҷорҷубаи барномаи амалкунанда васеътар дода шудааст.

Китоби дарсӣ қисми аввали фанни кимиёи физикӣ ва коллоидиро дар бар мегирад ва аз ҳашт боб иборат аст, ки он ҳолати агрегатии моддаҳо, асосҳои термодинамикаи умумӣ ва равандҳои кимиёӣ, мувозинати кимиёӣ, мувозинати ҳетерогенӣ ва табилоти фазаӣ, назарияи маҳлулҳои ғайриэлектродит ва электродитҳо, кинетикаи кимиёӣ, катализ, равандҳои электродӣ ва кинетикаи электрокимиёиро ташкил медиҳад.

Пас аз ҳар мавзӯ саволҳо ва тестҳои санҷишӣ, инчунин номгӯи мафҳумҳо ва истилоҳоти асосӣ доир ба мавзӯи зикршуда ва адабиёти асосӣ оварда шудааст. Ин саволҳо, тестҳо ва мафҳумҳои асосии ҳар як мавзӯ ба кори мустақилонаи донишҷӯён оид ба азхудкунии маводи зарурии назариявӣ ва амалии кимиёи физикӣ мусоидат мекунад ва ба омӯзгор барои назорат ва санҷиши сатҳи дониши донишҷӯён имкон медиҳад.

Азбаски дар Донишгоҳи технологии Тоҷикистон донишҷӯёни равияи 1-49-01-01-«Технологияи истеҳсоли маводи хурока» ва 1-91-01-01-«Технологияи маҳсулот ва ташкили хуроки омма» фанни «кимиёи физикӣ ва коллоидӣ»-ро дар курси дуюм меомӯзанд, бо назардошти аҳамияти корҳои мустақилонаи донишҷӯён дар замимаи китоби дарсӣ намунаи барномаи кӯрии (Силлабус) ин фан оварда шудааст. Барои иҷрои намудҳои дигари кори мустақилона, ба мисли ҳалли масъалаҳо, иҷрои машқҳо, донишҷӯён

метавонанд инчунин аз дарстурҳои дигари таълимӣ, ки дар адабиёт зикр шудаанд, истифода баранд.

Китоби дарсии «Кимиёи физикӣ» инчунин барои донишҷӯёни факултетҳои биология, геология, тиб, заминшиносии донишгоҳҳо, ки бо системаи кредитӣ таҳсил менамоянд, муфид хоҳад шуд.

Муаллифон аз доктори илми кимиё, муовини ректори Донишгоҳи Миллии Тоҷикистон оид ба илм, профессор Каримов М.Б. барои эрод ва пешниҳодҳои мушаххас зимни таҳрири ин китоби дарсӣ сипосгузаранд.

Муаллифон ба муқаррарон: муовини директори Пажӯҳишгоҳи металлургияи ТАЛКО, д.и.т., профессор Азизов Б.С. ва дотсенти кафедраи «Технологияи истехсоли маводи хуроқа»-и Донишгоҳи технологияи Тоҷикистон, н.и.к. Юсупов Ш.Т., инчунин мудирони кафедраи «Кимиёи физикӣ ва таҳлили»-и ДТТ ба номи М.С.Осимӣ н.и.к., дотсент Иброҳимов Д.Э. ва аъзоёни кафедра барои маслиҳатҳои муфидаш зимни таҳияи китоби дарсӣ, изҳори миннатдорӣ менамоянд.

Муаллифон ба ассистенти кафедраи Кимиё - и Д.Т.Т. Тураева Гулноз барои заҳматҳои зимни омада сохтани китоб ба нашр сипосгузоранд.

Барои муқаммал гардонидан ва бартараф намудани баъзе камбудииҳои ноғузир, фикру мулоҳизаҳои хонандагони гиромикадр аз тарафи муаллифон бо камали мамнуният пазируфта хоҳад шуд.

Мукаддима

Кимиёи физикӣ қисми мустақил ва асосии фанни кимиё буда, ба омӯзиши назарияи сохт ва хосиятҳои моддаҳои гуногун, асосҳои назариявии равандҳои мухталифи кимиёии аҳамияти назариявӣ ва амалидошта бахшида шудааст.

Асосгузори кимиёи физикӣ М.В. Ломоносов мақсад ва вазифаи онро чунин тавсиф намуда буд: «Кимиёи физикӣ фаннест, ки дар асоси таҷриба ва қонунҳои физикӣ, ҳодисаҳои кимиёии дар ҷисмҳои мураккаб ба амалояндаро тавсир менамояд».

Кимиёи физикӣ натиҷаҳои амалии дигар фанҳои кимиёиро истифода намуда, қонуниятҳои умумиро муайян менамояд ва бо ҳамин ба тараққиёти ҳамаи фанҳои кимиёӣ замина мегузорад.

Кимиёи физикӣ, ки дар байни фанҳои кимиё ва физика меистад, барои муайян намудани қонуниятҳои умумии кимиёӣ аз натиҷаҳои усулҳои назариявӣ ва амалии физикӣ ба дастамада, ва-сеъ истифода менамояд.

Кимиёи физикӣ на танҳо аҳамияти назариявӣ, балки аҳамияти калони амалӣ низ дорад. Дониши асосҳои кимиёи физикӣ барои истифодаи боғарихҳои табиӣ, мукамал сохтани технологияи истеҳсоли гуногун, аз он ҷумла технологияи истеҳсоли маводи хурока мусоидат менамояд.

Истеҳсоли электролитии филизҳо, ҷимояи филизҳо аз коррозия, истифодаи катализи ферментативӣ дар саноати нонпазӣ, шаробпазӣ ва истеҳсоли дигар маводҳои хурока ба қонуниятҳои кимиёи физикӣ асос ёфтаанд.

Ҳамин тавр, кимиёи физикӣ асоси илмии технологияи кимиёӣ мебошад.

Кимиёи физикӣ аз чунин қисматҳои асосӣ иборат аст:

1. Сохти модда, яъне таълимот оиди сохти атом ва молекулаҳо ва ҳолатҳои агрегатии моддаҳо.
2. Термодинамикаи кимиёӣ алоқамандии байни тағйирёбии гармӣ ва дигар намуди энергияро зимни таомулҳои кимиёӣ ва самти гузаштани таомулҳо кимиёиро меомӯзад.

Дар асоси қонунҳои термодинамика шартӣ мувозинат ва майлқунии он бо таъсири параметрҳои гуногун (харорат, фишор, ғализат) ҳисоб карда мешавад.

3. Таълимот оиди маҳлулҳо ба омӯзиши табиати маҳлулҳо, хосиятҳои асосии онҳо, вобастагии хосияти маҳлулҳо аз ғализат

ва табиати компонентҳои дар таркиби маҳлулбуда ва инчунин қонуниятҳои ҳалшавандагӣ бахшида шудааст.

4. Қисми кимиёи барқӣ алоқамандии энергияи барқӣ ва кимиёиро, хосияти маҳлулҳои электролит, равандҳои электролиз, кори элементҳои галванӣ, равандҳои электродӣ ва коррозияи филизҳоро меомӯзад.
5. Кинетикаи кимиёӣ ва катализ ба омӯзиши суръат ва механизми таомулҳои кимиёӣ, таъсири ҳарорат ва катализаторҳо ба суръати ин таомулҳо бахшида шудааст.
6. Кимиёи коллоидӣ – қисми мустақили кимиёи физикӣ буда, хосият ва рафтори системаҳои микрохетерогенро меомӯзад. Кимиёи физикии системаҳои коллоидӣ дар замони ҳозира фанни илмии ҷудогона мебошад.

Асосгузори кимиёи физикӣ ҳамчун илм олими бузурги рус М.В.Ломоносов мебошад. ӯ солҳои 1752-1754 барномаи кимиёи физикиро тартиб дода, аз ин фанн лексия хонда буд.

Дар асрҳои 18-19 ва замони муосир саҳми олимони Я.Т. Вант-Гофф, С.Аррениус, В.Ф.Оствалд, П.Дебай ва Э.Хюккел, В.Гиббс, В.Нернст, Гулдберг ва Вааге, инчунин олимони рус Д.И. Менделеев, А.М. Бутлеров, Д.П. Коновалов, Н.С. Курнаков, И.А. Кабуков, Н.А. Шилов, В.Ф. Алексеев ва дигарон хеле калон аст.

Дар соҳаи омӯзиши системаҳои коллоидӣ олимони рус Ф.Н. Шведов, А.П. Сабанеев, Н.Н. Любавин, В.А.Каргин, М.М. Дубинин, СМ. Липатов ва дигарон саҳми калон доранд.

Дар тараққиёти соҳаҳои гуногуни кимиёи коллоидӣ корҳои олимони Ф.Сельми, Т. Грэм, И.Ленгмюр, М.Столуховский, Ж. Перрен, Т.Сведберг, Г. Кройт аҳамияти хеле калон доранд.

Усулҳои физику-кимиёии тадқиқот дар биология, геология, тиб, метеорология ва технологияи соҳаҳои гуногуни саноат истифода мешаванд.

БОБИ I

§ I.1. ҲОЛАТҲОИ АГРЕГАТИИ МОДДАҲО

Вобаста ба шароит (харорат ва фишор) моддаҳои кимиёӣ дар табиат дар чаҳор ҳолати агрегатӣ: **газ, моеъ, ҷомид ва плазма** мавҷуд буда метавонанд.

Азбаски дар ҳолати газӣ қувваҳои байнимолекулӣ хеле каманд, молекулаҳои модда озодона дар самтҳои гуногун ҳаракат мекунанд ва ҳаҷми зарфро пурра ишғол менамоянд.

Қувваҳои байнимолекулӣ дар моеъҳо бештар буда, молекулаҳои модда новобаста аз ҳамдигар ҳаракат карда наметавонанд ва аз якдигар дур намераванд. Шакли моеъ ба осонӣ тағйир меёбад, вале ҳаҷми он хеле кам дигаргун мешавад.

Дар ҳолати ҷомид (сахтӣ) молекулаҳо, атомҳо ва ионҳо бо як тартиби муайян ҷойгир шуда, панҷараҳои кристаллӣ ташкил медиҳанд.

Дар ҳолати плазмавӣ модда газеро мемонад, ки дорои хосияти барқгузаронӣ мебошад. Дар он теъдоди зарраҳои манфӣ ва мусбӣ заряднок якхела буда, дар ҳароратҳои хеле баланд вучуд дошта метавонад.

§ I.2. ГАЗҲОИ ИДЕАЛӢ ВА ВОҶЕӢ (РЕАЛӢ)

Қонунҳои асосии газҳои идеалӣ

Дар гази идеалӣ таъсири мутақобилии молекулаҳо ночиз буда, аз ҳаҷми хусусии молекулаҳои газ нисбат ба ҳаҷми зарфи газ ишғолнамуда сарфи назар кардан мумкин аст.

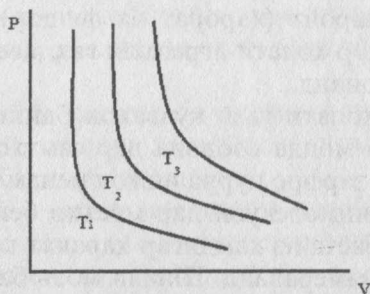
Ҳолати физикии газҳои идеалӣ бо се параметрҳои ба ҳамдигар вобастаи зерин муайян карда мешавад: ҳарорат – T , фишор – P ва ҳаҷм – V . Ин вобастагии функционалии параметрҳо **муодилаи ҳолати газ** номида шуда, аз се қонуни газҳо бар меояд: қонунҳои Бойл-Мариотт, Гей-Люссак, Авогадро.

Мувофиқи қонуни Бойл-Мариотт (соли 1661) ҳаҷми як миқдори муайяни модда дар ҳарорати доимӣ бо фишор мутаносиби чаппа мебошад. Агар дар фишори P_1 ва P_2 ҳаҷми газро бо V_1 ва V_2 ишора кунем, пас

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 - \text{const} \text{ мешавад.} \quad (I. 1).$$

Аз қонуни Бойл-Мариотт бармеояд, ки дар ҳарорати доимӣ ҳосили зарби фишор ба ҳаҷми газ бузургии доимист.

Вобастагии графикии V аз P дар ҳароратҳои доимӣ қачқат-таҳоеро ташкил медиҳанд, ки онҳо **изотермаи гази идеалӣ** ном доранд (расми I.1).



Расми I.1. Вобастагии фишор ба ҳаҷм барои газҳои идеалӣ дар ҳароратҳои мухталиф

Шарл (соли 1787) ва Гей-Люссак (соли 1802) дар натиҷаи омӯзиши таъсири гармӣ ба ҳаҷми газ муайян намуданд, ки ҳаҷми газ дар фишори доимӣ бо баландшавии ҳарорат мутаносибан меафзояд. Инчунин фишори газ бо баландшавии ҳарорат дар доимияти ҳаҷми газ баланд мешавад.

Чунин вобастагиҳо қонуни Гей-Люссак номида шуда, онҳо ба таври зерин ифода мегарданд:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = K \quad \text{ва} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = K \quad (I.2)$$

ё ин ки: $V_1 T_2 = V_2 T_1$ ва $P_1 T_2 = T_1 P_2$ (I.2a)

Дар асоси графики вобастагии фишори гази идеалӣ аз ҳарорат муайян карданд, ки дар ҳарорати $-273,16^\circ\text{C}$ фишори газ бояд ба сифр баробар шавад. Аз ин лиҳоз, дар меъёри ҳароратӣ $-273,16^\circ\text{C}$ ҳамчун сифри мутлақ қабул карда шудааст.

Қонуни сеюми газҳои идеалӣ, ки қонуни Авогадро ном дорад, соли 1811 кашф карда шудааст. Мувофиқи он, дар фишор ва ҳароратҳои якхела дар ҳаҷми якхелаи газҳои гуногун миқдори якхелаи молекулаҳо мавҷуд аст.

Дар 0°C ($+273\text{ K}$) ва $P=1\text{ атм}$ ($1,01325 \cdot 10^5\text{ Н/м}^2$) ҳаҷми як мол гази идеалӣ $V_0=22,415\text{ л. аст}$. Теъдоди молекулаҳои дар як мол

моддабуда ба $6,02 \cdot 10^{23}$ баробар аст, ки он адади Авогадро номида шудааст.

Барои ҳар гуна ҳолати гази идеалӣ таносуби PV/T бузургии доимист. Бо тағйирёбии ҳарорат қимати PV низ тағйир меёбад, яъне PV ба T мутаносиби роста аст:

$$PV=KT \quad (I.3)$$

Одатан барои муайян кардани ҳолати як мол газ муодилаи

$$PV=RT \quad (I.3a)$$

(I.3a) - ро истифода мебаранд, ки он муодилаи ҳолати гази идеалӣ мебошад.

R - зарби универсалии газӣ номида шуда, он аз табиат ва миқдори газ вобаста намебошад. Агар миқдори модда аз як мол фарқ намояд, пас муодилаи (I.3a) ба таври зайл навишта мешавад:

$$PV=nRT \quad (I.4)$$

Дар ин ифода: n - миқдори моли модда мебошад.

Ифодаи I.4 муодилаи Клапейрон – Менделеев ном дорад.

Андоза ва ченаки доимии R бо бузургиҳои ченаки фишор ва ҳаҷми ченшаванда алоқаманд аст.

Мувофиқи муодилаи (I.4) барои як мол газ:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} = K \quad \text{аст.}$$

Дар ин ифода: V_0 - ҳаҷми як мол газ дар шароити мӯътадил аст.

Дар системаи бузургиҳои СИ $P_0=1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, $V_0=22,415 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$
 $T_0=273,16 \text{ К}$ буда,

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,415 \cdot 10^{-3}}{273,16} = 8,314 \text{ Ҷ/мол} \cdot \text{К} \quad \text{мебошад.}$$

Муодилаи ҳолати газҳо на танҳо ба газҳои ҳолис, балки ба омехтаи (маҳлути) газҳо низ истифода мешавад.

Мувофиқи қонуни Далтон (соли 1807) фишори умумии омехтаи газҳои дар ҳаҷми муайян қарордошта ба маҷмӯи фишорҳои қисмии ҳамаи газҳои дар омехтабуда баробар аст. Яъне:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i \quad \text{аст.} \quad (I.5)$$

Дар ин ҷо: P -фишори умумии омехтаи газҳо;

P_1, P_2, P_3 - фишори ҳиссагии компонентҳо мебошад.

Агар маҳлути (омехтаи) газҳо аз $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ моли компонентҳои мухталиф ташкил ёфта бошад, теъдоди умумии молҳои газ $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$ мешавад. Агар ҳаҷми умумии омехта дар ҳарорати доимии T ба V баробар бошад, пас фишори парсиалии (ҳиссагии) компонентҳо $P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$ бо чунин таносуб ифода мегарданд:

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \quad \dots, \quad P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (I.6)$$

Ифодаи фишорҳои қисмиро ба муодилаи (I.5) гузошта, меёбем:

$$P = (n_1 + n_2 + \dots + n_i) RT / V = n RT / V \quad (I.7)$$

Аз муодилаҳои (I.6) ва (I.7) истифода намуда, таносиби байни фишори ҳиссагии яке аз аҷзоро бо фишори умумии омехтаи газҳо ҳисоб мекунем:

$$P_i = \frac{n_i}{n} P, \quad \text{ё ин ки} \quad P_i = N_i P \quad (I.8)$$

Дар ин ифода: N_i - ҳиссаи моли компоненти i дар омехта мебошад.

Газҳои воқеӣ (реалӣ)

Зимни омӯзиши қонунҳои газӣ маълум шуд, ки аксари газҳо ба қонуниятҳои газҳои идеалӣ итоат намеkunанд. Масалан, мувофиқи қонуни Бойл-Мариотт ҳосили зарби фишор ва ҳаҷми газ $P \cdot V$ дар ҳарорати додашуда бояд доимӣ бошад ($P \cdot V = K$), вале дар амал

чунин нест. Масалан, барои фишори 1 атм. $P \cdot V = 100$ ва дар фишори 430,86 атм. $P \cdot V = 126,96$ мебошад.

Газҳое, ки хосиятҳояшон аз газҳои идеалӣ фарқ мукунад, **газҳои реалӣ** номида мешаванд. Сабаби инҳирофи (майлкунии) газҳои реалӣ аз қонуниятҳои газҳои идеалӣ ба ду омил алоқаманд аст. Якум, мавҷудияти қувваҳои асари байнимолекулӣ ва дуюм, ҳаҷми хусусии молекулаҳои газ.

Ҳаҷми ишғолнамудаи миқдори муайяни газ ба маҷмӯи ҳаҷми худ молекулаҳои он ва ҳаҷми фазои байнимолекулӣ баробар аст. Бо баландшавии фишор масофаи байни молекулаҳо хеле коҳиш меёбад ва ҳаҷми молекулаҳо ба назар гирифтани лозим аст. Аз ин лиҳоз, дар муодилаи Клапейрон – Менделеев $P \cdot V = RT$ ҳаҷми ба бузургии b хурдшударо ($V-b$) гирифтани лозим аст. Бузургии b ба ҳаҷми молекулаҳо иртибот дорад, вале ба он баробар нест. Қимати он нисбат ба ҳаҷми хусусии молекулаҳо тақрибан чор маротиба зиёд буда, ҳаҷми фишурданашаванда ном дорад.

Қувваҳои кашиши байни молекулаҳо ҳаҷми газро кам карда, ба он чун фишори иловагӣ таъсир менамоянд, ки онро **фишори дохилӣ** гӯянд. Фишори дохилӣ ба квадрати зичӣ мутаносибан меафзояд, яъне

$$P = a \rho^2 \quad \text{аст,}$$

дар ин ифода: ρ - зичии газ, a -бузургии собитӣ ба ҳар як газ махсус мебошад.

Зичии газ ба ҳаҷми хоси газ мутаносиби чап мебошад:

$$\rho = 1/V \quad \text{ва аз ин ҷо } P = a/V^2 \quad (I.9)$$

Ҳамин тавр, муодилаи ҳолати газҳои реалӣ ба таври зайл ифода мегардад

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) = RT, \quad (I.10)$$

ки он муодилаи Ван-дер - Ваалс ном дорад.

Қимати зарибҳои a ва b дар муодилаи ҳолати баъзе газҳо
(муодилаи Ван-дер - Ваалс)

Газ	$a, \text{м}^6/\text{мол}$	$b, \text{м}^3/\text{мол}$	Газ	$a, \text{м}^6/\text{мол}$	$b, \text{м}^3/\text{мол}$
He	$35,5 \cdot 10^8$	$23,9 \cdot 10^{-6}$	O ₂	$1390 \cdot 10^8$	$31,9 \cdot 10^{-6}$
H ₂	$248 \cdot 10^8$	$26,7 \cdot 10^{-6}$	CO ₂	$3660 \cdot 10^8$	$42,8 \cdot 10^{-6}$
N ₂	$1368 \cdot 10^8$	$38,6 \cdot 10^{-6}$	H ₂ O	$5521 \cdot 10^8$	$30,4 \cdot 10^{-6}$
CO	$1480 \cdot 10^8$	$39,6 \cdot 10^{-6}$			

Зимни истифодаи фишори баланд ва ҳарорати паст масофаи байни молекулаҳо то ҳадде кам мешавад, ки газ ба моеъ табдил ёфта метавонад.

Соли 1823 Фарадей бо истифодаи ҳароратҳои поёни ва фишори баланд CO₂, NH₃ ва Cl₂ – и моеъро ба даст овард. Вале, баъзе газҳо, ба монанди H₂, N₂, O₂ – ро ҳатто дар ҳароратҳои хеле поён ва фишори хеле баланд ба моеъ табдил дода натавонист.

Мувофиқи назарияи Д.И. Менделеев (соли 1860) барои ҳар як газ ҳарорати ҳудудие мавҷуд аст, ки баландтар аз он газро бо ягон гуна фишор ба моеъ табдил додан ғайриимкон аст.

Ҳароратеро, ки дар он газ ба моеъ ва моеъ ба газ табдил меёбад, ҳарорати бӯҳронӣ мегӯянд.

Фишори барои газро дар ҳарорати бӯҳронӣ моеъгардонӣ зарурбуда **фишори бӯҳронӣ** ва ҳаҷми моли газро дар ҳарорат ва фишори бӯҳронӣ ҳаҷми бӯҳронӣ меноманд.

Ҳолати газ, ки зери фишори бӯҳронӣ ва ҳарорати бӯҳронӣ ҳаҷми бӯҳронӣ дорад, ҳолати бӯҳронии газ номида шудааст. Дар ҳолати бӯҳронӣ хосияти газ ва моеъ яксон аст.

Газҳои моеъ дар техника ва лабораторияҳо барои ба даст овардани ҳароратҳои паст истифода мешаванд. Инчунин гази диоксиди карбони моеъ дар саноати хурока барои барои тайёр кардани нушобаҳои газнок истифода мешавад. Нитрогени моеъро бошад, дар саноати хурукворӣ барои яхқунонидани маҳсулоти хурока истифода мебаранд. Ҳодисаи ях намудани моддаҳо дар ҳарорати аз -73°C хунуктар раванди **криогенӣ** номида шудааст.

§ 1.3. ХОЛАТИ МОЕЪГИИ МОДДАҲО

Моеъҳо бо хосиятҳои худ дар байни моддаҳои газ ва ҷомид (сахт) меистанд. Аз як тараф моеъҳо ҳамчун газ ҷоришаванда-изотропӣ мебошанд. Яъне хосиятҳои онҳо дар ҳама самт яксонанд.

Лекин қувваҳои таъсири байнимолекулӣ имконият намендиханд, ки молекулаҳо аз ҳамдигар ба масофаи калон дур шаванд. Аз ин лиҳоз ҳар як молекулаи моеъ дар таҳти таъсири молекулаҳои ҳамсоя мебошанд. Бинобар ин моеъҳо ҳаҷми доимӣ доранд. Гарчанде, ки қувваҳои байнимолекулии пайвастшавӣ хеле зиёд аст, вале онҳо молекулаҳоро дар як нуқтаи доимии фазо нигоҳ дошта наметавонанд. Барои ҳамин моеъ шакли доимӣ надорад ва шакли зарфи моеъ андохташударо мегирад.

Ҳосиятҳои моеъҳо аз ҳаҷм, шакл ва қутбнокии онҳо вобаста мебошанд. Ҳосиятҳои моеъҳои молекулашон қутбӣ аз хосиятҳои моеъҳои бекутб фарқ мекунад. Дар натиҷаи самтгирии молекулаҳои қутбнок якҷояшавии (ассотсиатсия) ду ва зиёда молекулаҳои моеъ ба амал меояд. Ассотсиатсия, масалан, дар натиҷаи пайдошавии бандҳои ҳидрогенӣ дар байни молекулаҳои моеъ ба амал меояд. Ҳосияти моеъҳо ба дараҷаи ассотсиатсия вобаста мебошад, чунки барои кандани бандҳои байнимолекулӣ энергияи зиёд лозим аст. Бинобар ин моеъҳои ассотсиатсияшуда (об, спиртҳо, аммиаки моеъ) нисбат ба моеъҳои ғайриқутбӣ дар ҳароратҳои баландтар мечӯшанд.

Кашиши сатҳии моеъҳо. Қабати сатҳии моеъ бо хосиятҳои физикию кимиёии худ аз қабатҳои дохилӣ фарқ мекунад. Ба ҳар як молекулаи дар ҳаҷми моеъбуда аз ҳар тараф як хел қувва таъсир мерасонад, бинобар ин қувваи кашиши умумии байнимолекулӣ ба сифр баробар аст. Ба молекулаҳои дар сатҳи моеъ қарордошта қувваи кашиши молекулаҳои дар ҳаҷми моеъ ҷойгиршуда бештар мебошад, аз ин лиҳоз қувваи кашиши байнимолекулии умумӣ ба поён равона мебошад.

Азбаски қувваи кашиши молекулаҳои моеъ бо молекулаҳои газ хеле кам аст, молекулаҳои дар сатҳбудаи об дорони энергияи барзиёдати сарфнашуда доранд, ки онро **энергияи озоди сатҳӣ** гӯянд. Энергияи озоди воҳиди сатҳи моеъ **кашиши сатҳӣ** номида шуда, онро бо σ (сигма) ишора менамоянд. Кашиши сатҳиро бо он коре, ки барои баргараф кардани қувваҳои ба ҳам часпидани

молекулаҳо ва сохтани сатҳҳои нав сарф мешавад, чен кардан мумкин аст.

Кашиши сатҳиро аз муодилаи $A = \sigma \cdot S$ ҳисоб мекунам:

$$\sigma = \frac{A}{S}, \quad (I.11)$$

ки дар ин ифода: A -кори барои сохтани сатҳи S сарфшуда;
 σ -кашиши сатҳӣ мебошад.

Кашиши сатҳии моеъҳои ҳолис аз табиати моеъ ва ҳарорат, маҳлулҳо бошад, аз табиати ҳалкунанда, ҳарорат ва инчунин аз табиат ва ғализати моддаи ҳалшуда вобаста мебошад. Кашиши сатҳии моеъҳо бо баландшавии ҳарорат хеле коҳиш меёбад (ҷадвали (I.2) ва (I.3)).

Ҷадвали I.2

Кашиши сатҳии об дар ҳароратҳои гуногун

Ҳарорат, °C	0	20	40	60	80
$\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м	75,95	72,75	69,55	66,18	62,75

Ҷадвали I.3

Кашиши сатҳии баъзе моеъҳо дар 20°C

Моеъ	σ , Н/м	Моеъ	σ , Н/м
Эфири этил	$17,70 \cdot 10^{-3}$	Бензол	$28,88 \cdot 10^{-3}$
Спирти этил	$22,30 \cdot 10^{-3}$	Глитсерин	$63,00 \cdot 10^{-3}$
Спирти метил	$22,61 \cdot 10^{-3}$	Об	$72,75 \cdot 10^{-3}$
Атсетон	$23,70 \cdot 10^{-3}$	Симоб	$471,60 \cdot 10^{-3}$
Тезоби атсетат	$27,63 \cdot 10^{-3}$		

Часпакии моеъ

Часпакӣ – ё ин ки соиши дохилӣ муқовимате мебошад, ки зимни нисбат ба якдигар ҳаракат кардани қабатҳои гуногуни моеъ пайдо мешавад. Зимни ҳаракати як қабати моеъ қабатҳои ҳамсоя низ ба ҳаракат меоянд ва ба он муқовимат мекунам. Бузургии ин муқовимат барои моеъҳои мухталиф гуногун буда, ба табиати кимиёии моеъ, яъне қувваҳои асари байнимолекулӣ иртибот дорад.

Часпакии моеъ ба ҳарорат вобаста мебошад. Зимни баландшавии ҳарорат часпакӣ кам шуда, сайлонияти моеъ зиёд мешавад. Одатан бо баландшавии ҳарорат ба 1°C часпакии моеъ тақрибан ба 2% коҳиш меёбад.

Часпакии маҳлулҳо бештар ба ғализати онҳо иртибот дорад. Ҳар қадаре ғализат зиёд бошад, часпакии маҳлул ҳамон қадар зиёд аст.

Зимни ҳаракати қабатҳои моеъ нисбат ба якдигар дар байни онҳо қувваҳои соиши ба муқобили самти ҳаракат равонашуда пайдо мешавад.

Тавсифи миқдори ин қувва бо қонуни Нютон ифода мегардад:

$$F = \eta \cdot S \frac{\Delta v}{l} \quad (\text{I.12})$$

Дар ин ҷо: F -қувваи соиши дохилӣ; S -масоҳати расиши ду қабати моеъ; Δv -фарқи суръати ҳаракати ин қабатҳо ($v_2 - v_1$), ки аз ҳамдигар дар масофҳои l қарор доранд; η -зариби мутаносибӣ мебошад.

Агар $S = 1 \text{ cm}^2$ ва $\frac{\Delta v}{l} = 1$ бошад, $F = \eta$ мешавад. Бинобар ин **часпакӣ**, миқдоран бо зариби часпакӣ ё ин ки бо зариби соиши дохилӣ η (эта) тавсифонида мешавад, ки он аз табиати моеъ ва ҳарорат вобаста мебошад.

Часпакиро ба пуаз чен мекунанд. Часпакии 1π ($0,1 \text{ Н} \cdot \text{см}/\text{м}^2$) - бузургии хеле калон мебошад.

Масалан, часпакии об дар 20°C ҳамагӣ $0,01\pi$, рағани зайтун $0,98\pi$ ва глитсерин $10,63\pi$ мебошад. Дар амал часпакии нисбиरो яъне нисбати часпакии моддаро ба часпакии об муайян мекунанд.

Яке аз усулҳои чен кардани часпакӣ ба муайян кардани вақти ҷоришавии ҳаҷми якхелаи моеъ ва об (бо сония) аз найчаи капиллярӣи вискозиметр асос карда шудааст. Дар асоси натиҷаҳои таҷрибавӣ часпакии нисбии моеъро бо формулаи

$$\eta_{\text{моеъ}/\text{H}_2\text{O}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\rho_{\text{M}\cdot\tau_{\text{M}}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{I.13})$$

хисоб мекунанд.

Дар ин муодила $\eta_{\text{моеъ}}/H_2O$ – часпакии нисбии моеи тадқиқшаванда нисбат ба об: η_{H_2O} - часпакии об баробари 1 сан-ти пуаз (сл); ρ_m ва ρ_{H_2O} - зичии моеъ ва об.

Бузургиҳои τ_m ва τ обро ба таври таҷрибавӣ муайян менамоянд. Қиматҳои ρ_m ва ρ_{H_2O} – ро дар ҳар як ҳарорат аз ҷадвали справочникҳо (маълумотнома) мегиранд.

Муайян намудани часпакӣ барои омӯзиши ҳосиятҳои маҳлулҳои сафедаҳо, карбогидратҳо (ангиштобҳо), равғанҳо дар саноати маводи хӯрока аҳамияти хеле калон дорад.

§ 1.4. МОДДАҲОИ ЧОМИД

Зарраҳои ҷисмҳои ҷомид бо ҳамдигар бо қувваҳои пайваст-намоянда (часпанда) хеле мазбӯт пайваст буда, онҳо ҳаракати пешравӣ надоранд ва танҳо дар атрофи нуктаҳои алоҳида мелаппанд. Ҷисмҳои ҷомид ду хел – кристаллӣ (булури) ва аморфӣ (бешакл) мешаванд.

Ҷисмҳои кристаллӣ структураи муайяни дохилӣ дошта, зарраҳои онҳо бо тартиби муайян ҷойгиранд. Ҷисмҳои кристаллӣ дорои ҳарорати муайяни доимии гудозиш мебошанд. Ҳосиятҳои ҷисмҳои кристаллӣ дар самтҳои мухталиф яқсон нестанд, яъне ҷисмҳои кристаллӣ анизотропӣ мебошанд.

Ҷисмҳои аморфӣ ҳарорати гудозиши доимӣ надоранд, онҳо дар ҳудуди муайяни ҳароратҳо мулоим шуда, оҳиста-оҳиста ба моеъ табдил меёбанд. Зимни хунуккунӣ ин гудохтаҳо аз нав дар шакли аморфӣ ҷомид мешаванд. Намояндаи хеле ҳоси ҷисмҳои аморфӣ шишаи силикатӣ мебошад, бинобарин ҳолати аморфиро шишасон (шишамонанд) ҳам меноманд.

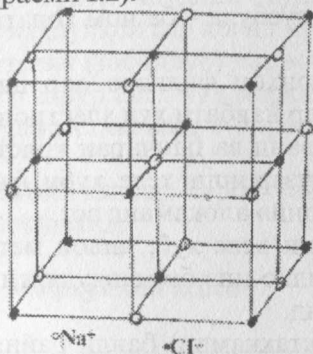
Моддаҳои аморфӣ изотропӣ мебошанд, яъне ҳосиятҳои онҳо (барқгузаронӣ, гармигузаронӣ, ҳосиятҳои механикӣ) дар ҳар самт яқсонанд.

Намудҳои панҷараи кристаллӣ

Ҳосиятҳои моддаҳои кристаллии ҷомид ба шакл ва маҳсулсияти панҷараи кристаллии онҳо иртибот доранд.

Атом, молекула ё ионҳо дар фазо ба таври муайян ҷойгир шуда, панҷараи кристаллиро ташкил медиҳанд. Ҷор намуди асосии панҷараи кристаллиро фарқ мекунанд: молекулаӣ, атомӣ, ионӣ ва металлӣ (филизӣ).

Дар гиреҳҳои панҷараи кристаллии ионӣ ионҳои манфӣ ва мусбӣ зарядноки бо ҳамдигар бо қувваҳои кашиши электрики (барқи) – и зарядҳои гуногунном нигоҳдошташаванда ҷойгир мебошанд. Аксарияти намакҳо, инчунин баъзе оксидҳои аз элементҳои электроманфияташон хеле фарқкунанда ташкил ёфта панҷараи кристаллии ионӣ доранд. Намаки хлориди натрий ба ин мисол шуда метавонад (расми I.2).



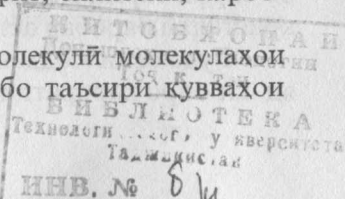
Расми I.2 Панҷараи кристаллии намаки хлориди натрий

Дар гиреҳҳои панҷараи кристаллии он ионҳои хлор ва натрий ҷойгир буда, ҳар як иони натрий дар ихотаи шаш иони хлор мебошад.

Моддаҳои панҷараи кристаллии ионидошта камбухоршаванда, ҳарорати гудозишашон баланд ва хеле сахт мебошанд. Маҳлул ва гудохтаи онҳо ҷараёни барқро интиқол медиҳанд.

Панҷараи кристаллии атомӣ аз атомҳои нейтралӣ, ки ба тарзи муайян ҷойгиранд, ташкил ёфта, атомҳо бо ҳамдигар бо қувваҳои бандҳои ковалентӣ пайваस्त мебошанд. Тамоми бандҳо дар чунин кристаллҳо яксон ва хеле устувор мебошанд, бинобар ин моддаҳои дорои панҷараи кристаллии атомӣ хеле сахт, душворгудоз ва бадҳалшавандаанд. Алмос, графит, силитсий, карборунд мисоли чунин моддаҳо мебошанд.

Дар гиреҳҳои панҷараи кристаллии молекулаӣ молекулаҳои нейтралӣ ҷойгиранд ва онҳо бо ҳамдигар бо таъсири қувваҳои



байнимолекулӣ (кувваҳои Ван-дер – Ваалсӣ) нигоҳ дошта мешаванд. Ин кувваҳо нисбат ба кувваҳои бандҳои ковалентӣ сузтар буда, аз ин лиҳоз моддаҳои панҷараи кристаллии молекулидошта на он қадар сахт мебошанд, ҳарорати гудозиш ва ҷӯшишашон паст буда, маҳдули онҳо барқро кам мегузаронанд. Моддаҳои узвӣ, об (дар шакли ях), баъзе ғайрифилізҳо (ғайриметаллҳо) ва дуоксиди карбони ҷомид чунин панҷараи кристаллӣ доранд.

Панҷараи кристаллии филизӣ (металлӣ) аз дигар намудҳои панҷараи кристаллӣ ба куллӣ фарқ мекунад. Тибқи назарияҳои муосир дар гиреҳҳои панҷараи кристаллии филизҳои ҳақиқӣ ион-атомҳои мусбатзаряднок ҷойгир буда, дар байни онҳо электронҳои дар ҳолати махсусбуда – ба ном ҳолати озод (гази электронӣ) қарор доранд.

Электронҳои ионҳои филизро дар панҷараи кристаллӣ зич нигоҳ медоранд. Дар навбати худ электронҳои бо катионҳои филиз нигоҳ дошта мешаванд ва панҷараи кристаллиро тарқ карда наметавонанд. Барқгузаронии хеле хуби филизҳо маҳз ба мавҷудияти «гази электронӣ» алоқаманд аст.

Гармигузаронии хеле хуб, ҷилои металлӣ (филизӣ), ҷакуш-хӯриши хуби металлҳо низ ба мавҷудияти электронҳои нисбатан озод иртибот доранд.

Мазбутии (мустваҳамии) банди байни зарраҳои кристаллро ташкилкунанда ба энергияе тавсиф карда мешавад, ки он барои вайрон намудани панҷараи кристаллӣ ва ба масофае, ки дар он ионҳо ба ҳамдигар таъсир намерасонанд, дур кардани онҳо сарф мешавад. Ин бузургиро энергияи панҷараи кристаллӣ меноманд. Онро бо килоҷоул/мол (кҶ/мол) ва килокалория / мол (ккал/мол) чен мекунанд.

Чӣ қадаре, ки энергияи панҷараи кристаллӣ зиёд бошад, кристалл ҳамон қадар мустваҳкам (мазбут) мебошад. Масалан, энергияи панҷараи кристаллии NaCl 771кҶ буда, барои КҶ ҳамагӣ 687кҶ аст, бинобар ин кристаллҳои хлориди натрий нисбат ба калийнод мазбуттар (мустваҳкамтар) мебошанд.

Зимни гудозиш, бухоршавӣ ва ҳалшавии моддаҳои ҷомид панҷараи кристаллии онҳо вайрон мешавад. Ҳамаи ин равандҳо бо сарфи гармӣ мегузаранд, ки миқдори он ба энергияи панҷараи кристаллӣ баробар аст.

Гудозиши моддаи ҷомид дар ҳарорати муайяне ба амал меояд, ки онро ҳарорати гудозиш гӯянд. Бухоршавии ҷисмҳои ҷомид

сублиматсия (тағзия) номида шудааст. Зимни сублиматсия моддаи ҷомид ба моеъ табдил наёфта, якбораи ба ҳолати газӣ мегузарад. Масалан, бухоршавии йод, нафталин, яхи хушк - CO_2 .

Хушкони сублиматсиониро барои нигоҳ доштани гушт истифода мебаранд: аввал онро ях кунонида, сипас таҳти ҳолои чуқур (вакууми чуқур) онро беоб мегардонанд.

Ҳалшавандагии ҷисмҳои ҷомид ба энергияи панҷараи кристаллӣ ва асари мутақобилаи зарраҳои панҷара бо молекулаҳои ҳалкунанда иртибот дорад. Ҳар кардаре энергияи панҷараи кристаллӣ кам бошад, ҳалшавандагии модда ҳамон қадар зиёд аст.

Кристаллҳо зимни хунук шудани ғудохтаҳои намакҳо, филизҳо ва бухоркунии маҳлулҳои сер ҳосил мешаванд. Барои он, ки раванди кристаллизатсияи (табаллур) дар маҳлул ё ғудохта саршавад, маркази табаллур зарур аст. Чун маркази табаллур ё кристаллҷаи худӣ модда шуда метавонад, ё онро аз берун дохил мекунанд.

Масалан, дар истеҳсоли шакар барои табаллур ба маҳлули сери он хокаи шакар меандозанд.

Мафҳумҳои асосӣ

1. **Гази идеалӣ** - гази идеалӣ мебошад, агар дар байни молекулаҳои он таъсири мутақобилаи нозик буда, аз ҳаҷми хусусии молекулаҳои газ нисбат ба ҳаҷми зарфи газ ишғолнамуда сарфи назар кардан мумкин аст.
2. **Қонуни Бойл - Мариотт** - ҳаҷми миқдори муайяни модда дар ҳарорати доимӣ ба фишор мутаносиби баръакс мебошад.
3. **Қонуни Гей-Люссак** - ҳаҷми газ дар фишори доимӣ бо баландшавии ҳарорат мутаносибан меафзояд. Инчунин фишори газ, бо баландшавии ҳарорат дар доимияти ҳаҷми газ баланд мешавад. $V_1 T_2 = V_2 T_1$ ва $P_1 T_2 = T_1 P_2$
4. **Қонуни Авогадро** - дар фишор ва ҳароратҳои якхела дар ҳаҷми яқсонии газҳои гуногун миқдори яқсонии молекулаҳо мавҷуд аст.
5. **Муодилаи ҳолати газҳои идеалӣ** - $PV = nRT$
6. **Муодилаи Ван-дер-Ваалс** - $(P + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT$
7. **Ҳолати бӯҳронӣ** - ҳолати газ, ки зери фишори бӯҳронӣ ва ҳарорати бӯҳронӣ ҳаҷми бӯҳронӣ дорад.

8. **Ҳарорати бўҳронӣ** - ҳарорате, ки дар он газ ба моеъ ва моеъ ба газ табдил меёбанд.
9. **Фишори бўҳронӣ** – фишоре, ки барои газро дар ҳарорати бўҳронӣ ба моеъ табдил додан зарур аст.
10. **Кашиши сатҳи (тарангии) – и моеъҳо** – энергияи озоди воҳиди сатҳи моеъ мебошад.
11. **Часпакӣ** - муқовимате мебошад, ки зимни нисбат ба якдигар ҳаракат кардани қабатҳои гуногуни моеъ пайдо мешавад.
12. **Чисмҳои кристаллӣ**- чисмҳои кристаллӣ структураи муайяни дохилӣ дошта, зарраҳои он бо тартиби муайян ҷойгиранд. Чисмҳои кристаллӣ дорои ҳарорати муайяни доимии гудозиш мебошанд. Хосиятҳои чисмҳои кристаллӣ дар самтҳои мухталиф яқсон нестанд, яъне чисмҳои кристаллӣ анизотропӣ мебошанд.
13. **Чисмҳои аморфӣ** - чисмҳои аморфӣ ҳарорати гудозиши доимӣ надоранд, онҳо дар ҳудуди муайяни ҳароратҳо мулоим шуда, оҳиста-оҳиста ба моеъ табдил меёбанд. Зимни хунуккунӣ ин гудохтаҳо аз нав дар шакли аморфӣ ҷомид мешаванд. Моддаҳои аморфӣ изотропӣ мебошанд, яъне хосиятҳои онҳо (барқгузаронӣ, гармигузаронӣ, хосиятҳои механикӣ) дар ҳар самт яқсонанд.
14. **Панҷараи кристаллии атомӣ** - панҷараи кристаллии атомӣ аз атомҳои нейтралӣ, ки ба тарзи муайян ҷойгиранд, ташкил ёфта, атомҳо ба ҳамдигар бо қувваҳои бандҳои ковалентӣ пайваस्त мебошанд.
15. **Панҷараи кристаллии ионӣ** - дар гирехҳои панҷараи кристаллии ионӣ ионҳои манфӣ ва мусбӣ зарядноки бо ҳамдигар бо қувваҳои кашиши электрики (барқи) – и зарядҳои гуногунном нигоҳдошташаванда ҷойгир мебошанд.
16. **Панҷараи кристаллии молекулӣ** - дар гирехҳои панҷараи кристаллии молекулӣ молекулаҳои нейтралӣ ҷойгиранд ва онҳо ба ҳамдигар бо таъсири қувваҳои байнимолекулӣ (қувваҳои Ван-дер – Ваалсӣ) нигоҳ дошта мешаванд.
17. **Панҷараи кристаллии филизӣ** - дар гирехҳои панҷараи кристаллии филизҳои ҳақиқӣ ион-атомҳои мусбатзаряднок ҷойгир буда, дар байни онҳо электронҳои дар ҳолати махсусбуда – ба ном ҳолати озод (гази электронӣ) қарор доранд.

Саволҳои санҷишӣ

1. Чанд ҳолати агрегатии моддаҳо маълуманд? Онҳоро тавсиф намоед.
2. Плазма чист? Хосиятҳои махсуси он чӣ гуна аст ва плазма дар кучо истифода мекунад?
3. Газҳои идеалӣ ва реалӣ. Дар кадом шароит хосиятҳои газҳои реалӣ ва идеалӣ ба ҳам наздик мешаванд?
4. Муодилаи асосии назарияи кинетикии газҳо нависед.
5. Муодилаи ҳолати газҳои идеалӣ ва реалиро нависед.
6. Маънои физикии саҳеҳҳои муодилаи Ван-дер - Ваалсро шарҳ диҳед.
7. Сабаби пайдошавии кашиши сатҳии (тарангии) моеъҳо дар чист? Ба кашиши сатҳӣ кадом омилҳо таъсир мекунад?
8. Сабаби пайдошавии часпакии моеъҳо дар чист?
9. Намудҳои асосии панҷараи кристаллии моддаҳои чомидро тавсиф намоед.
10. Изотропия ва анизотропия дар моддаҳои чомид.

Саволҳои тестӣ

1. Зичии бӯҳронии нитроген $0,311 \text{ г/см}^3$ аст. Радиуси (нимқутри) ван-дер –ваалсии молекулаи нитроген баробар аст ба:
а) $1,4 \text{ \AA}$; б) $1,3 \text{ \AA}$; в) $1,8 \text{ \AA}$; г) $2,1 \text{ \AA}$; д) $1,5 \text{ \AA}$.
2. Зичии бӯҳронии озон $0,540 \text{ г/см}^2$ аст. Дар шароити нормалӣ (муқаррарӣ) як миқдори O_3 (озон) 25 см^3 ҳаҷм дорад. Ҳаҷми ин миқдор озон дар ҳолати бӯҳронӣ муайян карда шавад.
а) $99,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$; б) $98,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$; в) $96 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$; г) $99,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$; д) $99,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$.
3. Радиуси (нимқутри) молекулаҳои оксиген $1,6 \text{ \AA}$ аст. Зичии бӯҳронии 1 мол оксиген чӣ гуна аст?
а) $1,2 \text{ г/см}^3$; б) $0,41 \text{ г/см}^3$; в) $0,58 \text{ г/см}^3$; г) $0,65 \text{ г/см}^3$; д) $0,71 \text{ г/см}^3$.
4. Фишори бӯҳронии аммиак $-\text{NH}_3$ $111,5 \text{ атм}$. аст. Ҳаҷми як моли онро дар шароити бӯҳронӣ муайян кунед.
а) $72,3,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$; б) $71,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$; в) $82,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$; г) $81,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$; д) $85,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$.
5. Ҳолати газҳои реалӣ бо муодилаи Ван-дер-Ваалс ифода мегардад. Ин муодиларо барои як мол газ тасвир намоед.

- а) $P \vartheta = nRT$; б) $\left(P + \frac{a}{\vartheta^2}\right)(\vartheta - b) = RT$; в) $P \vartheta = RT$;
- г) $\left(P + \frac{a}{\vartheta^2}\right)(\vartheta - b) = nRT$; д) $\left(P + \frac{a \cdot n^2}{\vartheta^2}\right)(\vartheta - nb) = nRT$.
6. Зичии бӯхронии СО 0,47 г/см³ аст. Ҳаҷми бухронии 100 гр он чӣ гуна мебошад?
а) 46см³; б) 58,3 см³; в) 70,9 см³; г) 38,3см³; д) 21,3см³.
7. Зичии бӯхронии чорхлориди карбон 0,558 г/см³ аст. Муайян намоед, ки дар зарфаи ҳаҷмаш 750 см³ чанд мол ССl₄ мегунҷад?
а) 10 мол; б) 8 мол; в) 7 мол; г) 6 мол; д) 12 мол.
8. Ҳаҷми бухронии нитроген $90 \cdot 10^{-3}$ см³/мол аст. Зичии бухронии он муайян карда шавад.
а) 0,414 г/см³; б) 0,311г/см³; в) 0,320 г/см³; г) 0,416 г/см³;
д) 0,360 г/см³.
9. Зичии бӯхронии оксиген 0,41 г/см³ аст. Як моли онро (O₂) дар шароити бӯхронӣ то кадом ҳаҷми асгарӣ фишурдан мумкин аст?
а) $78 \cdot 10^{-3}$ см³; б) $92 \cdot 10^{-3}$ см³; в) $81 \cdot 10^{-3}$ см³; г) $90 \cdot 10^{-3}$ см³;
д) $76 \cdot 10^{-3}$ см³.
10. Ҳаҷми бӯхронии оксиген $78 \cdot 10^{-3}$ см³ ва фишори бӯхронии он 50,1 атм. аст. Зичии бӯхронии оксиген бо г/см³ ёфта шавад.
а) 0,45 г/см³; б) 0,41г/см³; в) 0,52 г/см³; г) 0,65 г/см³; д) 0,54 г/см³;
11. Дар зарфи ҳаҷмаш 29л ($29 \cdot 10^{-3}$ м³) дар ҳарорати 17°C ва фишори 4,1 атм. чанд мол гази дуоксиди карбон ҷой мегирад?
1) 2 мол; 2) 4 мол; 3) 5 мол; 4) 7 мол; 5) 3 мол.
12. Дар баллони ҳаҷмаш 29 л ($29 \cdot 10^{-3}$ м³) дар ҳарорати 17°C ва фишори 4,1 атм. чанд кг дуоксиди карбон ҷой мегирад?
1) 0,10кг; 2) 0,50кг; 3) 0,22кг; 4) 0,11 кг; 5) 0,30кг.
13. Кори ҳосилшавии сатҳи як мол бензол зимни гузаштани он ба ҳолати қатраи моеи кутраш (дар 293 К) 0,1 мм буда, баробар аст:
а) $15,375 \cdot 10^{-2}$ Ҷ/мол; б) $15,400 \cdot 10^{-2}$ Ҷ/мол; в) $15,950 \cdot 10^{-2}$ Ҷ/мол;
г) $15,250 \cdot 10^{-2}$ Ҷ/мол; д) $15,570 \cdot 10^{-2}$ Ҷ/мол.
14. Кашиши сатҳии C₆H₅Br дар 323 К баробар аст, ба:
а) $32,10 \cdot 10^{-3}$ Н/м; б) $31,46 \cdot 10^{-3}$ Н/м; в) $31,95 \cdot 10^{-3}$ Н/м;
г) $31,20 \cdot 10^{-3}$ Н/м; д) $33,05 \cdot 10^{-3}$ Н/м
15. Энергия панҷараи кристалии хлориди магний баробар аст, ба:
а) $2,496 \cdot 10^3$ кҶ/мол; б) $2,450 \cdot 10^3$ кҶ/мол; в) $2,590 \cdot 10^3$ кҶ/мол;

- г) $2,120 \cdot 10^3$ кҶ/мол; д) $2,950 \cdot 10^3$ кҶ/мол.
16. Энергияи панҷараи кристаллии J_2 дар 298К баробар аст, ба:
 а) $63,10 \cdot 10^3$ кҶ/мол; б) $63,90 \cdot 10^3$ кҶ/мол; в) $62,24 \cdot 10^3$ кҶ/мол;
 г) $61,53 \cdot 10^3$ кҶ/мол; д) $61,94 \cdot 10^3$ кҶ/мол.
17. Энергияи панҷараи кристаллии калий дар 298К баробар аст, ба:
 а) $510,970 \cdot 10^3$ кҶ/мол; б) $508,690 \cdot 10^3$ кҶ/мол; в) $510,890 \cdot 10^3$ кҶ/мол;
 г) $522,544 \cdot 10^3$ кҶ/мол; д) $524,670 \cdot 10^3$ кҶ/мол.
18. Панҷараи кристаллии NaBr мебошад:
 а) металлӣ; б) ионӣ; в) атомӣ; г) молекулаӣ; д) ҷавоби дуруст нест.
19. Панҷараи кристаллии J_2 мебошад:
 а) филизӣ; б) молекулаӣ; в) ионӣ; г) ҷавоби дуруст нест; д) атомӣ.
20. Кашиши сатҳии моеъ бо ин муодила ҳисоб карда мешавад:
 а) $\sigma = A \cdot S$; б) $\sigma = S/A$; в) $S = \sigma \cdot A$; г) $\sigma = A/S$; д) ҷавоби дуруст нест.

Адабиёт

1. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии 3-е изд. –М: Бином, 2006. - 407с.
2. Юсуфов З.Н., Рахимова М.М., Кудратова Л.Х. Кимиёи физикӣ. – Душанбе: Эр-граф, 2010. -190с.
3. Гамеева О.С. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1977.- 328с.
4. Исмоилова М.А., Камилов Х.Ч. Курси мунтахаби кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе : Ирфон,2007.-133с.
5. Исмоилова М.А., Камилов Х.Ч. Дастури методӣ ва қорҳои контролӣ аз фанни “Соҳти модда”. – Душанбе: Матбаи Д.М.Т., 2008. - 53с.

БОБИ II
АСОСҲОИ ТЕРМОДИНАМИКАИ КИМИЁИ
ВА ТЕРМОКИМИЁ
(Кимиёи термикӣ)

§ II.1. МАФҲУМ ВА ИСТИЛОҲОТИ АСОСИИ
ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика - фанест, ки он қонунҳои аз як шакл ба шакли дигар гузаштани энергияро дар равандҳои мухталиф меомӯзад. Одатан, термодинамикаи умумӣ (физикӣ), техникӣ ва кимиёиро фарқ мекунад.

Термодинамикаи кимиёӣ татбиқи қонунҳои асосии термодинамикаро ба ҳодиса ва равандҳои кимиёӣ меомӯзад.

Термодинамика ба чор қонуни асосие, ки қонуни сифрӣ, якум, дуум ва сеюми термодинамика номида мешаванд, асос ёфтааст.

Аслҳои (принсипҳои) якум, дуум ва сеюми термодинамика **фарзиявӣ** буда, дар натиҷаи воқеоти таҷрибавии чандин асра ба даст омадаанд.

Мазмун (объект)-и асосии тадқиқи термодинамикӣ система мебошад.

Система – ҳисм ё гурӯҳи ҳисмҳост, ки аз теъдоди зиёди молекулаҳо иборат буда, аз муҳити атроф ҷудо карда шудаанд.

Система ҳомогенӣ ва ҳетерогенӣ мешавад. Системаҳое, ки аз як фаза иборатанд, ҳомогенӣ ва системаҳое, ки аз фазаҳои гуногун иборатанд, ҳетерогенӣ ном доранд.

Фаза- як қисмати система мебошад, ки аз дигар қисмҳои он бо сарҳади қобили дид ё ҳаёли ҷудо карда шудааст. Хосиятҳои физикӣ, кимиёӣ ва термодинамикӣ дар ҳама нуқтаҳои фаза яксон мебошанд.

Системҳои термодинамикӣ кушода, пӯшида ва мунзавӣ (изоляцияшуда) буда метавонанд. **Системаи мунзавӣ** - чунин системаест, ки бо муҳити атроф тамоман таъодула надорад (доду гирифтӣ модда ва энергия мавҷуд нест).

Дар байни **системаи пушида** бо муҳити беруна доду гирифтӣ модда ғайриимкон буда, танҳо доду гирифтӣ энергия мавҷуд аст. Системаи аз ин маҳдудиятҳо озод, **системаи кушода** мебошад.

Ҳолати система. Параметрҳои термодинамикӣ. Маҷмӯи хосиятҳои кимиёӣ ва физикии системаро ҳолати система гӯянд.

Ҳолати система бо баъзе бузургҳои, ки **параметрҳои термодинамикии ҳолат** ном доранд, тавсиф мешавад. Ҳарорат (T), ҳаҷм (V), фишор (P), ғализат (C) параметрҳои термодинамикии ҳолат мебошанд. Параметрҳои ҳолат ба ҳам алоқаманд буда, баъзе аз онҳо асосӣ ва дигарашон ҳосилавианд. Чунончи, агар се параметри ҳолат: ҳарорат, ҳаҷм ва адади моли гази идеалӣ маълум бошад, фишори онро тавассути муодилаи ҳолати гази идеалӣ метавон ёфт.

$$PV = nRT \quad (\text{II. 1})$$

Параметрҳои ҳолат интенсивӣ ва экстенсивӣ мешаванд. Параметрҳои **экстенсивӣ** (ҳаҷм, масса) ба миқдори модда мутаносиб буда, параметрҳои **интенсивӣ** аз миқдори модда вобаста намебошанд (ҳарорат, фишор, ғализат).

Дар термодинамика асосан системаҳои мувозинатиро меомӯзанд. Системаи термодинамикӣ **мувозинатӣ** номида мешавад, агар дар нуқтаи дилхохи он қимати параметри ҳолат яксон буда, бо гузаштани вақт худ аз худ тағйир намеёбад. Масалан, агар ҳарорат, фишор ва таркиби система дар ҳама нуқтаҳои он яксон бошанд, пас система дар мувозинати гармӣ, механикӣ ва кимиёӣ қарор дорад.

Параметрҳои ҳолати системаи дар мувозинат буда ба ҳам алоқаманд мебошанд ва бо тағйирёбии яке аз онҳо дигар параметрҳо низ тағйир меёбанд. Миқдоран ин алоқамандӣ чун вобастагии функционалӣ ифода гардида, муодилаи ҳолати система номида мешавад. Барои як мол гази идеалӣ ин муодила чунин аст:

$$PV = RT \quad (\text{II. 2})$$

Ҳар як параметри ҳолат метавонад функсияи дигар параметрҳои ҳолати система бошад:

$$\begin{aligned} P &= f_1(V, T); \\ V &= f_2(P, T) \\ T &= f_3(P, V) \end{aligned} \quad (\text{II. 3})$$

Чунин функцияҳо дар термодинамика **функцияи ҳолат** номида мешаванд. Қимати чунин функцияҳо танҳо аз параметрҳои ҳолат вобаста буда, аз роҳи гузаштани система ба ҳолати мувозинатӣ вобаста намебошад. Яъне, тағйироти беҳад ками параметр дифференсиали пурра мебошад. Масалан, агар $V = f_2(P, T)$ - (яъне ҳаҷм) функцияи ҳолат бошад, пас

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot dT \quad \text{мешавад.} \quad (\text{П. 4})$$

Ҳамаи равандҳои дар табиат ҷойдошта ихтиёрӣ ё маҷбурӣ мебошанд.

Равандҳои ихтиёрӣ (ё худ ба худӣ) – равандҳои мебошанд, ки бе масрафи энергия аз муҳити беруна ба амал меоянд, чунончи, гузариши гармӣ аз қисми гарм ба қисми сард.

Равандҳои маҷбурӣ – равандҳои мебошанд, ки барои гузаштани онҳо бояд миқдори муайяни энергия масраф шавад.

Системаи термодинамикӣ дар натиҷаи раванди (протсесси) термодинамикӣ метавонад аз як ҳолат ба дигар ҳолат гузарад.

Раванди термодинамикӣ маҷмӯи ҳолатҳои пай дар пайе мебошад, ки система зимни асари ҳамдигарӣ бо муҳити беруна аз онҳо мегузарад. Агар зимни тағйирёбии ҳолати система параметрҳои он тавре тағйир ёбанд, ки дар ҳар ҳолати мобайнӣ система мувозинатӣ бошад, пас чунин раванд **мувозинатӣ** мебошад. Система раванди мувозинатӣ иҷро намуда, метавонад боз ба ҳолати аввала баргардад. Дар ин маврид вай боз аз ҳолатҳои мувозинатии мобайнӣ, фақат ба самти муқобил, мегузарад. Агар ҳангоми чунин равандҳо дар система ва дар муҳити беруна ягон тағйирот намонад, чунин раванд **баргарданда** ва дар акси ҳол раванд **барнагарданда** мебошад. Бояд тазаккур дод, ки раванди мувозинатӣ, дар амал иҷронашаванда аст, бинобар ин ҳама равандҳои реалӣ танҳо то як андоза ба мувозинатӣ наздик буда метавонанд.

§ П.2. ГАРМО ВА ҚОР

Гармо ва қор – ин ду шакли интиқоли ҳаракати материя аз як система ба дигар мебошад. Гармо ин ҳаракати бетартибонаи

молекулаҳо зимни баҳам расиши (контакти) ду ҷисми ҳарораташон гуногун мебошад.

Кор – интиқоли энергияи ҳаракати ба самти муайян раваншуда аз як система ба системаи дигар мебошад. Гармо ва кор функсияи ҳолати система намебошанд, чунки миқдори онҳо аз роҳи гузаштани система аз як ҳолат ба дигар ҳолат вобастагӣ дорад. Қайд кардан ҷоиз аст, ки гармо ва кор дар система мавҷуд нестанд, балки дар система энергия дар шакли гуногуни ҳаракат вучуд дошта, онҳо дар лаҳзаи аз як система ба дигар система гузаштан ба кор ё гармо табдил меёбанд.

Агар система ба муқобили фишори беруна кор иҷро намояд, он гоҳ кори ибтидоӣ (элементарӣ) ба шакли зерин навишта мешавад:

$$\delta A = PdV \quad (\text{II. 5})$$

Дар ин ифода: δA – миқдори беҳад ками коре, ки система иҷро мекунад,

dV - тағйирёбии беҳад ками ҳаҷм мебошад. Кори ҳангоми васеъшавии мувозинатӣ аз V_1 то V_2 иҷрошаванда ба шакли зеринишон дода мешавад:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (\text{II. 6})$$

Кори васеъшавии як мол гази идеалиро дар равандҳои изохорӣ, изобарӣ ва изотермӣ ҳисоб кардан мумкин аст.

Раванд изохорӣ номида мешавад, агар дар доимигии ҳаҷм гузарад, яъне $V = \text{const}$ бошад. Кори раванди изохорӣ мусовӣ ба сифр аст $A = P\Delta V = 0$, чунки $\Delta V = 0$ мебошад.

Раванди изобарӣ дар доимигии фишор ба амал меояд ($P = \text{const}$). Кори раванди изобариро аз муодилаи (II. 6) меёбем. Барои ин муодилаи (II. 6)-ро интегриронида ҳосил мекунем.

$$A = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 \quad (\text{II. 7})$$

Бо истифода аз муодилаи Клапейрон-Менделеев (II. 2) PV -ро ба RT иваз намуда, ба даст меорем, ки

$$A = R(T_2 - T_1) \quad (\text{II. 8})$$

аст.

Раванди изотермӣ. Дар раванди изотермӣ ҳарорат доимист ($T=const$). Дар ин маврид фишорро бо ҳарорат ва ҳаҷм ифода намудан лозим аст. Мувофиқи муодилаи Клапейрон-Менделеев $P = \frac{RT}{V}$ аст. Ба муодилаи (II.5) қимати фишорро гузошта дармеёбем: $\delta A = \frac{RT}{V} \cdot dV$. Баъди интегрронӣ

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{мешавад.} \quad (\text{II. 9})$$

Азбаски дар ҳарорати доимӣ $\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$ аст, (қонуни Бойл-Мариотт), пас нисбати ҳаҷмхоро ба нисбати фишорҳо иваз намуда, ҳосил мекунем:

$$A = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{II. 10})$$

Дар термодинамика кори система иҷро намуда мусбат шуморида шуда, агар қувваи беруна нисбат ба система кор иҷро кунад, он манфӣ шуморида мешавад.

§II.3. ҚОНУНИ СИФРИИ ТЕРМОДИНАМИКА

Системаи А, В, ва С, ки ҳарорати гуногун доранд, дар байни ин системаҳо зимни гузаштани гармӣ аз як система ба дигар ҳолати мувозинати гармӣ барқарор мешавад.

Ҳолати дар мувозинати гармӣ қарор доштани системаҳои ба ҳам расандаро мувозинати термодинамикӣ гӯянд.

Қонуни мувозинати термодинамикиро соли 1931 Р.Фаулер чунин ифода намуд:

Агар системаи А ва В бо системаи С дар мувозинати гармӣ бошанд, пас системаи А ва В бо ҳамдигар низ дар мувозинати гармӣ мебошанд.

$$T_A = T_C; T_B = T_C; \text{ пас } T_A = T_B \quad \text{аст} \quad (\text{II. 11})$$

Муодилаи (II.11) ифодаи математикии яке аз қонунҳои асосии табиат – қонуни сифрии термодинамика мебошад, ки ҳолати мувозинати системаҳоро нишон медиҳад.

§ II.4. ҚОНУНИ ЯКУМИ ТЕРМОДИНАМИКА

Энергияи дохилии система

Қонуни якуми термодинамика ин татбиқи қонуни бақои энергия ба равандҳои гармоӣ, яъне равандҳои бо фурубарӣ ва ихроҷи энергия гузаранда мебошад. Қонуни якуми термодинамика ба қонуни эквивалентии гармо ва кор асос ёфтааст, ки мувофиқи он

$$Q = I \cdot A \quad \text{аст.} \quad (\text{II. 12})$$

Дар ин ифода: Q – миқдори гармои система қабул карда,
 A – кори система иҷро намуда,
 I – эквиваленти механикии гармо мебошад.

Қимати I аз интиқоли воҳидҳои гармо ва кор вобаста мебошад.

Қайд бояд кард, ки муодилаи (II.12) танҳо ба раванди даврӣ ё сарбаста, яъне чунин раванде, ки дар он система ҳосиятҳои худро тағйир дода, боз ба ҳолати аввала бармегардад, истифода мешавад.

Ягона натиҷаи чунин раванд, ё худ сикл, иҷрои кори муҳит нисбат ба система буда, гармо аз система ба муҳит мегузарад.

Муодилаи (II.12) ба ҳам табдилёбии гармо ва корро бо таноуби эквивалентӣ ифода менамояд. Бинобар ин миқдори гармо ва корро бо воҳидҳои якхела чен намудан мумкин аст. Дар термодинамика Q ва A бо калория ифода мегарданд. Бинобар ин доимии I дар муодилаи (II. 12) баробари як буда, барои раванди даврӣ

$$A = Q, \quad \text{ё ин ки } Q - A = 0 \quad (\text{II. 13})$$

мебошад.

Азбаски кор ва гармо ду шакли интиқоли энергия мебошад, аз муодилаи (II.13) бармеояд, ки чунин мошинае сохтан мумкин

нест, ки он як равандро чандин маротиба такроран иҷро намуда, дар система ягон микдори энергия тавлид намояд. Яъне **сохтани ҳаракаткунандаи абадии чинси якум ғайримкон** аст. Ин яке аз формулировкаҳои қонуни якуми термодинамика аст.

Барои равандҳои ғайридаврӣ, муодилаи (II.13) иҷро наметавонад, чунки ба ғайр аз тағйирёбии гармо ба қор ҳуди система низ тағйир меёбад.

Дар ин маврид $Q-A$ ба сифр баробар набуда, дар ҳар раванд қимати муайян дошта, ба тағйирёбии яке аз хосиятҳои система, яъне энергияи дохилӣ вобаста мебошад. **Энергияи дохилӣ** ин маҷмӯи энергияи ҳаракати пешравӣ, чархзанӣ, лаппишӣ, инчунин энергияи қувваҳои кашиш ва теладиҳии байни молекулаҳо, атомҳо ва электронҳо мебошад. Энергияи дохилии система ба ҳолати система вобаста мебошад. Вай бо параметрҳои ҳолат муайян карда шуда, аз роҳи ба ин ҳолат омадани система вобаста нест. Пас, энергияи дохилӣ функсияи ҳолат мебошад. Ҳамин тавр, мувофиқи қонуни бақои энергия, барои равандҳои ғайридаврӣ

$$Q - A = \Delta U \quad \text{мебошад,} \quad (\text{II.14})$$

ки дар ин ифода: ΔU – тағйирёбии энергияи дохилии система буда,

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \text{аст.}$$

Тағйирёбии энергияи дохилӣ (ΔU) ин тағйирёбии захираи энергияи системаи кимиёӣ дар доимӣ будани ҳаҷм мебошад.

U_1 – энергияи дохилии система дар ҳолати якум,

U_2 – энергияи дохилии система дар ҳолати дуюм аст.

Муодилаи (II.14) дар шакли дифференсиалӣ чунин мебошад

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (\text{II.15})$$

ки дар ин ҷо: dU – дифференсиали пурраи энергияи дохилӣ, δQ ва δA микдори беҳад ками гармои гирифта ва қори иҷро кардаи система мебошад.

Аз муодилаи (II.14) ва (II.15) меёбем, ки

$$Q = \Delta U + A, \quad (\text{II.16})$$

ва дар шакли дифференциалӣ:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (\text{II.17})$$

Ҳамин тавр, миқдори гармои ба система додешаванда ба зиёдшавии энергияи дохилӣ ва иҷрои кор сарф мешавад. Муодилаи (II.13) ифодаи математикии қонуни якуми термодинамика барои равандҳои даврӣ буда, муодилаи (II.16) ва (II.17) барои раванди ғайридаврӣ мебошад.

Агар ба система танҳо фишори доимии беруна таъсир намояд, муодилаи (I. 16) ба шакли зайл навишта мешавад:

$$\delta Q = dU + pdv \quad (\text{II.18})$$

Баъзе қонуниятҳоро, ки аз қонуни якуми термодинамика бармеояд, дида мебароем:

1. Системаи термодинамикии мунзавӣ (ойик, изолятсияшуда)

Чӣ тавре дар боло қайд кардем, дар системаи мунзавӣ бо муҳити беруна доду гирифтӣ гармо номумкин аст, яъне $\delta A = 0$ ва $\delta Q = 0$ аст. Ҳамин тавр, энергияи дохилии системаи мунзавӣ доимист. Аз ин лиҳоз дар ҳама равандҳои дар системаи мунзавӣ (ойик) ба амалоянда, энергия аз як шакл ба дигар табдил меёбад, лекин энергияи пурра доимӣ мемонад.

2. Раванди адиабатӣ

Ин раванд бе доду гирифтӣ гармо дар байни система ва муҳити беруна мегузарад. Дар ин маврид $\delta Q = 0$ аст ва муодилаи (II.18) чунин мешавад:

$$-dU = pdv \quad (\text{II.19})$$

Яъне дар раванди адиабатӣ кор аз ҳисоби камшавии энергияи дохилии система иҷро мешавад.

3. Раванди изохорӣ

Дар раванди изохорӣ, $\delta V = 0$ буда, мувофиқи муодилаи (I. 18)

$$\delta V = 0 \text{ ва } \delta Q = dU, \text{ ё худ } Q_V = \Delta U \quad (\text{II.20})$$

мебошад.

Индекси v нишон медиҳад, ки раванд дар доимигии ҳаҷм мегузарад. Ҳамин тавр, гармои раванди изохорӣ ба тағйирёбии энергияи дохилӣ баробар аст.

4. Раванди изобарӣ

Муодилаи (I. 18) - ро интегриронида, зимни $P=const$, барои гармои раванд ҳосил мекунем, ки:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 - U_1) + (P V_2 - P V_1) = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1),$$

ё ин ки:
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (\text{II.21})$$

Дар ин ҷо:
$$H = U + PV \quad \text{мебошад.} \quad (\text{II.22})$$

Шоҳисҳои 1 ва 2 ҳолати аввала ва ниҳони системаро ифода мекунанд.

Азбаски P ва V – параметрҳои ҳолат буда, U – функцияи ҳолат мебошад, пас H низ функцияи ҳолат буда, **энталпия** номида мешавад.

Ҳамин тавр, гармои раванди изобарӣ ба тағйирёбии энталпияи система баробар аст.

§ II.5 ЭФФЕКТИ ГАРМИИ РАВАНДҲОИ КИМИЁИ Қонуни Гесс

Термокимиё як ҷузъи термодинамикаи кимиёӣ буда, ба омӯзиши гармии таомулҳои кимиёӣ бахшида шудааст.

Ҳамаи таомулҳои кимиёӣ ба тағйирёбии ҳолати электронҳои атомҳои моддаҳои дар таомул иштироккунанда мегузаранд. Дар ин ҳолат энергияи дохилии система тағйир ёфта, он дар шакли гармо ва кор зоҳир мегардад. Пас, гармои таомулҳои кимиёӣ ба тағйирёбии энергияи дохилии система дар рафти таомул алоқаманд аст. Агар дар натиҷаи таомули кимиёӣ гармо хориҷ шавад, ин таомулро экзотермӣ ва агар гармо ҷазб шавад, эндотермӣ гӯянд. Миқдори гармои хориҷшуда, ё ин ки фурӯбурдашударо **эффекти гармии таомули кимиёӣ** меноманд.

Эффекти гармиро ба як мол модда маҳсуб дониста бо калория ва ҷоул ифода мекунанд. Гармои таомули экзотермиро дар термодинамика манфӣ (-) ва эндотермиро мусбӣ (+) меҳисобанд.

Таомулҳои кимиёӣ дар доимигии ҳаҷм ё фишор мегузаранд. Гармои таомули кимиёӣ дар доимигии ҳаҷм Q_v ба тағйирёбии энергияи дохилӣ баробар аст. (П.21). Гармои таомули кимиёӣ дар доимигии фишор Q_p мувофиқи муодилаи (П.20) ба тағйирёбии энталпия ΔH^0 баробар аст.

Дар амалия таомулҳои кимиёӣ бештар бо доимигии фишор мегузаранд.

Барои ба ҳам муқоиса намудани гармои таомулҳои кимиёӣ, шароити гузаштани таомулро аниқ зикр намудан лозим аст. Барои ин мафҳуми ҳолати стандартиро истифода мебаранд, ки гармои таомулҳо дар он муайян карда мешаванд.

Ҳолати стандартӣ ин ҳолати устувори агрегатии модда дар 25°C ($298,16\text{K}$) ва фишори 760 мм сут. симобӣ мебошад. Қиматҳои эффекти гармиро дар ҳолати стандартӣ бо ΔH_{298}^0 ифода менамоянд.

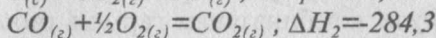
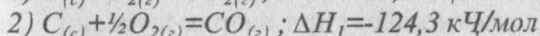
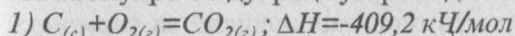
Муодилаи таомули кимиёиро, ки дар он эффекти гармӣ нишон дода шудааст, муодилаи термокимиёӣ меноманд.

Соли 1836 олими рус Г.И. Гесс бо таври таҷрибавӣ муайян намуд, ки эффекти гармии таомули кимиёӣ аз роҳи гузаштани он вобаста намебошад. Қонуни Гесс яке аз қонунҳои асосии термокимиё буда, мувофиқи он: **Эффекти гармии раванд аз роҳи гузаштани он вобаста набуда, танҳо аз шакл ва ҳолати моддаҳои аввала ва маҳсули ниҳой вобаста мебошад.**

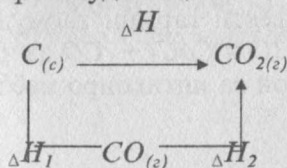
Қонуни Гесс танҳо дар равандҳои бо доимигии фишор ё ҳаҷм ба амалоянда ҳаққонист.

Тадбиқи қонуни Гесс-ро дар мисоли сӯзиши графит то оксиди карбони (IV) дида мебароем:

Ин таомулро бо ду роҳ гузаронидан мумкин аст:



Дар намуди нақша:



Аниқ аст, ки $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ (II. 23) мебошад.

Новобаста аз он, ки графит аввал то CO ва баъд аз он то CO_2 ё ин ки якбора то CO_2 месӯзад, эффекти гармии ин равандҳо як хел мешавад.

Аз муодилаи (II.23) бармеояд, ки $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2$ аст. Агар гармии якчанд таомул маълум бошад, бо усули комбинатсияи онҳо гармии таомули мобайниро ҳисоб кардан мумкин аст. Аз қонуни Гесс ду ҳулосаи муҳиме бармеояд:

1. Эффекти гармии таомул ба фарқи суммаи гармои ташкилшавии ($\Delta H_{\text{хос}}$) моддаҳои маҳсули таомул ва суммаи (маҷмӯи) гармои ташкилшавии моддаҳои ибтидоӣ бо назардошти зариибӣ стехиометрии онҳо баробар аст:

$$\Delta H_{\text{таомул}} = \sum \Delta H_{\text{инт}}^{\text{хос}} - \Delta H_{\text{ибт}}^{\text{хос}} \quad (\text{II. 24})$$

2. Эффекти гармии таомул ба фарқи маҷмӯи гармои сӯзиши ($\Delta H_{\text{сӯз}}$) моддаҳои ибтидоӣ ва маҷмӯи гармои сӯзиши моддаҳои интиҳой (маҳсули таомул) бо назардошти зариибӣ стехиометрии онҳо баробар аст.

$$\Delta H_{\text{таомул}} = \sum \Delta H_{\text{сӯз}}^{\text{ибт}} - \Delta H_{\text{сӯз}}^{\text{инт}} \quad (\text{II. 25})$$

Гармои ташкилшавӣ – ин гармои ташкилшавии як мол модда аз моддаҳои содда дар шароити стандартӣ мебошад.

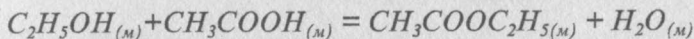
Гармои сӯзиш – ин гармои сӯхтани як мол модда то $CO_{2(g)}$ ва $H_2O_{(м)}$ ва оксидшавии дигар элементҳои дар моддабуда то оксиди олии онҳо мебошад.

Барои бисёр моддаҳо гармои ташкилшавӣ ва гармои сӯзиш маълум буда, дар маълумотномаҳо гирд оварда шудаанд. Тавасути чунин чадвалҳо бо усули комбинатсияи гармои таомулҳои гуногун, қимати эффекти гармии таомулҳоеро, ки дар шароити мазкур амалан намегузаранд, ҳисоб намудан мумкин аст.

1. Масалан, барои ҳисоб кардани эффекти гармии таомули дарёфт кардани карбиди калсий $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ аз чадвал гармои ташкилшавии моддаҳои ибтидоӣ ва интиҳойро меёбем ва ҳисобро мегузаронем:

Азбаски $\Delta H_{CaO} = -151,7$ ккал, $\Delta H_C = 0$; $\Delta H_{CaC_2} = -14,1$ ккал ва $\Delta H_{CO} = -24,4$ ккал мебошад, мувофиқи натиҷаи якуми қонуни Гесс $\Delta H_{298}^0 = -14,1 - 24,4 + 151,7 = 113,2$ ккал аст.

2. Эффеќти гармии таомули этерофиќатсия ҳисоб карда шавад:



Аз ҷадвал меёбем, ки:

$$\Delta H_{спирт(м)}^{сүз} = -1366,9 \text{ кҶ/мол}$$

$$\Delta H_{тезоб(м)}^{сүз} = -873,8 \text{ кҶ/мол}$$

$$\Delta H_{эфир(м)}^{сүз} = -2254,2 \text{ кҶ/мол}$$

$$\Delta H_{об}^{сүз} = 0$$

$$\Delta H_{таомул} = \Delta H_{спирт(м)}^{сүз} + \Delta H_{тезоб(м)}^{сүз} - (\Delta H_{эфир(м)}^{сүз} + \Delta H_{об}^{сүз}) = -1366,9 - 873,8 + 2254,2 = 13,5 \text{ кҶ аст.}$$

§ II.6 ГАРМИҶУНҶОИШ

Вобастагии гармиғунҷоиш бо ҳарорат

Нисбати миқдори гармии ба система додашуда ба ҳарорати дар натиҷаи он афзударо гармиғунҷоиши система меноманд.

Гармиғунҷоиши як грамм модда **гармиғунҷоиши хос** ва як моли модда гармиғунҷоиши молӣ номида шудааст.

Гармиғунҷоиши ҳақиқӣ ва миёнаро фарқ мекунанд.

Гармиғунҷоиши ҳақиқӣ ин нисбати миқдори ниҳоят ками гармӣ ба тағйирёбии ҳарорат мебошад.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (\text{II.26})$$

Агар ҷазб ё хоричи гармо дар ҳаҷми доимӣ ба амал ояд, гармиғунҷоиш изохорӣ ва агар дар фишори собит амал гирад-гармиғунҷоиши изобарӣ хонда мешавад.

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \quad \text{ва} \quad C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (\text{II.27})$$

Дар ин чо: C_v -гармигунҷоишӣ изохорӣ ва C_p -гармигунҷоиши изобарӣ мебошад.

Миқдори гармии ба як мол додашавандаро, ки ҳарорати онро аз T_1 то T_2 тағйир медиҳад, гармигунҷоиши миёнаи молярӣ гуянд.

Гармигунҷоиши миёна бо формулаи

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (\text{II.28})$$

ифода мегардад.

Барои моддаҳои моеъ ва ҷомид $C_p = C_v$ аст, аммо барои газҳо C_p ба C_v баробар намебошад ва барои газҳои идеалӣ ин фарқият ба қори васеъшавии изобарии як мол газ, ки ҳангоми баланд бардоштани ҳарорат ба як дараҷа иҷро мешавад, баробар аст

$$C_p - C_v = R, \quad \text{ки} \quad (\text{II.29})$$

R - собитаи универсалии газ мебошад.

Аз баски $\Delta Q_v = \Delta U$ ва $\Delta Q_p = \Delta H$ мебошад, мо ифодаҳои (II.26) - ро ба намуди зайл менависем:

$$dU = C_v \cdot dT, \quad dH = C_p \cdot dT \quad (\text{II.30})$$

Интегрони муодилаҳои (II.30) танҳо дар ҳудуди ками ҳарорат ё дар сурати маълум будани вобастагии C_p ё C_v аз ҳарорат имкониятпазир аст.

Гармигунҷоиш функсияи мутлақӣ ҳарорат мебошад ва маълуман дар таҷриба онро аз вобастагиҳои эмпирикӣ ба ҳарорат меёбанд.

$$C_p = a + bt + ct^2 \quad (\text{II.31}).$$

Дар ин чо: a, b, c , - собитҳои эмпирикӣ буда, ба ҳар як моддаи мушаххас қимати мувофиқ доранд. Зарифҳои қатори дараҷавӣ ва ҳудуди ҳарорати истифодаи онҳо барои моддаҳои гуногун мушаххас буда, дар маълумотномаҳо ҳам оварда шудаанд.

§II.7. ВОБАСТАГИИ ЭФФЕКТИ ГАРМИИ ТАОМУЛҶО БА ҲАРОРАТ

Эффекти гармии таомул ба ҳарорати гузаштани он вобаста буда, ин вобастагӣ бо муодилаҳои Кирхгофф ифода мегардад.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V &= \frac{\partial}{\partial T}(\Delta U)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V = C_{V_2} - C_{V_1} = \Delta C_V \\ \left(\frac{\partial Q_P}{\partial T}\right)_P &= \frac{\partial}{\partial T}(\Delta H)_P = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_P \end{aligned} \quad (\text{II. 32})$$

Дар ҳисобкунии эффектҳои гармии таомулҳо шакли интегралӣ ин муодилаҳоро истифода мекунанд.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{ва} \quad \Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (\text{II. 33})$$

Барои ҳисоб кардани таъсири гармӣ дар ҳудуди зиёди ҳароратҳо бо эффекти гармии таомулҳо вобастагии ҳароратии гармигунҷоширо ба назар мегиранд.

Азбаски вобастагии эмпирикии гармигунҷоши моддаҳои дар таомул иштироккунанда ба таври зайл ифода мегардад:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (\text{II. 34})$$

зимни интегриронии муодилаи

$$\Delta H = \Delta C_p \cdot dT \quad (\text{II. 35})$$

дар ҳудуди аз T_1 то T_2 чунин ифода ҳосил мешавад:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT \quad (\text{II. 36})$$

§ II.8. ҚОНУНИ ДУҶОМИ ТЕРМОДИНАМИКА

Чӣ тавре, ки аз қонуни якуми термодинамика бармеояд, ягон дастгоҳе сохтан ғайриимкон аст, ки он худ аз худ энергия тавлид

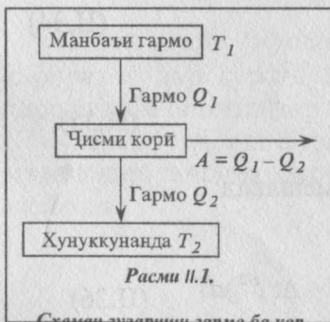
кунад ва энергияи системаи мунзавӣ (изолятсияшуда) доимист. Лекин қонуни якум дар бораи самти қоришавии равандҳо маълумот намедихад. Дар табиат чунин равандҳои мавҷуданд, ки ба қонуни якуми термодинамика зид нестанд, вале ба амал намеоянд. Масалан, мувофиқи қонуни якуми термодинамика гуфта наметавонем, ки гармо аз ҷисми гарм ба сард мегузарад, ё баръакс. Аммо ҳамаи равандҳои дар табиат ба амал оянда самти муайян доранд. Масалан, филизи рӯҳи ба тезоби HCl ғўтонидашуда дар он ҳал мешавад ва гази ҳидрогенро ҷудо мекунад. Агар як нӯги сими филизиро гарм кунем, ҳарорати тамоми он баланд мешавад. Ҳамаи ин равандҳо худ аз худ ба амал меоянд. Ин равандҳои беист то расидан ба ҳолати мувозинатии система сурат мегиранд. Равандҳои баръакси он бе асари нерӯи беруна ба амал намеоянд. Самти раванди термодинамикиро қонуни дуҷуми термодинамика муайян мекунад.

Қонуни дуҷуми термодинамика аксиомае мебошад, ки дуруст будани онро таҷрибаи бисёрасраи техникӣ ва илмии мардумӣ исбот мекунад.

Якчанд истилоҳоти қонуни дуҷуми термодинамика мавҷуд аст. Маълумтарини онҳоро дида мебароем:

“Гармо худ ба худ аз ҷисми сард ба ҷисми гарм намегузарад” (Клаузиус).

“Раванде ғайриимкон аст, ки ягона натиҷаи он табдили гармо ба кор бошад” (Томсон).



“Чунин мошине сохтан ғайриимкон аст, ки (ҳаракатдиҳандаи абадии ҷинси дуҷум) танҳо аз ҳисоби хунукшавии манбаи гармо кор иҷро намояд” (Освалд).

Ду истилоҳоти охириро дида мебароем:

Муҳарриқи абадии ҷинси дуҷум чунин ҳаракатдиҳандаи гармиест, ки як равандро якчанд маротиба такроран иҷро намуда, ҳама гармои аз манбаи он гирифтаро пурра ба кор табдил медиҳад. Лекин чунин мошинро сохтан мумкин нест, чунки ҳар гуна мошини гармидиҳанда ба ғайр аз манбаи гармо бояд боз хунуккунанда низ дошта бошад. Бинобар ин, як қисми гармо аз манбаи гармо (дег) кор иҷро намуда, қисми дигари он

ба хунуккунанда (конденсатор), ки ҳарораташ аз ҳарорати дег сардтар аст, мегузарад (Расми II.1).

Кори дар ин маврид ба анҷом расида мувофиқи ақидаи Карно ба фарқи Q_1 ва Q_2 баробар аст.

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (\text{II.37})$$

Q_1 - Миқдори гармои аз ҷисми гарми ҳарораташ T_1 ба ҷисми корӣ интиқолшуда;

Q_2 - Қимати гармои ба яхдони (хунуккунандаи) ҳарораташ T_2 мунташиршуда мебошад.

Аниқ аст, ки $T_1 > T_2$ мебошад. Нисбати кори иҷрошуда ба гармии ба ҷисми корӣ интиқолшуда

$$A/Q = \eta \quad (\text{II.38})$$

зариби кори муфид (фоиданок) номида шуда, он ба таври зайл ифода намуда мешавад:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{II.39})$$

Ғайриимкон будани раванде, ки ягона натиҷаи он ба кор табдилёбии гармо бошад, аз ҳуди табиати гармо бармеояд. Хориҷшавии гармо ба табдилёбии энергия ба шакли камфоида меорад. Бинобар ин, гузаштани гармо ба кор бе мамнуият (мавҷудияти гармидиҳанда ва хунуккунанда) ғайриимкон аст. Қайд кардан ҷоиз аст, ки кор пурра ба гармо гузашта метавонад.

§ II.9. МАФҲУМИ ЭНТРОПИЯ

Энтропияи равандҳои баргарданда ва барнагарданда

Истилоҳоти қонуни дуҷуми термодинамика, ки дар боло зикр намудем, имконияти пешгӯӣ намудани самти раванди дилхоҳро намендиҳад. Шаклҳои гуногуни энергия ба гармо табдил меёбад, вале гармо пурра ба кор ё энергия мубаддал шуда наметавонад. Як қисмати он дар шакли гармӣ ба муҳит паҳн мешавад. Ин гармои сарфшуда ба энергияи муқайяд иртибот дошта, раванди барнагарданда мебошад.

Бо пешниҳоди Клаузиус (соли 1865) андозаи барнагардандагии ин раванд функсияи нав – энтропия қабул гардид.

Энтропия функсияи ҳолат буда, ба роҳи гузаштани раванд иртибот надошта, танҳо ба шароити ибтидоӣ ва ниҳоӣ вобаста мебошад. Чен намудани қимати мутлақӣ энтропия ғайриимкон буда, амалан танҳо тағйирёбии энтропияро дар равандҳои муҳталиф муайян кардан мумкин аст. Энтропия андозаи бетартибии система буда, ба гарми таносуби мустақим ва ба ҳарорат таносуби баръакс дорад.

Ба тағйироти баргарданда, ки дар он система бо муҳит доду гирифтӣ энергия доранд (дар ҳарорати T) тағйирёбии энтропия чунин аст:

$$dS = \frac{\delta Q_6}{T}. \quad (\text{II. 40})$$

Дар ин ифода: dS – дифференсиали пурраи энтропия; δQ_6 – миқдори беҳад ками гармои фурубурда ё хоричкардаи система; T – ҳарорати мутлақ аст.

Агар система дар раванди баргарданда аз ҳолати 1 ба 2 гузарад, тағйирёбии энтропияро чунин навиштан мумкин аст:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_6}{T} \quad (\text{II. 41})$$

Дар доимигии ҳарорат ва раванди баргарданда

$$\Delta S = \frac{Q_6}{T} \quad \text{аст.} \quad (\text{II. 42})$$

Энтропия функсияи ҳолат буда, бо қиматҳои параметрҳои ҳолати P, V, T муайян карда мешавад. Ченаки энтропия *кал/дараҷа·мол* ва *Ҷ/дараҷа·мол* мебошад.

Агар раванди термодинамикӣ барнагарданда бошад, кори иҷро кардаи система аз кори дар раванди баргарданда иҷрошуда камтар аст. Бинобар ин, тағйирёбии энтропия ба намуди зерин мешавад:

$$\Delta S > \frac{\delta Q_{\delta-n}}{T} \quad (\text{II. 43})$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\delta-n}}{T} \quad (\text{II. 44})$$

$$\Delta S > \frac{Q_{\delta-n}}{T} \quad (\text{II. 45})$$

Дар равандҳои баргарданда тағйирёбии энтропия самти табдили гарморо нишон медиҳад. Агар $\delta Q > 0$ бошад, пас $dS > 0$ аст. Агар аз система гармо хориҷ шавад ($\delta Q < 0$), $dS < 0$ аст.

Дар ҳолати умумӣ

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{II. 46})$$

Ҳамин тавр, дар системаҳои мунзавӣ зимни равандҳои баргарданда энтропия тағйир намеёбад, дар равандҳои барнагарданда энтропия меафзояд. Равандҳои воқеӣ (реалӣ) ҳамеша танҳо ба самти афзоиши энтропияи система қарор мегиранд. Аз ин ба хулосае мерасем, ки энтропия андозаи бетартибии ҳолати система мебошад.

Энтропия бо зиёдшавии ҳарорат афзуда, бо паст шудани ҳарорат коҳиш меёбад.

Аз ин рӯ соли 1912 Планк фарзияро пешниҳод кард, ки мувофиқи он энтропияи моддаҳои кристаллии муфтард (ба таври идеалибуд) дар ҳарорати сифри мутлақ баробари сифр аст. Яъне:

$$S_0 = 0 \quad (\text{II. 47})$$

Фарзияи Планкро дар термодинамика қонуни сеюми термодинамика ҳам меғӯянд.

Аҳамияти ин қонун дар он аст, ки имкон медиҳад барои ҳарорати муайян ба таври интегралӣ қимати мутлақи энтропия ҳисоб карда шавад.

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} dT \quad (\text{II.48}).$$

§ II.10. ҚИМАТҲОИ СТАНДАРТИИ ЭНТРОПИЯ Тағйирёбии энтропия дар равандҳои муҳталиф

Қиматҳои стандартӣ энтропия ΔS_{298}^0 бо воҳиди энтропӣ (в.э.) чен карда шуда, дар $p = 1 \text{ атм}$, $t = 25^\circ\text{C}$ ва $C = 1$ мол муайян карда мешаванд.

Энтропияи таомулҳои кимиёӣ ба фарқи суммаи энтропияи маҳсули таомул ва моддаҳои аввала баробар аст.

$$\Delta S_{\text{таомул}} = \sum \Delta S_{298}^0 (\text{м. т.}) - \sum \Delta S_{298}^0 (\text{м. ав.}) \quad (\text{II.49}).$$

Тағйирёбии энтропияи ғудозиш, бухоршавӣ, сублиматсия дар ҳарорати доимӣ бо муодилаи

$$\Delta S = Q/T \quad (\text{II.50}).$$

ҳисоб карда мешавад.

Тағйирёбии энтропияи раванди изобарӣ бо муодилаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{II.51}).$$

Дар ин ҷо: C_p – гармигунҷоиши модда мебошад.

Дар ҳарорати доимӣ ва тағйирёбии ҳаҷм ё фишор тағйироти энтропияро ба таври зайл ҳисоб мекунам:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} = R \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{II.52}).$$

§ II.11. ТАВЗЕҲИ ЭҲСОЯВИИ ЭНТРОПИЯ

Термодинамика системаҳоеро меомӯзад, ки аз теъдоди зиёди зарраҳо (молекулаҳо, атомҳо) иборатанд. Ҳолати чунин системаро бо ду роҳ муайян кардан мумкин аст.

1. Аз рӯи қимати параметрҳои бевосита ченшаванда, ки ҳолати системаро ифода мекунанд, масалан, фишор, ҳарорат, таркиби кимиёӣ.
2. Аз рӯи тавсифи ҳар як зарраи системаро ташкилдиҳанда (микроҳолатҳои система). Чунончи координатаи зарра, импулси он ва ҳоказо. Дар мавриди умумӣ макроҳолати система бо теъдоди хеле зиёда микроҳолатҳои система муайян карда мешавад.

Теъдоди микроҳолатҳои, ки тавассути онҳо макроҳолати мазкур ба амал меояд, эҳтимолияти **термодинамикӣ** W номида шудааст. Эҳтимолияти термодинамикӣ бузургии хеле калон мебошад.

Равандҳои бӯҳор шудани моеъ, омехта шудани газҳо, васеъшавии газҳо бо афзоиши бетартибии молекулаҳо ба амал меояд. Азбаски энтропия дараҷаи бетартибии молекулаҳо мебошад, ин равандҳо бо зиёд шудани энтропия сурат мегиранд ва баракс дар ҳамаи равандҳои бо зиёдшавии тартибот ба амалоянда (ҷомидшавӣ, табаллур аз маҳлӯлҳо, фишурдашавӣ, тароқум) қимати энтропия коҳиш меёбад.

Дар байни энтропия ва эҳтимолияти термодинамикӣ робитаи функционалӣ мавҷуд аст, ки он бо муодилаи Болтсман ифода мегардад:

$$S = R \ln W \quad (\text{II.53}).$$

Дар ин муодила R - собити Болтсман буда, қимати он масофӣ ба $1.38 \cdot 10^{-16}$ Эрг/дараҷа аст.

Муодилаи (II.53) асоси термодинамикаи эҳсоявӣ мебошад.

Термодинамикаи эҳсоявӣ дар асосӣ маълумотҳо оид ба сохти дохилӣ, ки ҳаракати гуногуни зарраҳоеро тавсиф мекунад, имкони ҳисобкунии энтропияи моддаҳоеро медиҳад.

Барои мисол системаи аз ду гази дар шароити як хела (ҳарорат, фишор) бударо, ки аз ҳамдигар ҷудо карда шудаанд, дида мебароем.

Эҳтимолияти ҳолати ин система W_1 ва энтропия S_1 аст, аз ин лиҳоз

$$S_1 = R \ln W_1$$

мебошад.

Агар монетаи байни онҳоро гирем, дар натиҷаи диффузия молекулаҳои ҳар газ мунтазам дар тамоми ҳаҷм бе тағйироти ҳолати энергетикӣ система паҳн мешавад. Эҳтимолияти ҳолати дуҷуми система W_2 ва энтропияи он $S_2 = R \ln W_2$ мешавад.

Диффузияи (пахншавии) газҳо дар тамоми ҳаҷм раванди ихтиёрӣ аст. Раванди баракси он (чудо кардани газҳои алоҳида) бе сарфи энергия аз берун ғайриимкон аст. Бинобарин ин $W_2 > W_1$ ва $S_2 > S_1$ мебошад., яъне дар равандҳои ихтиёрӣ энтропия меафзояд. Система дар ҳолати 2 нисбат ба ҳолати 1 бетартибтар мебошад.

Андозаи ин бетартибӣ энтропия, аниқтараш тағйирёбии энтропия аст. Ҳар қадаре ки энтропияи система зиёд бошад, эҳтимолияти дар ин ҳолат қарор доштани система зиёд аст.

§ II.12. ПОТЕНСИАЛҲОИ ИЗОБАРӢ-ИЗОТЕРМӢ ВА ИЗОХОРӢ-ИЗОТЕРМӢ

Барои муайян намудани самти равандҳои ғайримунтазам кори иҷро намудаи онро доништан лозим аст.

Аз қонуни якуми термодинамика ва муодилаи энтропия бармеояд, ки

$$\delta A = \delta Q - dU \leq TdS - dU \quad (\text{II. 54})$$

Аз ин ифода:

$$\delta A_{\text{муг}} = TdS - dU \quad (\text{II. 55})$$

$$\delta A_{\text{э-муг}} = < TdS - dU \quad (\text{II. 56})$$

Аз муқоисаи ин ду формула ба хулосае мероем, ки

$$\delta A_{\text{муг}} > \delta A_{\text{э-муг}}$$

яъне кори раванди мувозинатӣ аъзамист.

Барои кори максималӣ (аъзамӣ) дар доимигин ҳарорат аз муодилаи (II. 55) меёбем, ки

$$A_{max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \quad (\text{II. 57})$$

$$A_{max} = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (\text{II. 58})$$

Азбаски U функцияи ҳолат аст, пас ифодаи дохили қавс низ функцияи ҳолат мебошад.

Онро чун $F = U - TS$ ифода намуда, ҳисоб мекунем, ки

$$A_{max} = F_1 - F_2 = -\Delta F \quad (\text{II. 59})$$

Дар ин ҷо: F – функцияи ҳолат буда, **потенциали изохорӣ-изотермӣ**, ё худ **энергияи озод** номида шудааст.

Аз муодилаҳои (II. 54 ва II. 58) бармеояд, ки энергияи дохилӣ аз ду қисм иборат аст, энергияи озод - F ва пайвасти TS :

$$U = F - TS \quad (\text{II. 60})$$

Энергияи озод пурра ба қор табдил меёбад, энергияи пайваст бошад – ба гармо, чунки $T\Delta S = Q$ мебошад, яъне дар ин маврид энтропия **беқурбшавии энергия** аст.

Дар доими ҳаҷм $\delta A = P \cdot \Delta V = 0$ аст ва аз муодилаҳои (II. 54 ва II. 59) меёбем, ки

$$\Delta F \leq 0 \quad (\text{II. 61})$$

аст.

Аломати $<$ ба раванди барнагарданда ва $=$ ба раванди баргарданда мансуб аст.

Аз муодилаҳои (II.59), (II.61) бармеояд, ки энергияи озоди Гиббс дар равандҳои баргарданда тағйир намеёбад, дар равандҳои барнагарданда танҳо кам мешавад. Яъне, энергияи озод меёри самти гузаштани равандҳо дар системаҳои онқ мебошад. Ша-роити мувозинат дар чунин системаҳо қимати асгарии энергияи озод аст. Ҳамин тавр, энергияи озодро барои муайян кардани самти равандҳои дар системаи реалӣ зими доимӣ будани ҳаҷм ва ҳарорат ба амалоянда истифода намудан мумкин аст. Агар дар

раванди мазкур энергияи озод коҳиш ёбад, пас ин раванд ихтиёрӣ мебошад.

Барои равадҳое, ки дар ҳарорат ва фишори доимӣ мегузаранд, маҳаки самти гузаштани равандро муайянкунанда функсияи термодинамикии дигар-потенсиали изобарӣ-изотермӣ мебошад.

Потенсиали изобарӣ-изотермӣ бо дигар функсияҳои термодинамикӣ чунин қаробат дорад:

$$G=H-TS \quad (\text{II.62})$$

Муодилаи $H=U+pV$ - ро истифода намуда ҳосил мекунем, ки

$$G=U+pV-TS \quad (\text{II.63})$$

Зимни гузаштани система аз ҳолати 1 ба ҳолати 2 тағйирёбии потенциали изобарӣ-изотермиро ба таври зерин ҳисоб кардан мумкин аст.

$$\Delta G=G_2-G_1=(U_2-U_1)+(pV_2-pV_1)-(TS_2-TS_1) \quad (\text{II.64})$$

Аз баски, $p=\text{const}$ ва $T=\text{const}$ мебошад.

$$\Delta G=\Delta U+p\Delta V-T\Delta S \quad (\text{II.65}).$$

муодилаи (II.18).

$$dU=Q-A$$

аст, ки онро истифода намуда, муодилаи

$$\Delta G=Q-A+p\Delta V-T\Delta S \quad (\text{II.66})$$

– ро ҳосил мекунанд.

Барои раванди баргарданда дар доимиинги ҳарорат $T\Delta S=Q$ ва $A=A_{\text{max}}$ аст, пас кори раванди баргарданда аъзамӣ мебошад. Дар ин маврид муодилаи (II.66) – ро дар намуди зерин навиштан мумкин аст:

$$-\Delta G=A_{\text{max}}-p\Delta V \quad (\text{II.67})$$

Ҳамин тавр, дар ҳарорат ва фишори доимӣ коҳиши потенциали изобарӣ- изотермӣ ба кори аъзамӣ бидуни кори васеъшавӣ $-p\Delta V$ баробар аст.

Барои равандҳои барнагарданда зимни $T = \text{const}$ аз муодилаи (II.67) бармеояд, ки $T\Delta S > Q_{\text{барн}}$ ва фарқи $Q_{\text{барн}} - T\Delta S$ манфист. Дар ин маврид муодилаи (II.67) чунин мешавад:

$$-\Delta G > A_{\text{max}} - p\Delta V \quad (\text{II.68})$$

Ҳамин тавр, барои раванди барнагарданда дар доимӣ будани фишор ва ҳарорат коҳиши (камшавии) потенциали изобарӣ – изотермӣ нисбат ба кори аъзамӣ, ки бидуни кори васеъшавии система иҷро мешавад, бештар аст.

Зимни набудани дигар қорҳо ба ғайр аз кори васеъшавӣ, яъне зимни $A_{\text{max}} = 0$ будан, ҳосил мекунем, ки

$$\Delta G_{p,T} \leq 0 \quad (\text{II.69})$$

аст.

Дар ин ҷо: аломати (=) ба раванди мувозинатии баргарданда ва аломати (<) ба раванди барнагарданда мутаалиқ мебошад.

Дар ҳолати мувозинатӣ зимни $P = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ потенциали изобарӣ- изотермӣ қимати асгарӣ дорад.

$$\Delta G = 0 \quad (\text{II.70})$$

Шарти асосии имконпазир будани раванди ихтиёрӣ дар система коҳиши потенциали изобарӣ – изотермӣ, яъне $\Delta G < 0$ мебошад.

Дар ҷадвали II.1, меъёрҳои баргарданда ва барнагарданда будани равандҳо дар шароитҳои муайян оварда шудаанд.

Ҷадвали II.1

Меъёрҳои баргардандагӣ ва барнагардангии равандҳои, ки дар онҳо танҳо кори васеъшавӣ иҷро мешавад

№	Шартҳои ҷоришавии раванд	Раванди баргардандаи мувозинатӣ	Раванди барнагарданда
1	U ва $S = \text{const}$	$\Delta U = 0$	$\Delta U < 0$
2	V ва $U = \text{const}$	$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$
3	T ва $V = \text{const}$	$\Delta F = 0$	$\Delta F < 0$
4	T ва $P = \text{const}$	$\Delta G = 0$	$\Delta G < 0$

§11. РАВАНДҲОИ КИМИЁИ ДАР СИСТЕМАҲОИ БИСЁРКОМПОНЕНТА. ПОТЕНСИАЛИ КИМИЁИ

Ҳама мусохибаҳои ҷавоб оиди потенциали изобарӣ – изотермӣ ба системаи пушида дахл дошт, ки дар он массаи моддаҳо доимӣ нигоҳ дошта мешавад. Зимни омӯзиши маҳлулҳо ва системаҳои ҳетерогенӣ, ки аз ду ё зиёда моддаҳо иборатанд, системаҳои кушодаро (бозро) татқиқ бояд кард, чунки дар онҳо таркиб ва масса дар натиҷаи таомули кимиёӣ, бухоршавӣ, табаллур тағйир меёбанд.

Дар маҳлулҳо тағйирёбии таркиб ба шароити мувҷудияти ҳар як компонент ва аз ин лиҳоз ба ҳосияти термодинамикӣ онҳо таъсир мерасонад. Бинобар ин, потенциали изобарӣ – изотермӣ маҳлул на танҳо функсияи ҳарорат ва фишор, балки функсияи миқдори моли компонентҳо- $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ низ мебошад.

Яъне: $G=f(T,P,n_1,n_2,n_3,\dots, n_i)$ аст.

Азбаски потенциали изобарӣ-изотермӣ ҳосияти экстенсивии термодинамикӣ маҳлул аст, дифференсиали пурраи он бо муодилаи зерин ифода мегардад:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) p, N \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) T, N \cdot dP + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots + \bar{G}_i dn_i \quad (\text{II.71})$$

Дар ин муодила ифодаи $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,\Sigma n_i}$ ба як моли компонентҳо i муталлиқ буда, **потенциали изобарии парсиалии (қисмӣ) молии** ин компонент мебошад.

Азбаски G маънои энергияи системаро дар шароити P ва $T = \text{const}$ дорад, пас ҳосилаи хусусии $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,\Sigma n_i}$ параметри интенсивии ифодаи $\bar{G}_i dn_i$ буда, **потенциали кимиёии компоненти i , (μ_i) ном дорад.**

Ҳамин тавр, $\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,\Sigma n_i} \quad (\text{II.72})$

потенсиали кимиёии модда дар омехта ба қимати потенциали изобарии қисми молии он масовӣ аст.

Ададан потенциали кимиёӣ ба зиёдшавии потенциали изобарии маҳлул зимни ба чунин миқдори он илова намудани як молии компонент, ки дар натиҷаи он таркиби маҳлул амалан бе тағйир мемонад, баробар аст.

Потенсиали кимиёӣ μ_i - ро ҳамчун ҳосилаи U , H , F аз адади компонентҳои система ифода намудан мумкин аст.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,\Sigma n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,\Sigma n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,\Sigma n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,\Sigma n_i} \quad (\text{II.73})$$

Фарқи байни потенциалаи кимиёӣ μ ва потенциали изобарӣ - изотермиро бояд ба хубӣ дарк намуд.

Функсияи G бузургии экстенсивӣ буда, тавсифи моддаи ҳолис аст, функсияи μ - бузургии интензивӣ буда, тавсифи моддаи дар таркиби маҳлул қарордошта мебошад, ки ба он компонентҳои дигари маҳлул асар мекунад.

Потенсиали кимиёӣ аз ғализати маҳлул вобаста буда, он дар мавриди умумӣ бо муодилаи Гиббс - Дюгем ифода мегардад.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_k d\mu_k = 0 \quad (\text{II.74})$$

Ин муодила дар омӯзиши термодинамикии мувозинати моеъ-буғ истифода мешавад.

§II.14 ТЕРМОДИНАМИКАИ ТАОМУЛҲОИ КИМИЁӢ ВА МУВОЗИНАТИ КИМИЁӢ

Муодилаи Гиббс - Гелмголтс

Барои муайян кардани имконпазирии гузаштани таомул дар ин ё он самт пеш аз ҳама меъёри миқдории қобилияти бо таомул дохилшавии моддаҳои мухталифро муқаррар кардан лозим аст.

Ба сифати чунин меъёр Д.Гиббс (соли 1878) ва Г.Гелмголтс (соли 1884) кори аъзामी таомули баргардандаро пешниҳод намуданд. Азбаски аксари таомулҳои кимиёӣ дар собит будани фишор ва ҳарорат мегузаранд, кори максимали (аъзामी) - и таомули кимиёӣ ба тағйирёбии потенциали изобарӣ-изотермӣ G баробар аст.

$$A_{max} = -\Delta G \quad (\text{II.75})$$

Бинобар ин, бузургии ΔG , ки андозаи қобилияти ба таомул дохилшавӣ реагентҳо мебошад, қаробати кимиёӣ номида шудааст. Андозаи худ ба худ сурат гирифтани таомул коҳиши потенциали изобарӣ-изотермӣ мебошад, яъне $\Delta G < 0$.

Таомули кимиёӣ ихтиёран то барқарор шудани мувозинати кимиёӣ мегузарад, ки шарти он $\Delta G = 0$ аст. Ҳар қадаре ΔG кам бошад, ҳамон қадар система аз ҳолати мувозинатӣ дур аст.

Мувофиқи муодилаи (II.66a) $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ аст, ин ифодаи энтропияро ба функцияи $G = H - TS$, гузошта, ҳосил мекунем:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (\text{II.76})$$

Барои тағйирёбии потенциали изобарӣ-изотермӣ зимни гузаштани система аз ҳолати 1 ба 2 чунин ифодаро менависем:

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T\left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_p \quad \text{ё худ}$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (\text{II.77})$$

Ба равандҳои дар доимигии ҳаҷм ва ҳарорат гузаранда тағйирёбии потенциали изохорӣ-изотермӣ бо муодилаи зерин ифода мегардад:

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (\text{II.78})$$

Муодилаҳои (II.77) ва (II.78), ки тағйирёбии потенциалҳои термодинамикиро бо гармии раванд ба ҳам мепайванданд, муодилаи Гиббс - Гелмголтс номида шудаанд. Ба муодилаи (II.77) $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ -ро ба ΔS иваз намуда ҳосил мекунем, ки

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (\text{II.79})$$

Муодилаи (II.79) бештар барои ҳисоб кардани тағйирёбии энергияҳои Гиббс ва Гелмголтс хангоми гузариши таомулҳои кимиёӣ истифода бурда мешавад.

Дар системаҳое, ки дар онҳо таомулҳои кимиёӣ мегузаранд, ҳолати муайяни мувозинат барқарор мешавад ва ин ҳолат метавонад аз ду ҷониб аз тарафи моддаҳои аввал ва ҳам аз тарафи маҳсулот барқарор гардад. Гулдберг ва Вааге (соли 1864) барқарор шудани ҳолати тавозунро дар равандҳои кимиёӣ «Қонуни амали массаҳо» номиданд. Зимни мувозинати кимиёӣ суръати таомули мустақим ва баракс масовӣ мебошад. Ба ғайр аз ин дар ҳолати мувозинати кимиёии ҳақиқӣ зимни раванди изобарӣ-изотермӣ $dG=0$ ва $\sum \mu_i dn_i=0$ аст, ки он шартҳои термодинамикии асосии мувозинати кимиёвӣ мебошад.

Мувозинат дар таомулҳои баргардандаи кимиёӣ бо қонуни амали массаҳо тавсифонида мешавад, ки мувофиқи он нисбати ҳосили зарби ғализатҳои мувозинатии маҳсули таомул ба ҳосили зарби ғализати моддаҳои аввалӣ, ки бо дараҷаи ба зарибҳои стехиометрӣ баробар гирифта шудаанд, бузургии доимист.

Тағйирёбии потенциали изобарӣ-изотермии таомули кимиёӣ бо чунин формула ҳисоб карда мешавад:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{max}} - \sum \Delta G_{\text{ab}} \quad (\text{II. 80})$$

Дар мавриди иштироки моддаҳои газӣ дар таомул энергияи озоди як мол газ дар ҳарорат ва фишори доимӣ баробар аст ба

$$G = G^0 + RT \ln p \quad (\text{II. 81})$$

Дар ин ҷо: G^0 – потенциали изобарӣ-изотермӣ дар шароити стандартӣ мебошад.

Барои таомули

$$aA_{(z)} + bB_{(z)} = mM_{(z)} + nN_{(z)}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \left[(mG_M^0 + nG_N^0) - (aG_A^0 + bG_B^0) \right] +$$

$$+ RT(m \ln p_M + n \ln p_N) - (a \ln p_A + b \ln p_B)$$

Қимати $\left[(mG_M^0 + nG_N^0) - (aG_A^0 + bG_B^0) \right]$ -ро ба ΔG^0 баробар гуфта, ҳосил мекунем, ки

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{II. 82})$$

Муодилаи (II.82) муодилаи изотермаи таомули кимиёӣ номида мешавад.

Дар ҳолати мувозинатӣ $\Delta G = 0$ буда,

$$\ln \frac{P_{M(M)}^m \cdot P_{N(M)}^n}{P_{A(M)}^a \cdot P_{B(M)}^b} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = K_M \quad (\text{II. 83})$$

аст. Аз муодилаи (II. 83) бармеоҷд, ки

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_M \quad (\text{II. 84})$$

аст.

Муодилаи (II. 84)-ро ба муодилаи (II. 82) гузошта, чунин шакли муодилаи изотермаи таомули кимиёӣро ҳосил мекунем:

$$\Delta G = -RT \ln K_M + RT \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{II. 85})$$

Бузургии K_M дар ин муодила собитани мувозинат буда, барқарор шудани мувозинатро дар система тавсиф мекунад ва танҳо ба ҳарорат вобаста мебошад. Ин вобастагӣ бо муодилаи дифференсиалии Вант – Гофф ифода мегардад.

$$\frac{d \ln K_M}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (\text{II. 86})$$

Агар ΔH^0 ба ҳарорат вобаста набошад, пас ифодаи зер татбиқ мешавад:

$$\ln \frac{K_{M_2}}{K_{M_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{II. 87})$$

Муодилаи (II.86) ва (II.87) муодилаи изобараи таомули кимиёӣ мебошад.

Барои таомулҳои дар собитии ҳаҷм ва ҳарорат ба амалоянда вобастагии энергияи озод ба ҳарорат тавассути **муодилаи изохораи таомул** ифода мегардад.

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (\text{II. 88})$$

§ II.15. ПРИНЦИПИ (ҚОИДАИ) МУВОЗИНАТИ МУҲАРРИК

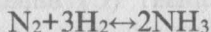
Дар термодинамика барои дар системаҳои ҳомогенӣ ва ҳетерогенӣ сифатан муайян кардани тағйирёбии мувозинат бо таъсири нерӯи беруна, принципи мувозинати муҳаррик истифода мешавад, ки чунин таъриф дорад:

Агар ба системаи дар ҳолати мувозинатибуда, ягон қувваи беруна тағйири ғализат, фишор, ҳарорат таъсир кунад, мувозинат ба самти камшавии ин қувва майл мекунад.

Ин принципро А. Ле-Шателёе (1884) пешниҳод карда соли 1888 К. Браун онро тавассути қонуни дуҷуми термодинамика исбот намуд. Ин қоида ҳамчун принципи Ле - Шателёе – Браун маълум аст.

Асоси ин принципро дар мисолҳо дида мебароем.

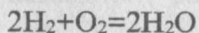
Дар таомулҳои кимиёӣ бо зиёдшавии ғализати яке аз компонентҳо дар омехтаи мувозинатӣ таомул ба тарафе мегузарад, ки ғализати ин компонента кам шавад. Масалан, мувозинати таомули зерин



бо зиёдшавии ғализати нитроген ё ҳидроген ба тарафи рост, яъне ҳосилшавии аммиак майл мекунад. Ба омехтаи мувозинатӣ илова

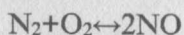
намудани аммиак мувозинатро ба тарафи таҷзияи молекулаҳои аммиак меоварад.

Дар таомули кимиёӣ, ки бо камшавии адади мол (мувофиқан ҳаҷм) мегузарад, зимни зиёд намудани фишор мувозинат ба самти рост майл мекунад.



Ҳангоми доимӣ будани ҳарорат бо зиёдшавии фишор ҳаҷм коҳиш меёбад.

Агар дар муодилаи таомули баргарданда, адади молҳо дар ҳар ду тараф баробар бошад, тағйирёбии фишор ба мувозинати кимиёӣ асар намекунад. Масалан:



Агар система дар ҳолати мувозинати термодинамикӣ қарор дошта бошад, мувозинати кимиёӣ зимни зиёд кардани ҳарорат ба ҷониби таомули эндотермӣ ва зимни танзили (паст кардани) ҳарорат ба ҷониби таомули экзотермӣ мелағжад.

Мафҳумҳои асосӣ

1. **Термодинамика** - фаннест, ки он қонунҳои аз як шакл ба шакли дигар гузаштани энергияро дар равандҳои мухталиф меомӯзад.
2. **Система** – ҷисм ё гурӯҳи ҷисмҳоест, ки аз теъдоди зиёди молекулаҳо иборат буда, аз муҳити атроф ҷудо карда шудаанд.
3. **Фаза**- як қисмати система мебошад, ки аз дигар қисмҳои он бо сарҳади қобили дид ё ҳаёли ҷудо карда шудааст. Хосиятҳои физикӣ, кимиёӣ ва термодинамикӣ дар ҳама нуктаҳои фаза яқсон мебошанд.
4. **Параметрҳои термодинамикӣ**- маҷмӯи хосиятҳои кимиёӣ ва физикии системаро ҳолати система гӯянд. Ҳарорат (T), ҳаҷм (V), фишор (P), ғализат (C) параметрҳои термодинамикии ҳолат мебошанд.
5. **Раванди термодинамикӣ** - маҷмӯи ҳолатҳои пай дар пайе мебошад, ки система зимни асари ҳамдигарӣ бо муҳити беруна аз онҳо мегузарад.

6. **Гармо** - ин ҳаракати бетартибонаи молекулаҳо зимни баҳам расиши ду ҷисми ҳарораташон гуногун мебошад.
7. **Қор** – интиқоли энергияи ҳаракати ба самти муайян раванашуда аз як система ба системаи дигар мебошад.
8. **Энергияи дохилӣ** - ин маҷмӯи энергияи ҳаракати пешравӣ, ҷархишӣ, лаппишӣ, инчунин энергияи қувваҳои кашӣш ва таладиҳии байни молекулаҳо, атомҳо ва электронҳо мебошад.
9. **Энталпия** - ин маҷмӯи энергияи дохилии система ва ҳосили зарби фишор ва ҳаҷм мебошад ($H=U+PV$).
10. **Термокимӣ** - як ҷузъи термодинамикаи кимиёӣ буда, ба омӯзиши гармии таомулҳои кимиёӣ бахшида шудааст.
11. **Гармои ташкилшавӣ** – ин гармои ташкилшавии як мол модда аз моддаҳои содда дар шароити стандартӣ мебошад.
12. **Гармои сӯзиш** – ин гармои сӯхтани як мол модда то $CO_{2(g)}$ ва $H_2O_{(m)}$ ва оксидшавии дигар элементҳои дар модда буда то оксиди олии онҳо мебошад.
13. **Гармигунҷоиш** - нисбати миқдори гармии ба система додашуда ба ҳарорати дар натиҷаи он афзударо гармигунҷоиши система меноманд.
14. **Энтропия** – функсияи термодинамикии ҳолати система буда, андозаи барнагардандагии равандро ифода мекунад.
15. **Потенсиали изобарӣ-изотермӣ**-функсияҳои термодинамикии система дар равандҳои, ки дар доимигии фишор ва ҳарорат мегузаранд $-\Delta G$.

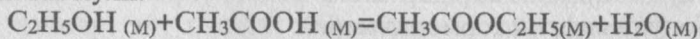
Саволҳои санҷишӣ

1. Системаи термодинамикӣ чист?
2. Ҳолати система. Параметрҳои термодинамикӣ. Хосиятҳои интенсивӣ ва экстенсивӣ.
3. Чӣ гуна равандҳои термодинамикӣ мавҷуд аст?
4. Энергияи дохилӣ ва энталпия.
5. Фарқи гармо аз қор дар чист?
6. Қонуни сифрии термодинамика.
7. Ифодаи қонуни якуми термодинамика барои равандҳои изотермӣ, изохорӣ ва изобарӣ.
8. Термокимӣ. Қонуни Гесс ва ҳулосаҳо аз он.
9. Гармигунҷоиш. Вобастагии гармигунҷоиш ба ҳарорат.

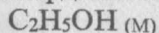
10. Вобастагии эффекти гармии равандҳои кимиё ба ҳарорат. Муодилаи Кирхгофф.
11. Қонуни дуҷуми термодинамика ва ифодаи математикии он.
12. Энтропия. Тағйирёбии энтропия дар равандҳои изотермии барнагарданда.
13. Тавсифи эҳсоавии энтропия ва қонуни дуҷуми термодинамика.
14. Қонуни сеҷуми термодинамика.
15. Тағйирёбии энтропия дар равандҳои гуногун.
16. Потенциали изобарӣ – изотермӣ ва изохорӣ- изотермӣ.
17. Робитаи потенциалҳои изобарӣ ва изохорӣ бо қори аъзамӣ.
18. Муодилаи Гиббс – Гелмголтс.
19. Мувозинати кимиё.
20. Қонуни амали массаҳо. Собитаи мувозинат.
21. Принсипи мувозинати муҳарриқи Ле-Шателйе.
22. Муодилаи изотермаи таомули кимиё.
23. Вобастагии собитаи мувозинат ба ҳарорат.

Саволҳои тести

1. 100г гази диоксиди карбон дар 0°C ва фишори $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ қарор дорад. Миқдори гармӣ Q зимни то $0,2\text{м}^3$ васеъ шудани ҳаҷми газ муайян карда шавад.
а) 8,10кҶ; б) 7,07 кҶ; в) 5,65 кҶ; г) 3,51 кҶ; д) 1,19кҶ.
2. 100г гази диоксиди карбон дар 0°C ва фишори $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ қарор дорад. Қори васеъшавии изобарии газро то ҳаҷми $0,2\text{м}^3$ муайян намоед.
а) 16,5кҶ; б) 15,0 кҶ; в) 19,5кҶ; г) 20,1 кҶ; д) 26,5 кҶ.
3. Қори фишурдашавии изотермии 1 мол гази идеалӣ дар 500°C аз $P_1=5,065 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ то $P_2=10,13 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ҳисоб карда шавад.
а) 1,114 кҶ; б) 2,151 кҶ; в) 1,151 кҶ; г) 1,215 кҶ; д) 1,117кҶ.
4. Бо истифода аз гармои сӯзиши стандартии моддаҳои эффеќти гармии таомули:



ҳисоб карда шавад. Гармои сӯзиши моддаҳои чунин мебошад:



$$\Delta H_{\text{сӯз}} = -1366,9 \text{ кҶ/мол};$$



$$\Delta H_{\text{сӯз}} = -873,8 \text{ кҶ/мол};$$



$$\Delta H_{\text{с} \bar{y} 3} = -2254,2 \text{ кЧ/мол};$$

а) 15,6 кЧ; б) 13,5 кЧ; в) 14,6 кЧ; г) 15,9 кЧ; д) 14,9 кЧ.

5. Тағйирёбии энтропия дар протсесси васеъшавии изотермии 2 мол метан аз $P_1=101,3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ то $P_2=1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ҳисоб карда шавад. (Газро идеалӣ мешуморанд).

а) 70,5 Ч/дараҷа; б) 76,4 Ч/ дараҷа; в) 57,3 Ч/ дараҷа;
г) 56,7 Ч/ дараҷа; д) 45,6 Ч/ дараҷа.

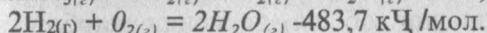
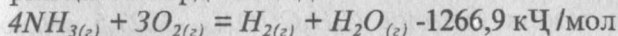
6. Тағйирёбии энтропия дар протсеси васеъшавии изотермии 4 мол оксиген аз фишори $P_1=202,6 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ то $P_2=2,026 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ҳисоб карда шавад. (Газро идеалӣ мешуморанд).

а) 150,6 Ч / дараҷа; б) 152,8 Ч / дараҷа; в) 210,6 Ч / дараҷа;
г) 156,9 Ч/ дараҷа; д) 192,5 Ч / дараҷа.

7. Константаи (собитаи) мувозинатии таомули $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ дар 1000К баробари $4,033 \cdot 10^{-16} \text{ Н/м}^2$ аст. Константаи (собитаи) мувозинатии ин таомул дар 2000К, зимни 561,3 кЧ/мол будани эффекти гармии таомул ҳисоб карда шавад.

а) $2,15 \cdot 10^{-4} \text{ кН/м}^2$; б) $1,91 \cdot 10^{-4} \text{ кН/м}^2$; в) $2,71 \cdot 10^{-4} \text{ кН/м}^2$;
г) $5,16 \cdot 10^{-4} \text{ кН/м}^2$; д) $3,19 \cdot 10^{-4} \text{ кН/м}^2$.

8. Гармои ташкилшавии гази аммиакро дар асоси натиҷаҳои зерин ҳисоб карда шавад:



а) -45,05 кЧ / мол; б) 10,51 к Ч / мол; в) -50,15к Ч / мол;
г) -41,06 к Ч / мол; д) -15,29кЧ/мол.

9. Гармои ҳалшавии $\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{C})}$ дар 18°C -11,30 кЧ/мол, гармои ҳидрататсияи ин намак зимни табдилёбии он ба $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{C})}$ -58,16 кЧ/мол мебошад. Гармои ҳалшавии $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{C})}$ муайян карда шавад.

а) 40,50 кЧ/мол; б) 46,86 кЧ / мол; в) 50,25 кЧ / мол;
г) 45,91 кЧ/мол; д) 52,68 кЧ / мол.

10. Кори фишурдашавии изотермии 1 мол гази идеалӣ аз $P_1=5,065 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ то $P_2= 10,13 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ дар 500°C ҳисоб карда шавад.

а) 1,114кЧ; б) 1,250 кЧ; в) 2,210 кЧ; г) 2,150 кЧ; д) 1,210 кЧ.

11. Константаи (собитаи) мувозинатии таомули $25\text{O}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 28\text{O}_3 + 188,5 \text{ кЧ}$ дар 900К $K_p=2,3 \cdot 10^{-7} (\text{Н / м}^2)^{-1}$ аст. Константаи (собитаи) мувозинатии ин таомул дар 1000К ҳисоб карда шавад.

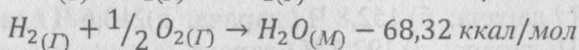
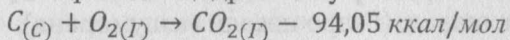
а) $1,915 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{Н}$; б) $1,848 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{Н}$; в) $2,156 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{Н}$;

г) $5,126 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{Н}$; д) $3,177 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{Н}$.

12. Константаи мувозинати таомули ҳосилшавии гидроген аз моно оксиди карбон ва об $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ дар 1000К $K_p = 1,37$ аст. Агар миқдори аввалаи оксиди карбон ва буғи об дар омехта мутаносибан $0,4$ ва $0,6$ мол бошад, миқдори мувозинати гидроген чӣ қадар мешавад?

а) $0,512$ мол; б) $0,246$ мол; в) $0,350$ мол; г) $0,416$ мол; д) $0,515$ мол.

13. Гармои ҳосилшавии антрасенро аз элементҳо дар фишори доимӣ ҳисоб кунед. Гармии сӯзиши антрасен $1700,4$ ккал ва гармои сӯзиши карбон ва гидроген мутаносибан баробар аст:



Чавобро бо кҶ/мол ҳисоб кунед.

а) 128 кҶ/мол ; б) 126 кҶ/мол ; в) 129 кҶ/мол ; г) 130 кҶ/мол ;
д) 125 кҶ/мол .

14. Гармои ҳосилшавии Fe_2O_3 $-821,3 \text{ кҶ/мол}$ ва гармии ҳосилшавии Al_2O_3 $-1675,0 \text{ кҶ/мол}$ аст. Эффементи гармии барқароршавии 1 мол Fe_2O_3 бо филизи алюминий ҳисоб карда шавад.

а) $858,5 \text{ кҶ/мол}$; б) $858,7 \text{ кҶ/мол}$; в) $856,3 \text{ кҶ/мол}$;

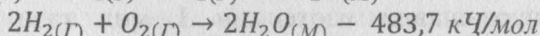
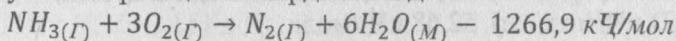
г) $857,2 \text{ кҶ/мол}$; д) $859,3 \text{ кҶ/мол}$.

15. Гармои сӯзиши тезоби бензойӣ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(с)}$ $-3227,5 \text{ кҶ/мол}$ мебошад. Гармии ҳосилшавии об ва диоксидаи карбон аз элементҳо дар ҳамин шароит мутаносибан ба $-285,8$ ва $-393,5 \text{ кҶ/мол}$ баробар аст. Гармои ҳосилшавии $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(с)}$ ҳисоб карда шавад.

а) $-887,3 \text{ кҶ/мол}$; б) $-887,7 \text{ кҶ/мол}$; в) $-384,3 \text{ кҶ/мол}$;

г) $-883,2 \text{ кҶ/мол}$; д) $-889,3 \text{ кҶ/мол}$.

16. Гармои ҳосилшавии аммиак дар ҳолати газӣ бо истифода аз маълумоти зерин ҳисоб карда шавад:



а) $-46,06 \text{ кҶ/мол}$; б) $-46,08 \text{ кҶ/мол}$; в) $-45,92 \text{ кҶ/мол}$;

г) $-46,05 \text{ кҶ/мол}$; д) $-45,80 \text{ кҶ/мол}$.

17. Гармои бухоршавии хоси об дар 100°C 2255 Ҷ/г мебошад. Гармиғунҷоиши оби моеъ ва буғ мутаносибан $4,184$ ва $1,864 \text{ Ҷ/град}$ мебошанд. Гармои бухоршавии обро дар 200°C ҳисоб кунед.

- а) $41,32 \text{ кЧ/мол}$; б) $41,56 \text{ кЧ/мол}$; в) $42,50 \text{ кЧ/мол}$;
 г) $43,00 \text{ кЧ/мол}$; д) $41,43 \text{ кЧ/мол}$.
18. Муайян карда шавад, ки зимни ба таври изотермӣ васеъ шудани 10 г криптон аз ҳаҷми $0,05 \text{ м}^3$ ва фишори $101,3 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ то ҳаҷми $0,2 \text{ м}^3$ ва фишори $0,2133 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ энтропия чӣ қадар тағйир меёбад?
 а) $0,384 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$; б) $0,388 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$;
 в) $0,386 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$; г) $0,379 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$;
 д) $0,385 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$.
19. Тағйирёбии энтропия зимни омехта намудани $0,001 \text{ м}^3$ ҳидроген ва $0,0005 \text{ м}^3$ метан ҳисоб карда шавад. Газҳо ва омехтаи онҳо дар 25°C ва фишори $0,912 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ қарор доранд.
 а) $100,50 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$; б) $100,34 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$;
 в) $100,30 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$; г) $100,90 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$;
 д) $100,32 \text{ Ч/мол} \cdot \text{дараҷа}$.
20. Тағйирёбии энтропия зимни васеъшавии изотермии 1 мол гази идеалӣ, ки ҳаҷмаш $0,02 \text{ м}^3$ аст, баробари $38,28 \text{ Ч/мол} \cdot \text{град}$ мебошад. Ҳаҷми ниҳоии газ муайян карда шавад.
 а) $2,5 \text{ м}^3$; б) $4,2 \text{ м}^3$; в) $2,00 \text{ м}^3$; г) $2,6 \text{ м}^3$; д) $1,8 \text{ м}^3$.
21. Тағйирёбии потенциали изобарӣ зимни фушурдашавии 1 мол бензол аз $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ то $5,065 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ дар 0°C ҳисоб карда шавад. Зичии бензол $0,879 \text{ г/см}^3$ аст.
 а) $36,95 \text{ Ч}$; б) $34,94 \text{ Ч}$; в) $35,90 \text{ Ч}$; г) $35,96 \text{ Ч}$; д) $35,86 \text{ Ч}$.
22. Қимати ΔF -и таомули кимиёии $\text{Zn} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{ZnCl}_{2(\text{ақ})}$ ҳисоб карда шавад. ҚМБ элементи электрокимиёӣ, ки дар он ин таомул мегузарад, дар 25°C баробари $2,123 \text{ В}$ аст.
 а) $-407,32 \text{ кЧ/мол}$; б) $-407,30 \text{ кЧ/мол}$; в) $-407,23 \text{ кЧ/мол}$;
 г) $-407,20 \text{ кЧ/мол}$; д) $-407,26 \text{ кЧ/мол}$.
23. Тағйирёбии потенциали изобарӣ зимни фушурдашавии 20 г оксиген дар 25°C аз $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ то $15,20 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ҳисоб карда шавад. Газро идеалӣ ҳисобед.
 а) $4187,6 \text{ Ч}$; б) $4186,5 \text{ Ч}$; в) $4186,6 \text{ Ч}$; г) $4187,1 \text{ Ч}$; д) $4187,3 \text{ Ч}$.
24. Собитаи мувозинатии таомули $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ дар 500 К $K_p = 2,961 \cdot 10^{-5} (\text{Н/м}^2)^{-1}$ ва фишори умумӣ баробари $8,104 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ аст. Дараҷаи тафқикро дар ин ҳарорат ҳисоб кунед.
 а) $0,30$; б) $0,20$; в) $0,25$; г) $0,23$; д) $0,31$.

25. Дар 443°C собитаи мувозинати K_p таомули $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ баробари 50 мебошад. Ба як мол HI чанд мол H_2 илова наму-дан лозим аст, ки дараҷаи тафкик ба 10% баробар шавад?
 а) 0,275мол; б) 0,270мол; в) 0,274мол; г) 0,276мол; д) 0,278мол.
26. Барои таомули $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ дар 444°C $K = 50$ аст. Як мол HI -ро то 444°C гарм карданд. Чанд мол HI дар ин маврид таҷзия мешавад?
 а) 0,23мол; б) 0,27мол; в) 0,23мол; г) 0,26мол; д) 0,22мол.
27. Зимни ҳосил кардани ҳидроген дар натиҷаи таъсири оксиди карбон бо буғи об дар 1000K собитаи мувозинати ин таомул

$$\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_2_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$$
 $K_p = 1,37$ мебошад. Миқдори мувозинатии ҳидроген зимни аз 0,4 мол оксиди карбон ва буғи об иборат будани омехтаи ибтидоӣ муайян карда шавад.
 а) 0,246мол; б) 0,248мол; в) 0,247мол; г) 0,245мол;
 д) 0,248мол.
28. Барои таомули $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_2_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$ дар 930°K $K_p \approx 1$ аст. Дар омехтае, ки 50%-и ҳаҷмӣ CO , 20%-и ҳаҷмӣ CO_2 , 25%-и ҳаҷмӣ H_2 ва 5%-и ҳаҷмӣ H_2O дорад, таомул ба кадом самт ҷорӣ мешавад?
 а) 5,36 кҶ; б) 5,35 кҶ; в) 5,37 кҶ; г) 5,38 кҶ; д) 5,34 кҶ.
29. Собитаи мувозинати таомули $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + 188,5 \text{ кҶ}$ дар 900K $2,3 \cdot 10^{-7} (\text{H}/\text{M}^2)^{-1}$ мебошад, қимати он дар 1000K ҳисоб карда шавад.
 а) $1,848 \cdot 10^{-8} (\text{H}/\text{M}^2)^{-1}$; б) $1,849 \cdot 10^{-8} (\text{H}/\text{M}^2)^{-1}$; в) $1,845 \cdot 10^{-8} (\text{H}/\text{M}^2)^{-1}$; г) $1,846 \cdot 10^{-8} (\text{H}/\text{M}^2)^{-1}$; д) $1,847 \cdot 10^{-8} (\text{H}/\text{M}^2)^{-1}$.
30. Собитаи мувозинати таомули $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ дар 360°C $K_p = 61,6$ ва дар 445°C 41,7 мебошад. Эффеќти гармии миёнаро ҳисоб кунед.
 а) 17,33кҶ/мол; б) 17,35кҶ/мол; в) 17,36кҶ/мол;
 г) 17,34кҶ/мол; д) 17,37кҶ/мол.

Адабиёт

1. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. Учебное пособие. – М: Высшая школа, 1978.-392с.
2. Юсуфов З.Н., Раҳимова М.М., Қудратова Л.Х. Кимиёи физикӣ – Душанбе : Эр-граф, 2010.-190с.
3. Исмоилова М.А. , Камиллов Х.Ч., Курси мунтахаби кимиёи физикӣ ва коллоидӣ.-Душанбе: Ирфон,2007.-133с.
4. Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Корҳои амалӣ аз кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: Ховарон, 2006. - 80с.
5. Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Супоришҳои тестӣ аз кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: Ховарон, 2008.-20с.
6. Раҷабов У.Р. Амалӣҳои озмоишӣ аз кимиёи физикӣ ва коллоидӣ қ.1. – Душанбе, 2008.-272с.
7. Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Маҷмӯи масъала ва машқҳо аз кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. –Душанбе, Эр-граф, 2010.-143с.

БОБИ Ш МУВОЗИНАТИ ҲЕТЕРОГЕНӢ ВА ГУЗАРИШҶОИ ФАЗАВӢ

§ Ш.1. МУВОЗИНАТ ДАР СИСТЕМАИ ҲЕТЕРОГЕНӢ

Ҳолати мувозинатӣ на танҳо дар ҳудуди як фаза, балки мавҷудияти якчанд фаза барқарор мегардад. Дар системаи ҳетерогенӣ, ки аз чандин фаза иборат мебошад, на танҳо таомулҳои кимиёӣ, балки инчунин интиқоли моддаҳо аз як фаза ба фазаи дигар ба амал меояд. Гузаштани модда аз як фаза ба дигар фаза дар натиҷаи равандҳои ҳал шудани моддаи ҷомид, тағйирёбии ҳолати агрегатӣ, тақсим шудани модда дар ду ҳалқунандаи байни ҳам омехтанашаванда ва ғайра сурат мегирад.

Дар системаи ҳетерогенӣ ҳолати мувозинатӣ вақте барқарор мешавад, ки агар потенциали кимиёии ҳамаи компонентҳо дар тамоми фазаҳо яксон бошад, яъне:

$$\mu_1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1^n \quad (\text{Ш.1})$$

ва ғализати моддаҳо дар ҳар як фаза тағйир наёбад, яъне $\sum \mu_i dn_i = 0$ бошад.

Компонент-ин моддаи якҷинсаи кимиёӣ, ки қисми асосии системаро ташкил мекунад ва метавонад дар система ё берун аз он ҷой дошта бошад.

Адади компонент- миқдори камтарини моддаи кимиёӣ аст, ки барои ташкилшавии фазаҳо ва ифодаи риёзии таркиби фазаҳо зарур аст.

Зимни муайян кардани адади компонентҳо шартҳои зеринро ба назар гирифтани лозим аст:

Адади компонентаҳо (K) ба фарқи адади моддаҳои системаро ташкилдиҳанда (n) ва муодилаҳои вобастагии ғализатии моддаҳо дар системаи мувозинатӣ ифодакунанда (d) баробар аст:

$$K = n - d \quad (\text{Ш.2})$$

Дар системае, ки дар он таомули кимиёӣ намегузарад, адади компонентҳо ба адади моддаҳои системаро ташкилдиханда баробар аст:

$$K=n \quad (\text{Ш. 3})$$

Дар аксар системаҳое, ки дар онҳо томулҳои кимиёӣ ба амал меоянд, адади компонентҳо ба адади моддаҳои системаро ташкилдиханда ба минус адади таомулҳои байни ин моддаҳо баробар мебошад.

Ғайр аз ин, бузургиҳои термодинамикӣ ΔG ва ΔF бояд дорои қимати асғарӣ ва энтропия қимати аъзамӣ бошад. Азбаски аксари равандҳои кимиёӣ дар доимигии ҳарорат ва фишор сурат мегиранд, бештар ҳолати мувозинатиро бо қимати потенциалӣ изобарӣ-изотермӣ ифода мекунанд.

Вобаста ба мавҷудияти моддаҳо ва таркиби фаза дар системаҳои ҳетерогенӣ, ҳолати мувозинат ба омилҳои гуногун алоқаманд мебошад.

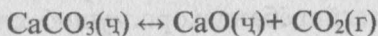
Қонуни умумиро барои муайян кардани ҳолати мувозинатӣ дар системаҳое, ки аз теъдоди зиёди фаза ва компонентҳо иборатанд, Гиббс соли 1876 пешниҳод ва исбот намуд.

Алоқамандии байни теъдоди компонентҳо – K , теъдоди фазаҳо – Φ ва адади дараҷаи озодии система – C дар ҳолати мувозинатӣ қоидаи фазаҳои Гиббс, ё худ мухтасар қоидаи фазаҳо номида шудааст.

Мувофиқи он дараҷаи озодии системае, ки ба он танҳо ду омил – P ва T таъсир мерасонад, ба теъдоди компонентҳо чамъи 2 ва тарҳи теъдоди фазаҳо баробар аст.

$$C=K+2-\Phi \quad (\text{Ш. 4})$$

Масалан, барои ташкил шудани системаи аз се моддаи $\text{CaO}(ч)$, $\text{CaCO}_3(ч)$, $\text{CO}_2(г)$ иборатбуда, барои муайян кардани таркиби фазаҳо дутои ин моддаҳоро гирифтани кофӣ мебошад, чунки моддаи сеюм тавассути таомули



ҳосил мешавад. Ғализати CO_2 дар фазаи газӣ бо муодилаи мувозинат $K_P=P_{\text{CO}_2}$ тайин карда мешавад. Азбаски система

секомпонента ва онҳо бо як таомул ба ҳамдигар алоқаманданд, теъдоди компонентҳо ба як адад кам мешавад. Ҳамин тавр адади компонентҳо ба ду баробар аст.

Дар сурати дар система гузаштани як чанд таомул, барои ҳар як таомул адади компонентҳо ба як кам мешавад.

Аз рӯи компонентҳо системаҳо яккомпонента, дукомпонента, секомпонента ва ғайра шуда метавонанд. Аз рӯи адади фазаҳо якфазагӣ, дуфазагӣ ва сефазагӣ мешаванд.

Ҳолати система тавассути адади дараҷаи озодии система (вариантноқӣ) ифода карда мешавад.

Адади дараҷаи озодии система – ин адади он тағйирёбандаҳоест, ки (ҳарорат, фишор, ғализати компонентҳо) онҳоро ихтиёран бе тағйирёбии теъдоди фазаҳо тағйир додан мумкин аст. Яъне, вариантноқӣ-теъдоди параметрҳои термодинамикиест, ки ҳолати системаро пурра ифода мекунад.

Масалан, системаи яккомпонентаи аз об ва буғ (яъне ду фаза) иборат аст, як дараҷаи озодӣ дорад,

$$C=1-2+2=1,$$

бинобар ин зимни ихтиёран тағйир додани ҳарорат фишори буғи машбуӣ (сери) об албатта тағйир меёбад. Ба ҳар як ҳарорат фишори муайяне мувофиқ меояд ва баракс. Системаи яккомпонентаи танҳо аз буғ иборатбуда ду дараҷаи озодӣ дорад. Пас, ихтиёран ҳам фишор ва ҳам ҳароратро тағйир додан мумкин аст. Агар фишор ва ҳарорат маълум бошад, ҳаҷми газ муайян мешавад.

§ Ш.2. ИСБОТИ ҚОИДАИ ФАЗАҲО

Барои исботи ин қоида аз шарти маълуми риёзӣ истифода мебарем: дар системаи муодилаҳо теъдоди тағйирёбандаҳои новобаста ба фарқи теъдоди умумии тағйирёбандаҳо ва адади муодилаи онҳо вобастакунанда баробар аст. Теъдоди тағйирёбандаҳои новобастаро мушобеҳи дараҷаи озодии система ва теъдоди умумии тағйирёбандаҳоро мушобеҳи теъдоди он тағйирёбандаҳое, ки таркиб ва ҳолати ҳамаи фазаҳоро муайян мекунанд, қабул мекунем.

Система аз K компонентҳо ва Φ фазаҳои дар ҳолати мувозинати устуворбуда иборат аст. Ҳолати ҳар як фаза бо ҳарорат, фишор ва таркиб ифода меёбад. Дар ҳолати мувозинати ҳарорат ва фишори ҳамаи фазаҳо яксон мебошанд. Ба таркиби ҳар як фаза ҳамаи компонентҳои K дохил мешавад.

Лекин таркиби ҳар як фаза бо ғализати на ҳама компонентҳо, балки танҳо бо $(K-1)$ компонент муайян карда мешавад, чунки маҷмӯи (суммаи) ҳиссаи молии ҳама компонентҳо масофӣ ба як аст.

Теъдоди муодилаҳои тағйирёбандаҳо вобаста намоянда аз шартҳои мувозинат дар системаҳои ҳетерогенӣ ёфт мешавад: яъне аз баробарии потенциали кимиёии ҳар як компонент дар ҳар як фазаи дар мувозинатбуда.

Ин шарт чунин ифода мешавад.

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2; & \mu_1^1 &= \mu_1^3; & \dots & \mu_1^1 &= \mu_1^\Phi; \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2; & \mu_2^1 &= \mu_2^3; & \dots & \mu_2^1 &= \mu_2^\Phi; \\ \mu_K^1 &= \mu_K^2; & \mu_K^1 &= \mu_K^3; & \dots & \mu_K^1 &= \mu_K^\Phi. \end{aligned}$$

(Шоҳисҳои болоӣ фазаҳо ва поёнӣ компонентҳо ифода мекунанд).

Мусаллам аст, ки барои ҳар як компонент $\Phi-1$ муодила ва барои ҳамаи K компонентҳо $K(\Phi-1)$ муодила мавҷуд аст. Фарқи байни теъдоди умумии тағйирёбандаҳо ва теъдоди дараҷаи озодӣ баробар аст:

$$C = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1)$$

$$C = K + 2 - \Phi \quad (\text{Ш. 4})$$

§ Ш. 3. ГУЗАРИШИ ФАЗАВИИ ЧИНСИ ЯКУМ

Муодилаи Клаузиус – Клапейрон

Мувозинати моддаи ҳолис бо буғи машбӯи худ мувозинати ҳетерогенӣ оддитарин мебошад. Ин система дар тамоми қисматҳои потенциали кимиёии яксон дорад. Вобаста ба тағйирҳои шароити модда аз як фаза ба фазаи дигар мегузарад. Масалан, зимни баланд кардани ҳарорат ё паст кардани фишор моддаи моеъ бухор мешавад.

Раванди аз як ҳолати агрегатӣ ба дигар ҳолат бе тағйири таркиби модда табдил ёфтани система табдили фаза номида шудааст.

Дар равандҳои бухоршавӣ, гудозиш, табхир ва тасғия ҳаҷм, энталпия ва энтропия якбора ба таври ҷаҳиш тағйир меёбад. Чунин табаддулот табдилоти фазавӣ ҷинси яқум номида шудааст.

Дар табдилоти ҷинси яқум дар нуқтаи интиқол (гузариш)

$$\Delta U \neq 0; \Delta V \neq 0; \Delta H \neq 0; \Delta S \neq 0 \quad (\text{Ш. 5})$$

мебошад.

Дар нуқтаи табдилоти фаза гармиғунҷоиш қимати бенн-тиҳоро мегирад, ҷунки гармии додашуда барои гузариши фазавӣ сарф мешавад, ҳарорат бошад, бе тағйир менамояд.

Дар ҳолати умумӣ зимни гузаштани модда аз як фаза ба дигар дар нуқтаи мувозинатӣ потенциали изобарӣ-изотермии фазаҳо ба ҳам баробаранд.

$$G_1 = G_2 \quad (\text{Ш. 6})$$

Тағйирёбии потенциали изобариро дар фазаи яқум бо муодилаи

$$\Delta G_1 = V_1 dP - S_1 dT \quad (\text{Ш. 7})$$

ва дар фазаи дуюм бо муодилаи

$$\Delta G_2 = V_2 dP - S_2 dT \quad (\text{Ш. 8})$$

ишора мекунем.

Мувофиқи (Ш. 8) меёбем, ки

$$V_2 dP - S_2 dT = V_1 dP - S_1 dT \quad (\text{Ш. 9})$$

ва

$$(V_2 - V_1) dP = (S_2 - S_1) dT = 0 \quad (\text{Ш. 10})$$

Аз муодилаи (Ш.9) ва (Ш.10) тағйирёбии фишорро бо тағйирёбии ҳарорат ёфтан мумкин аст:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (\text{Ш. 11})$$

Тағйирёбии энтропияро ҳамчун

$$\Delta S = \Delta H / T \quad (\text{III.12})$$

ифода намуда, муодилаи (III.12)-ро ба шакли зерин менависем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{H_2 - H_1}{T(V_2 - V_1)} \quad (\text{III.13})$$

Ин муодила муодилаи Клапейрон – Клаузиус номида шудааст, ки он муодилаи умумии тағйирёбии ҳолати агрегатӣ, яъне табдилоти фазавӣ мебошад.

Муодилаи Клапейрон – Клаузиус барои муайян кардани табдилёбии фаза аз ҳолати ҷомид ба моеъ ва аз ҳолати моеъ ба газ татбиқ мешавад.

Зимни гузаштани моеъ ба газ зимни аз ҳолатӣ бӯҳронӣ дур будани бӯғ ҳаҷми он аз ҳаҷми моеъ хеле зиёд буда $V_6 \gg V_M$, мо дар муодилаи (III.13) ба ҷои $V_2 - V_1$ танҳо V_2 -ро гузашта метавонем. Дар сурати идеалӣ будани газ

$$V_2 = \frac{RT}{P} \quad \text{аст.}$$

Аз ин рӯ, муодилаи (III.13) намудли зеринро мугирад.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_6}{RT_6^2} \quad (\text{III.14})$$

Дар ин ҷо: ΔH_6 - энталпияи бухоршавӣ ва T_6 - ҳарорати бухоршавии як мол моеъ мебошад.

Интегриронии муодилаи (III.14) зимни ба ҳарорат вобаста намудани ΔH_6 чунин ифодаро медиҳад:

$$\ln P_2 = \ln P_1 - \frac{\Delta H_6}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{III.15})$$

Барои гузариши ҷисми ҷомид ба моеъ, яъне зимни гудозиш муодилаи Клаузиус – Кланейрон чунин навишта мешавад:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_2}{T_2 \Delta V_2} \quad (\text{III.16})$$

Дар муодилаи (III.16) ΔH_2 - энталпия гудохташавии як мол моддаи ҷомид, T_2 - ҳарорати гудозиш ва V_2 -тағйирёбии ҳаҷм зимни гудозиш мебошад. Дар сурати ба фишор ва ҳарорат вобаста намудани ΔH_2 ва ΔV_2 муодилаи (III.16)-ро интегронида ҳосил мекунем, ки

$$P_2 = P_1 + \left(\frac{\Delta H_2}{\Delta V_2} \right) \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{III.17})$$

Зимни татбиқи муодилаи Клаузиус – Клапейрон дар сарҳади гузарии моддаи ҷомид – газ дар муодилаи (III.14) ба ҷои ΔH_6 энталпияи тасғияро (ΔH_m) истифода мебарем ва ҳосил мекунем:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (\text{III.18})$$

Дар натиҷаи интегронирии муодилаи (III.18) ифодаи зеринро меёбем:

$$\ln P_2 = \ln P_1 - \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{III.19})$$

Ғайри табдилёбии фазавии ҷинси яқум, инчунин табдили фазавии ҷинси дуҷум низ мавҷуд аст.

Табдилоти ҷинси дуҷум ба ҳосияти дохилии модда вобаста буда, зимни он гармиғунҷоиш тағйир меёбад. Дар нуктаи интиқол бузургҳои термодинамикӣ доимӣ мемонанд:

$$dV=0; \quad dU=0; \quad dH=0; \quad dG=0; \quad dS=0;$$

Табдилоти фазавии ҷинси дуҷум дар моддаҳои кристаллӣ зимни табдил ёфтани як симметрия ба симметрияи дигар, гузаштани моддаи ферромагнитӣ ба парамагнитӣ дида мешавад.

§III. 4. ТАДБИҚИ ҚОИДАИ ФАЗАҲОИ ГИББС БА СИСТЕМАҲОИ ЯК КОМПОНЕНТА

Барои системаҳои яккомпонента ($K=1$) қоидаи фазаҳои Гиббс чунин намурад:

$$C=1-F+2=3-F \quad (\text{III. 20})$$

Адади аъзми дараҷаи озодии система бо адади минималии (асғариин) фазаҳо ифода мегардад $F_{\text{асғ}}=1$. Бинобар ин барои системаҳои яккомпонента.

$$C_{\text{аъз}}=1-1+2=2 \quad \text{аст}$$

Яъне, ҳолати система бо ду тағйирёбанда - фишор ва ҳарорат муайян карда мешавад. Азбаски дараҷаи озодии система манфӣ шуда наметавонад, пас теъдоди аъзми фазаҳои дар як вақт дар мувозинатбуда баробари 3 аст.

$$F_{\text{аъз}}=3-0=3$$

Дар ҳолати як фазагӣ система биварианта мебошад ($C=3-1=2$). Яъне дар ҳудуди муайян ихтиёран ҳарорат ва фишорро бе тағйири теъдоди фаз метавон тағйир дод.

Зимни мавҷудияти ду фаза система моноварианта мебошад. ($C=3-2=1$). Пас, ихтиёран танҳо як параметрро тағйир додан мумкин аст, параметри дуюм вобаста ба якум тағйир меёбад.

Агар ҳисми ҳомид танҳо дар як модификатсия мавҷуд бошад, се фазаи дар мувозинатбуда фазаҳои ҳомид, моеъ ва газ аст. Дар чунин системаи соддаи яккомпонента чунин мувозинатҳои ду фазагӣ имконпазир аст: 1) моеъ-буғ, 2) фазаи ҳомид – буғ, 3) фазаи моеъ-фазаи ҳомид. Ҳар яки ин мувозинатҳо бо қачхаттаи муайян $P=f(T)$ тавсифонида мешавад.

Ҳолати хатҳои мунҳанин $P=f(T)$ -ро бо истифода аз муодилаи Клаузиус – Клапейрон (III.13) ё ба таври таҷрибавӣ муайян кардан мумкин аст. Тасвири графикии ҳолати мувозинати фазаҳо дар фишор ва ҳароратҳои мухталиф **диаграммаи ҳолат** ном дорад.

Диаграммаи ҳолат нишон медиҳад, ки системаи таркибаш муайян дар шароити мазкур аз чанд фаза иборат аст. Нуктаи

таркиб ва бузургии ягон ҳосияти системаро тавсифнамоянда нуқтаҳои **фигуративӣ** номида шудаанд. Теъдоди компонентҳоро доништа, аз диаграмма теъдоди фазаҳоро муайян намуда, бо формулаи Гиббс адади дараҷаи озодии системаро, ки тавсифи муҳими физикию кимиёии система аст, ҳисоб кардан мумкин аст.

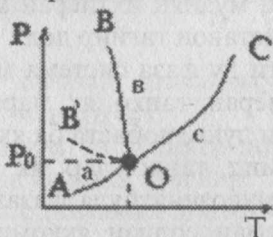
Диаграммаи ҳолати як чанд моддаҳоро дида мебароем.

Барои системаҳои яккомпонента тағйирёбандаҳои P - фишор, T - ҳарорат ва C - ғализат мебошад. Барои тавсири графикӣ тағйирёбандаҳои новобаста ҳарорат ва фишор қабул карда шудааст.

Диаграммаи ҳолати об

Дар расми III.1 диаграммаи ҳолати об нишон дода шудааст. Ин диаграмма барои фишорҳои нисбатан паст мувофиқ мебошад.

Дар расм хати мунҳании OC вобастагии фишори буги обро ба ҳарорат ифода мекунад. Хати мунҳании OB вобастагии фишори буги яхро ба ҳарорат ва хати мунҳании OA вобастагии ҳарорати яхбандии обро ба фишори беруна нишон медиҳад. Хати OB^1 мувозинати моеъи беҳадхунуқшударо бо буг нишон медиҳад. Ҳолати система бо қисми алоҳидаи ҳамворӣ тасвир карда мешавад, ки онро майдони фаза



Расми III.1. Диаграммаи ҳолати об

мегӯянд: поёнтар аз хати мунҳании OC - майдони фаза буг, байни BOC - майдони фазаи моеъ ва AOB - майдон фазаи саҳт мебошад.

Дар нуқтаи O се фаза дар ҳолати мувозинат мебошад.

Дар асосии қоидаи фазаҳо адади дараҷаи озодии системаро дар нуқтаҳои гуногуни диаграмма ҳисоб кардан мумкин аст.

Дар ҳолати якчинсии об (моеъ, буг, ях) (нуктаҳои а, в, с) адади дараҷаи озодӣ ба ду баробар аст, чунки дар ин нуктаҳо як фаза ва як компоненти мавҷуд аст.

$$C=K-\Phi+2=1-1+2=2$$

Ҳангоми $C=2$ будан система биварианта мебошад ва зимни то ҳудуди муайян тағйир ёфтани P ва T ҳолати фаза тағйир намеёбад. Дар сарҳади хатҳои OA , OB ва OC ҳолати дуфазагии об мавҷуд аст, дар ин хатҳо $\Phi=2$ буда, система моноварианта мебошад.

Дар ҳолати якварианта будани об система тавассути як тағйирёбанда – фишор ё ҳарорат муайян мешавад.

Дар нуктаи 0 се фаза дар мувозинат аст, ки дар ин вақт адади дараҷаи озодӣ ба сифр баробар буда, система инвариант ё худ бевариант мебошад:

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

Ин ҳолати об ниҳоят ноустувор буда, бо тағйирёбии ҳарорат ва фишор яке аз фазаҳо аз байн меравад. Ин ҳолат танҳо дар фишор ва ҳарорати доимӣ ва муайян вучуд дошта метавонад.

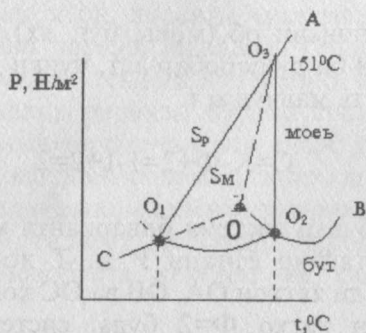
Дар нуктаи сегонаи об фишор $P=9\cdot 10^9$ Па (4,579 мм. сут. сим.) ва ҳарорат $0,0100^\circ\text{C}$ (273,16 К) мебошад.

Агар модда дар якҷанд шаклҳои кристаллӣ (модификатсия) вучуд дошта тавонад, теъдоди мувозинат дар системаҳои яккомпонента меафзояд.

Сулфури кристаллӣ дар ду модификатсия - ромбӣ ва моноклинӣ вучуд дорад. Бинобар ин сулфур чор фазаро: ду фазаи кристаллӣ, моеъ ва бугро ташкил медиҳад. Диаграммаи ҳолати сулфур чунин намуд дорад (расми III.2).

Кристаллҳои модификатсияҳои полиморфии модда бо хосиятҳои физикӣ аз ҳамдигар фарқ мекунанд, бинобар он ҳар як модификатсия фазаи алоҳидаи сахтро ташкил медиҳад.

Ҳатҳои яклухт диаграммаро ба чор қисмат тақсим мекунад. Дар ҳар як соҳа дар шароити муайян дар ҳолати мувозинат фазаҳои кристаллӣ, моеъ ва буг мавҷуданд. Дар расм мавҷудияти фазаҳо чунин ишора карда шудааст:



Расми III.2. Диаграммаи ҳолати сулфур

S_m – соҳаи мавҷудияти сулфури моноклинӣ, S_p – соҳаи мавҷудияти сулфури ромбӣ. Бинобар ин хатҳои мунҳани мувозинати ду фазаҳоро муайян кардан мумкин аст.

Дар ин ҷо O_2B – хати бухоршавии сулфури моеъ ($m-b$); O_1O_2 – хати тасғияи сулфури моноклинӣ ($Sm(c)-b$); O_2O_3 – хати гудозиши сулфури моноклинӣ ($Sm(c)-m$); O_1C – хати тасғияи сулфури ромбӣ ($Sp(c)-b$); O_1O_3 – хати табдилёбии як модификатсия ба дигар ($Sp(c)-Sm(c)$); хати O_3A – хати гудозиши сулфури ромбӣ мебошад.

Дар нуктаҳои O_1 ; O_2 ; O_3 ; дар ҳолати мувозинати термодинамикӣ се фаза мавҷуд мебошад. Дар нуктаи O метавонанд сулфури ромбии беҳад гарм, сулфури моеъи беҳад сард ва буғи беҳад машбуъи сулфури моноклинӣ якҷоя бошанд.

Дар ҳарорати $151^\circ C$ ва фишори $130,19 \cdot 10^6$ Па (1288 атм) хатҳои $O_1 O_3$ ва $O_2 O_3$ бурида мешаванд. Нуктаи O_3 нуктаи сегонаест, ки дар он сулфури моноклинӣ, ромбӣ ва сулфури моеъ дар мувозинати инвариантӣ қарор доранд. Дар фишори аз нуктаи O_3 болотар танҳо сулфури ромбӣ устувор аст.

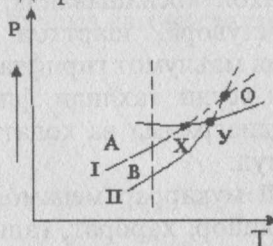
Дар нуктаи сегонаи O_2 сулфури ромбӣ бо сулфури моеъ ва буғи он дар мувозинат аст. Дар нуктаи O_1 бошад, сулфури ромбӣ бо сулфури моноклинӣ ва буғ дар мувозинат аст. Дар нуктаи O_1 гузариши баргардандаи сулфури ромбӣ ба сулфури моноклинӣ ва баракс ба амал омада метавонад.

Ба ҳамтабдилёбии модификатсияҳои полиморфии намуди $Sp \leftrightarrow Sm$ гузаришҳои энантропӣ ном дорад.

Дар ҳарорати аз нуктаи гузариши энантропӣ баландтар танҳо сулфури моноклинӣ (1) устувор аст, поёнтар аз он нукта

сулфури ромбӣ (2) устувор мебошад. Сабаби ҳодисаи **энантропия** дар он аст, ки дар ҳароратҳои аз нуқтаи табдилёбии модификатсияи 1 ноуствор (метастабилӣ) буда, фишори буғи он ва потенциали изобарии он аз фишори буғ ва потенциали изобарии модификатсияи 2 зиёд аст, бинобар ин гузариши модификатсияи якум ба дуум ($S_p \rightarrow S_m$) ба амал меояд. Ҳамин тавр, дар мавриди энантропия ҳар як шакли ҷомиди модда соҳаҳои устувори худро доро мебошад.

Дар табиат **гузаришҳои монотропӣ** низ мавҷуданд, ки дар онҳо табдилот танҳо ба як самт имконпазир аст. Яъне, дар монотропия танҳо яке аз модификатсияҳо то ҳарорати гудозиш устувор, буда, дигар модификатсия метастабилӣ аст. (расми III. 3)



Расми III.3 Диаграммаи ҳолати бензофенон

Дар чунин ҳолат буриши хатҳои мунҳании фишори буғи ду моддаи кристаллӣ аз фишори буғи моеъ болотар аст. Дар ин вақт кристаллҳоро аз ҳарорати гудозиш зиёдтар гарм кардан мумкин нест, чунки ҳарду модификатсия дар нуқтаҳои O_1 ва O_2 ғудохта мешавад. Фишори буғи модификатсияи 1 дар тамоми соҳа аз фишори буғи модификатсияи 2 боло мебошад, бинобар ин раванди ихтиёран табдилшавӣ танҳо аз модификатсияи I ба самти модификатсияи II имконпазир аст. Нуқтаи буриши C-ро ба таври озмоиш муайян кардан ғайримумкин мебошад. Онро фақат бо роҳи графикӣ дар сурати давом додани хатҳои O_1C ва O_2C меёбанд.

§ III. 5. МУВОЗИНАТИ КРИСТАЛЛ – ҶУДОХТА ДАР СИСТЕМАҲОИ ДУ ВА СЕКМПОНЕНТА

§ III. 5. 1. ТАҲЛИЛИ ФИЗИКИЮ КИМИЁИ

Дар усули таҳлили физикию кимиёи вобастагии функционалии байни қиматҳои адабии хосиятҳои физикии системаи

кимиёии мувозинатӣ ва ғализати компонентҳо, ки ҳолати мувозинатиро муайян мекунад, омӯхта мешавад. Зимни омӯхтани **системаҳои ҳомогенӣ** хосиятҳои механикӣ, гармӣ, оптикӣ, барқӣ ва магнитӣ истифода мешавад, зимни омӯхтани **системаҳои ҳетерогенӣ бошад**, - фишори буғ, ҳарорати кристаллизатсия (табаллур) ё гудозиш, ҳарорати ҷӯшиш ё конденсатсия (тарокум) истифода мешавад.

Дар асоси омӯхтани хосиятҳои физикии системаи мувозинатӣ диаграммаи ҳолати система дар координатҳои таркиб – хосият сохта мешавад. Аз рӯи маҳсусиятҳои геометрии диаграмма – маҷмӯи хатҳо, нуқтаҳо, масоҳати байни хатҳо на танҳо дар барои табиати кимиёии моддаҳои ҳосилшаванда, балки инчунин дар барои адад, ҳудуди устуворӣ, шартҳои мавҷудияти якҷояи фазаҳои гуногуни система маълумот гирифтани мумкин аст.

Яке аз асосгузори усули таҳлили физикию кимиёӣ Н.С. Курнаков ду принсипи диаграмма ва ҳолати системаро муайян-кунандаро муқаррар намуд.

1. Принсипи бефосилагӣ муқаррар менамоянд, ки зимни бефосила тағйир ёфтани фишор, ҳарорат, ғализат хосиятҳои фазаҳои система низ бефосила тағйир меёбад. Хосияти ҳамаи система то даме бефосила тағйир меёбад, ки адади фазаҳо ё табиати фазаҳои система тағйир наёбад.

Дар ҳолати пайдошавии фазаҳои нав ё нест шудани фазаҳои мавҷуда хосияти система умуман ба таври ҷаҳиш тағйир меёбад.

2. Мувофиқи принсипи мутобиқат ба ҳар як маҷмӯи фазаҳои дар мувозинат будаи система дар диаграмма нақши муайяни геометрӣ мувофиқ меояд.

Масалан, дар диаграммаи системаи ду компонента ба як фаза як қисми ҳамворӣ, ба кристаллизатсияи фазаи ҷомид – хати оғози кристаллизатсия, ба мувозинати байни се фаза нуқтаи буриши хатҳои мунҳанӣ мувофиқ меояд.

§ III. 5. 2. ТАҲЛИЛИ ТЕРМИКӢ. СОҲТАНИ ДИГРАММАИ ТАРКИБ – ҲАРОРАТИ КРИСТАЛЛИЗАТСИЯ (ГУДОЗИШ)

Дар системаи дукомпонента, хангоми доимӣ будани фишор муодилаи дараҷаи озодии система чунин аст:

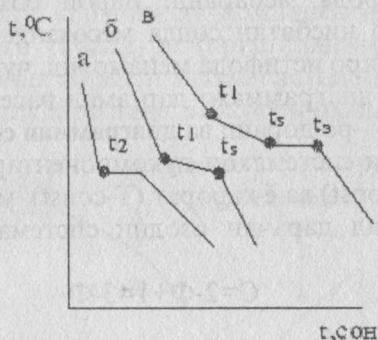
$$C=3-F$$

(III. 21)

Диаграммаи ҳолати системаи дукомпонента – ро бо фазаи ҷомид, дар фишори собит ($P\text{-const}$), бо усули таҳлили термикӣ бо роҳи таҷрибавӣ ҳосил мекунад. Аз ин лиҳоз, онҳоро диаграммаи гудозиш низ хонанд.

Асли ин усул чунин аст: Гудохтаи моддаҳои ҳолис ва омехтаи (маҳлули) ду моддаро хунок кардаистифода, дар фосилаҳои якхелаи вақт ҳарорати онро ёддошт менамоянд. Сипас, дар координатҳои вақт – ҳарорат қачхаттаи хунокшавиро месозанд. Равандҳои бо ихроҷи гармӣ ба амалоянда (табаллур, таомули кимиёӣ, тағйироти полиморфӣ ва ғайра) дар қачхаттаи хунокшавӣ бо пайдошавии соҳаи горизонталӣ зоҳир мешаванд.

Дар (расми III.4) якчанд намууди хатҳои мунҳании хунокшавӣ тасвир шуда аст.



Расми III.4 Намуди хатҳои мунҳании хунокшавӣ:

a- моддаҳои ҳолис

b- омехтаи ду моддаи изоморфӣ

в -омехтаи ду моддаи ғайри изоморфӣ

Нуқтаҳои тавсифӣ дар хатҳо чунинанд:

t_2 -ҳарорати гудозиши (кристаллизатсия)

t_1 - ҳарорати оғози кристаллизатсия

t_5 -ҳарорати анҷоми кристаллизатсия

t_3 - ҳарорати кристаллизатсияи эвтектика

Барои соختани диаграммаи ҳолат, аввал хатҳои мунҳании хунокшавии як қатор маҳлулҳои ғализаташон маълумро месозанд (A-B). Баъд ҳуди диаграммаи ҳолати системаи A-B - ро мекашанд. Барои ин ба тирӣ координатҳои таркиб – ҳарорат ҳамаи нуқтаҳо

доимӣ мондани хунукшавиро ва нуқтаҳои шикасти хати хунукшавиро мегузоранд, сипас ин нуқтаҳо ба ҳам пайваст мекунад.

§ III. 6. СИСТЕМАҲОИ ДУКОМПОНЕНТА

Агар система аз ду компонент иборат бошад, ба ҳолати мувозинатӣ на танҳо фишор ва ҳарорат, балки инчунин ғализат (таркиби фазаҳо) таъсир мерасонад.

Дар ин ҳолат тағйирёбандаҳо P, T, C_1 ва C_2 мебошанд. Барои истифодаи ин тағйирёбандаҳо бояд аз системаи координатҳои чорандоза истифода намуд. Ин ҳел диаграммаҳо ҷайғиршавии сатҳиро дар фазои чорҳадаи нишон хоҳад дод.

Лекин сохтани чунин диаграммаҳо хеле душвор ва истифодаи он низ мушкил аст. Аз ин сабаб бештар аз диаграммаи ҳадаи, $P-T$ истифода мебаранд. Барои сохтани диаграммаи ҳадаи системаҳо нисбатан содда месозанд. Барои ин ба ҷои ғализат ҳиссаи молиро истифода менамоянд, чунки $N_1 + N_2 = 1$ аст.

Чунин шакли диаграммаҳо дар амал васеи истифода мешаванд, шакли $P-T-N$ –ро доранд ва **диаграммаи сеҳадаи** ном доранд.

Бештар ҳолати системаҳои дукомпонентаро ҳангоми доимӣ будани фишор ($P=const$) ва ё ҳарорат ($T=const$) меомӯзанд.

Дар ин маврид дараҷаи озодии система намуди зеринро мегирад:

$$C = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi$$

Диаграммае, ки дар координатҳои фишор-таркиб ва ё ҳарорат таркиб сохта мешавад, диаграммаи ҳамвор ном дорад.

Диаграммаи ҳолати системаҳои дукомпонента, ки аз фазои саҳт (ҷомид) иборатанд, амалан тавассути усули таҳлили термикӣ сохта мешавад. Чунин диаграммаҳо диаграммаи гудозиш ном доранд. Диаграммаи гудозиш ҳодати системаро вобаста ба ҳарорати гудозиши омехта (маҳлут) аз таркиби он нишон медиҳад.

Навъҳои гуногуни системаи дукомпонента мавҷуд аст: системаҳои дукомпонентаи дорои фазои ҷомид, ки аз омехтаи эвтектикӣ иборатанд; системаи дукомпонентаи муғаллази (конденсатсияшуда – тарокумшуда), дорои пайвастиҳои конгруентӣ ва инконгруентӣ, ки аз фазаҳои ҷомид ва моеъ иборатанд.

Маҳлутӣ (омехтаи) бинарие, ки ҳангоми кристаллизатсия (табаллур) пайвасти кимиёӣ ташкил намедиҳад, маҳлутҳои ҷомид номида шудаанд.

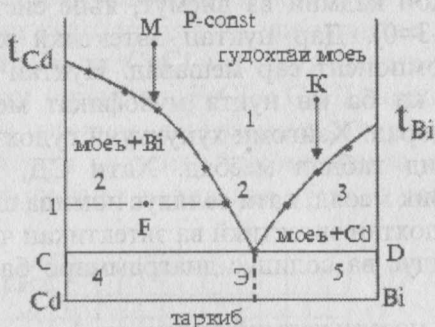
Аксаран, зимни омехташудани ду компонент ва баъди табаллури он пайвастиҳои кимиёӣ ташкил мешаванд. Пайвастиҳои ташкилшуда, дорои қиматҳои муайяни ҳарорати гудозиш мебошад.

Агар пайвасти ташкилшуда дар нуқтаи гудозиш таҷзия наҷавад, ин нуқтаро конгруентӣ ва агар пайвасти кимиёӣ дар нуқтаи гудозиш таҷзия шавад, он гоҳ ин нуқтаро нуқтаи инконгруентӣ мегӯянд.

§ III. 7. ОМЕХТАИ БИНАРИИ ҶОМИД

Системаи дукомпонентаи дар ҳолати мувозинати моддаи ҷомид – моеъ бударо таҳқиқ менамоем. Дар ин ҳолат фишор собит буда, T - ҳарорати гудозиш аст.

Ҳангоми омехта кардани ду компонент ва гудозиши онҳо пастшавии ҳарорати табаллури (кристаллизатсияи) компоненти ҳолис ба амал меоянд. Ҳамчун мисол системаи аз кадмий (Cd) ва висмут (Bi) ташкилшударо дида мебароем (расми III. 5).



Расми III. 5. Диаграммаи ҳолати системаи висмут-кадмий

Нуқтаҳои t_{Cd} ва t_{Bi} ҳарорати гудохташавӣ ва кристаллизатсияи (табаллури) компонентҳои ҳолиси Cd ва Bi мебошанд. Дар ин нуқтаҳо система инварианта мебошад. ($C=1-2+1=0$)

Дар ҳарорати аз t_{Cd} ва t_{Bi} баланд система дар ҳолати гудохтаи моеъ мебошад ва дар ҳарорати аз t_{Cd} ва t_{Bi} паст дар ҳолати ҷомид мебошад.

Дар ҳама нуқтаҳои ҳатҳои мунҳани $t_{CdЭ}$ ва $t_{BiЭ}$ система аз ду фаза иборат аст. (Кристаллҳои Cd ва гудохтаи сери он ва

кристаллҳои V_i ва гудохтаи сери он). Дар ин ҳолат система моноварианта мебошад, чунки ба ҳар як ҳарорат таркиби муайяни гудохтаи сер мувофиқ меояд. Хати мунҳаниии t_{Cd} ва t_{Bi} хати ликвидус ном дорад. Аз хати **ликвидиус** боло система дар ҳолати моеъ дар намуди гудохтаи носер мебошад. Дар ин ҳолат система дуварианта аст, яъне якбора ҳарорат ва таркибро тағйир додан мумкин аст. Ҳангоми хунук кардани система (нуқтаи K ва M), ки таркиби муайян доранд, кадмий (ϵ висмут) табаллур менамояд (кристаллизатсия мешавад). Дар натиҷа дар гудохтаи гализати компоненти дуҷум, ки табаллур намешавад, меафзояд. Гализати кадмий (висмут) дар гудохтаи кам мешавад ва бинобар ин кристаллизатсияи гудохтае, ки миқдори ками кадмий (висмут) дорад, дар ҳарорати поёнтар саръат мегирад. Ҳамин тавр раванди кристаллизатсияи кадмий (висмут) дар сарҳади хати ликвидиус то нуқтаи L давом мекунад.

Ҳарорати пастрарине, ки дар он якбора ҳарду компонент табаллур мешаванд, ҳарорати эвтектикӣ (нуқтаи E дар диаграмма). Дар ин ҳарорат се фазаро мувозинат мебошад: гудохтаи моеъ, кристаллҳои кадмий ва висмут, яъне система инварианта мебошад. ($C=3-3=0$). Дар нуқтаи эвтектикӣ кристаллизатсияи якҷояи ҳарду компонент сар мешавад. Нуқтаи E **нуқтаи эвтектикӣ**, гудохтае, ки ба ин нуқта мувофиқат мекунад, **гудохтаи эвтектикӣ** ном дорад. Ҳангоми хунуккунӣ гудохтаи эвтектикӣ ба эвтектикаи чомид табдил меёбад. Хати CD , ки ба ҳарорати эвтектикӣ мувофиқ меояд, **хати солидус** номида шудааст.

Таркиби гудохтаи эвтектикӣ ва эвтектикаи чомид яксон аст.

Хати ликвидус ва солидус диаграммаро ба чанд соҳа ҷудо мекунад.

1- Гудохтаи носери кадмий ва висмут

2- Гудохтаи кадмий ва висмут бо кристаллҳои кадмий

3- Гудохтаи кадмий ва висмут бо кристаллҳои висмут

4- 5- Кристаллҳои эвтектикӣ ва эвтектикаи чомид яксон аст.

Тағйирёбии нисбии массаи фазаи моеъ ва чомидро тавассути қоидаи фашанг муайян кардан мумкин аст. Барои ин дар диаграммаи як нуқтаи фигуративиро интихоб мекунем. (F) ва хати 1-2 ро мегузaronем, ки дар ин ҷо 1 таркиби фазаи сахт ва 2 таркиби гудохтаро ифода мекунад. Хати росте, ки (1-2) нуқтаҳои ба ҳам вобастаро мепайванданд ва таркиби ду фазаи мувозинатиро ифода мекунад, коннода ном дорад. Мувофиқи қоидаи

фашанг нисбати фазаҳои мувозинатӣ ба нисбати порчаҳои дар нода бо ординати таркиби умумии система бурдашаванда мутаносиби чап аст.

Дар мавриди мазкур мувофиқи қоидаи фаранг таркиби система дар нуқтаи F баробар аст ба:

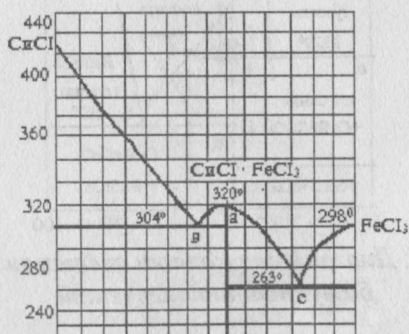
$$\frac{\text{массаи гудохта}}{\text{массаи кристал}} = \frac{F - 1}{F - 2}$$

§Ш. 8. ДИАГРАММАИ ҲОЛАТИ СИСТЕМА БО ПАЙВАСТИ КОНГРУЕНТӢ ВА ИНКОНГРУЕНТӢ

Агар ду компоненти система байни ҳам пайвасти кимиёӣ ташкил диҳанд, намуди диаграммаи ҳолат тағйир меёбад.

Пайвасти ташкилшуда дорони нуқтаи муайяни ҳарорати гудозиш мебошанд. Агар пайвасти ташкилшуда дар нуқтаи гудозиш таҷзия нашавад, онгоҳ ин нуқта нуқтаи гудозиши конгруентӣ ва агар пайвасти кимиёӣ дар нуқтаи гудозиш таҷзия шавад, ин нуқтаро инконгруентӣ меноманд.

Аксар пайвасти ташкилшуда конгруентӣ гудохта мешаванд, яъне ҳангоми гудозиш таҷзия намешаванд. Мисоли чунин система омехтаи FeCl_3 ва CuCl мебошад (расми Ш. 6.). Дар ин система як пайвасти таркибаш $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CuCl}$ ташкил мешавад. Чӣ тавре, ки дар расм мебинем, диаграммаи ҳарорат – таркиб ба ду диаграммаи ҷудогонаи системаи дукомпонента шабоҳат дорад, ки ба ҳам пайвасти шуданд ва ҳар яке нуқтаҳои эвтектикии худро доранд.



Расми Ш.6. Диаграммаи ҳолатӣ $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CuCl}$ бо нуқтаи конгруентӣ

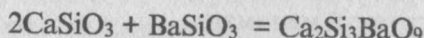
Диаграммаҳо тавассути хати ординатае, ки ба таркиби $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CuCl}$ мувофиқат мекунад, пайваст шудаанд. Чӣ тавре, ки дар расм мебинем, раванди гудохташудани пайвасти $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CuCl}$ аз раванди гудозиши CuCl ва FeCl_3 – и ҳолис фарқ надорад.

Дар нуқтаи эвтектикии диаграммаи чап (нуқтаи α) CuCl ва пайвасти кимиёӣ кристаллизатсия мешавад, дар қисми рост эвтектика тавассути кристаллҳои FeCl_3 ва кристаллҳои пайвасти кимиёӣ $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CuCl}$ ҳосил мешавад (нуқтатаи c). Таҳлил ва ташреҳи ин ду диаграммаи система ба ҳолати умумии системаи дукомпонента монанд аст.

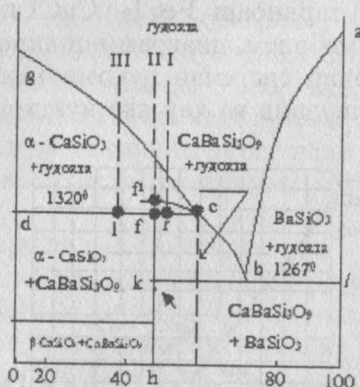
Системаҳои мавҷуданд, ки дар онҳо пайвасти ташкилшуда баъд аз гудохта шудан таркиби худро тағйир медиҳанд, яъне ин пайвастҳо ҳангоми расидан ба нуқтаи гудозиш таҷзия мешаванд.

Системаи $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ мисоли чунин системаи инконгруентӣ мебошад. (расми III. 7.)

Дар ин система чунин таомул сурат мегирад:



Пайвасти ташкилшуда дар ҳарорати аз 1320°C поёнтар устувор аст.



Расми III. 7. Диаграммаи ҳолати системаи $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ бо нуқтаи инконгруентӣ

Дар диаграммаи гудозиш хати мунҳани авсд хати ликвидус аст.

Шоҳаи ав- и ликвидус оғози кристаллизатсияи $BaSiO_3$ – ро аз гудохта нишон медиҳад. Шоҳаи вс - оғози кристаллизатсияи пайвасти кимиёии инконгруентӣ гудохташаванда аст, шоҳаи сд – оғози кристаллизатсияи $CaSiO_3$ мебошад. Хатҳои dc ва kl хатҳои солидус мебошанд. Нуқтаи гудозиши инконгруентӣ дар буриши ду шоҳаи ликвидус ва св ҷойгир аст.

Агар пайвасти кимиёӣ устувор мебуд, хати вс (бо пунктир ишора шудааст) бояд дар нуқтаи f^1 қимати аъзамӣ медошт. Лекин ин нуқтаро ба таври таҷрибавӣ дастрас кардан ғайриимкон аст.

§III. 9. СИСТЕМАҲОИ СЕКОМПОНЕНТА

Системаҳои секомпонента дорои 4 адади дараҷаи озодӣ шуда метавонанд. Дар ҳақиқат дар асоси муодилаи (III.1) барои системаи секомпонента адади дараҷаи озодӣ чунин аст:

$$C=K-F+2=3-1+2=4$$

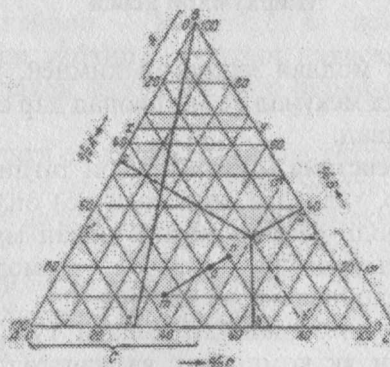
Яъне, диаграммаи ҳолати системаро тавассути ду тағйирёбанда шарҳ додан мумкин аст.

Ҳар ду тағйирёбанда ғализат мебошад. Барои ташреҳи диаграммаи ҳолати ин гуна системаҳои секомпонента аз мусаллас (секунҷаҳо) истифода мебаранд.

Чунин диаграмма дар расми (III.8) нишон дода шудааст.

Дар диаграмма дар куллаҳои секунҷаҳо компонентҳои А, В ва С ҷойгиранд, ки дар ин нуқтаҳо система яккомпонента аст.

Дар хатҳои АВ, ВС, АС система бинарӣ мебошад.



Расми III.8 Диаграммаи системаи секомпонента

Хати АВ мавҷудияти омехтаи АВ, хати ВС соҳаи омехтаи ВС ва хати АС- омехтаи АС-ро нишон медиҳад.

Ин диаграмма диаграммаи соддатарини системаҳои секомпонента мебошад, онро барои таҳлили равандҳои дар система ба амалоянда истифода мекунад.

Диаграмма ба 10 ё 100 қисми баробар тақсим карда мешавад ва дар он ғализати ҳиссаи молӣ ё фоизии компонентҳоро менависанд. Барои таъини ҳолати нуқта дар дохили диаграммаи системаи секомпонента аз пешниҳодоти Гиббс – Розебом истифода мебаранд.

Мувофиқи усули Гиббс маҷмӯи дарозии перпендикулярҳои (амудҳои) аз ҳар гуна нуқтаи дохили секунҷа ба самтҳои муқобили он кашидашуда ба баландии секунҷа баробар аст.

Дар диаграмма ин падида бо хатҳои амудии pa^1 , pb^1 ва pc^1 (хатҳои қанда) нишон дода шуда аст. Бо назардошти он, ки баландии секунҷа ба 100 ҳиссаи молӣ (фоизи молӣ) баробар аст, дар нуқтаи p система аз 50% компоненти С, 20% компоненти А ва 30% компоненти В иборат мебошад.

Мувофиқи усули Розебом хатҳои ба яке аз тарафҳои секунҷа параллелӣ (мавзӣ) ҷои геометрии нуқтаҳои мебошад, ки дар таркиби ба ин хат мувофиқ, миқдори моддаи дар қуллаи ба ин тарафи секунҷа муқобил ҷойдошта доимист. Масалан дар хати $c^1 d$ нуқтаи ба чунин омехтаҳо мувофиқе меҳобанд, ки дар онҳо миқдори А ва С тағйир ёфта, миқдори моддаи В доимӣ мемонанд ва он ба дарозии порчаи pb баробар аст.

Мафҳумҳои асосӣ

1. **Компонент** – ин моддаи якҷинсаи кимиёӣ, ки қисми асосии системаро ташкил мекунад ва метавонад дар система ё берун аз он ҷой дошта бошад.
2. **Дарачаи озодии система** – ин адади он тағйирёбандаҳои (ҳарорат, фишор, ғализати компонентҳо) онҳоро ихтиёран ба тағйирёбии теъдоди фазаҳо тағйир додан мумкин аст. Яъне, вариантнокӣ теъдоди параметрҳои термодинамикиест, ки ҳолати системаро пурра ифода мекунад.
3. **Ликвидус** – хате мебошад, ки ҳолати ғудохтаи система ва омехтаи ғудохтаи як компонент ва кристаллҳои компоненти дигари системаро аз якдигар ҷудо мекунад.

4. **Эвтектика** – нуқтаи мебошад, ки дар он ҳар ду компоненти система якҷоя ҷомид мешаванд.
5. **Коннода** – хати росте, ки нуқтаҳои бо ҳам вобастаро мепайвандад ва таркиби ду фазаро ифода мекунад.
6. **Диаграммаи ҳолат** - тасвири графیکی ҳолати мувозинати фазаҳо дар фишор ва ҳароратҳои мухталиф аст.
7. **Моддаҳои конгуруентӣ** – моддаҳои мебошанд, ки аз ду компоненти система ташкил ёфта, дар нуқтаи гудозиш таҷзия намешаванд.
8. **Моддаҳои инконгуруентӣ** – моддаҳои мебошанд, ки аз ду компоненти система ташкил ёфта, дар нуқтаи гудозиш таҷзия намешаванд.
9. **Монотропия** - гузаришҳои мебошад, ки дар онҳо табилолтанҳо ба як самт имконпазир аст. Яъне, дар монотропия танҳо яке аз модификатсияҳо то ҳарорати гудозиш устувор буда, дигар модификатсия метастабилӣ аст.
10. **Энантропия** – гузаришҳои мебошад, ки дар он табилолтан аз як модификатсия ба дигар ва баръакс имконпазир аст. Яъне, дар мавриди энантропия ҳар як шакли ҷомиди модда соҳаҳои устувории худро дорад мебошад.

Саволҳои санҷишӣ

1. Фаза, компонент, адади дараҷаи озодии системаро тавсиф намоед.
2. Қоидаи фазаҳои Гиббс, ифодаи риёзии он.
3. Муодилаи Клапейрон – Клаузиус ва истифодаи онро ба равандҳои ҷӯшиш, табхир ва гудозиш нависед.
4. Истифодаи қоидаҳои фазаҳои Гиббс барои системаҳои яккомпонента.
5. Диаграммаи ҳолати об ва сулфурро ташреҳ намоед.
6. Диаграммаи ҳолати моддаҳои дукомпонента.
7. Ҳатҳои ликвидус ва солидус чиро ифода мекунад?
8. Эвтектика чист?
9. Таҳлили термикӣ ба чӣ асос ёфта аст?
10. Диаграммаи гудозиши ду моддаи ҷомидро
 - а) бо як эвтектика
 - б) бо ҳосилшавии пайвасти кимиёӣ таҳлил намоед.

11. Мафҳумҳои моддаи конгруентӣ ва инконгруентиро шарҳ диҳед.

Саволҳои тестӣ

1. Адади дараҷаи озодии системаи аз маҳлули сулфати натрий, кристаллҳои ях ва буғҳои об баробар аст, ба:
а) 1; б) 2; в) 0; г) 1,5; д) ҷавоби дуруст нест.
2. Фишори буғи аммиаки моеъ дар -10°C ба $2,907 \cdot 10^5$ Па ва дар 0°C , $4,293 \cdot 10^5$ Па баробар аст. Фишори буғи аммиаки моеъро дар -5°C баробар аст ба:
а) $3,546 \cdot 10^5$ Па; б) $3,417 \cdot 10^5$ Па; в) $3,559 \cdot 10^5$ Па; г) $4,998 \cdot 10^5$ Па; д) $3,617 \cdot 10^5$ Па.
3. Дараҷаи озодии системаи яккомпонента дар сарҳади ду фаза баробар аст:
а) 2; б) 3; в) 4; г) 1; д) 0.
4. Дараҷаи озодии системаи дукомпонента баробари се мебошад. Теъдоди максималии фазаҳои дар мувозинатбудаи система баробар аст, ба
а) 1; б) 2; в) 4; г) 3; д) 0.
5. Ҳарорати гузаштани сулфури ромбӣ ба моноклиний дар фишори атмосферӣ $95,6^{\circ}\text{C}$ аст.
Гармии гузариши $S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{мон}}$ $13,07 \text{ Ҷ/г}$ мебошад. Тағйирёбии ҳарорати гудозиш зимни баланд кардани ҳарорат ба 1 Па $dT/dp = 3,94 \cdot 10^{-7}$ град / Па аст. Фарқи байни ҳаҷми хоси сулфури моноклиний ва ромбӣ чӣ гуна аст?
а) $1,401 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$; б) $1,397 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$; в) $1,502 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$; г) $1,381 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$; д) $1,420 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$.
6. Гармии молии гудозиши дифениламинро мувофиқи маълумотҳои зерин ҳисоб кунед. Маълум аст, ки зимни гудозиши 1 кг дифениламин ҳаҷми он ба $9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ меафзояд, $\frac{dT}{dP} = 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ град} \cdot \text{м}^2/\text{Н}$ буда, ҳарорати гузохташавии дифениламин 54°C ва вазни молекулии он 169 мебошад.
а) $19,85 \text{ кҶ/мол}$; б) $19,74 \text{ кҶ/мол}$; в) $19,84 \text{ кҶ/мол}$; г) $19,76 \text{ кҶ/мол}$; д) $19,88 \text{ кҶ/мол}$.
7. Ҳарорати гудохташавии бензол $5,6^{\circ}$ ва фарқи ҳаҷми хоси бензоли моеъ ва сахт $1,301 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ аст. Тағйирёбии ҳарорат

- зимни баланд кардани фишор то $101,33 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ҳисоб карда шавад. Гармии ниҳони гудозиш $128,031 \text{ кҶ/кг}$ аст.
- а) $0,286^\circ$; б) $0,284^\circ$; в) $0,288^\circ$; г) $0,289^\circ$; д) $0,290^\circ$.
8. Гармии бухоршавии об дар ҳарорати чўшиш ва фишори $0,9814 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ масовӣ ба $2255,176 \text{ кҶ/кг}$ аст. Тағйирёбии фишори буг зимни баладшавии ҳарорат ба як градус дар хамин шароит ҳисоб карда шавад.
- а) $0,355 \text{ Н/м}^2 \cdot \text{град}$; б) $0,354 \text{ Н/м}^2 \cdot \text{град}$; в) $0,356 \text{ Н/м}^2 \cdot \text{град}$;
г) $0,357 \text{ Н/м}^2 \cdot \text{град}$; д) $0,358 \text{ Н/м}^2 \cdot \text{град}$.
9. Гармии ниҳони гузохташавии нафталин дар ҳарорати гудозиш ($352,9\text{К}$), $\Delta H = 19079,04 \text{ кҶ/мол}$ аст. Тағйирёбии гудозиш зимни баландшавии фишор ба 1 Н/м^2 , яъне $\frac{dT}{dP} = 0,0346 \cdot 10^5 \text{ град} \cdot \text{м}^2/\text{Н}$ аст. Фарқи ҳаҷми хоси нафталини сахт ва моеъ ҳисоб карда шавад.
- а) $0,417 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$; б) $0,418 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$; в) $0,415 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$;
г) $0,416 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$; д) $0,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.
10. Ҳарорати чўшиши метаноли моеъ дар 200 мм.сут.сим. $34,7^\circ\text{C}$ ва дар фишори 400 мм.сут.сим. $49,9^\circ\text{C}$ мебошад. Ҳарорати чўшиши метанол дар фишори нормалӣ ҳисоб карда шавад.
- а) $65,5^\circ\text{C}$; б) $65,6^\circ\text{C}$; в) $65,2^\circ\text{C}$; г) $65,3^\circ\text{C}$; д) $65,4^\circ\text{C}$.
11. Фишори буғи BCl_3 дар 10 ва 20°C мутаносибан $562,9$ ва $807,5 \text{ мм.сут.сим.}$ аст. Гармии молии бухоршавии BCl_3 чӣ гуна аст?
- а) 24884 кҶ/кмол ; б) 24885 кҶ/кмол ; в) 24886 кҶ/кмол ;
г) 24887 кҶ/кмол ; д) 24888 кҶ/кмол .
12. Адади дараҷаи озодии системаи мувозинатии зеринро ҳисоб кунед:
- $$\text{CaCO}_3 \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} \text{CaO} + \text{CO}_2$$
- а) $C = 2$; б) $C = 1$; в) $C = 3$; г) $C = 4$; д) $C = 0$;
13. Адади аъзामी (максималии) дараҷаи озодӣ ва адади фазаҳои дар мувозинатбудан системаи секомпонентаро ҳисоб кунед:
- а) $C = 2$; $\Phi = 2$; б) $C = 1$; $\Phi = 3$; в) $C = 3$; $\Phi = 5$;
г) $C = 4$; $\Phi = 5$; д) $C = 0$; $\Phi = 5$.
14. Дараҷаи озодии системаи мувозинатии $\text{SO}_2\text{Cl} \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$, ҳисоб карда шавад.
- а) $C = 2$; б) $C = 1$; в) $C = 3$; г) $C = 4$; д) $C = 0$.

Адабиёт

1. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.-487с.
2. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. 3-изд. – М.: Бином, 2006.-407с.
3. Краткий курс физической химии. Под ред. Кондратьева С.Н. – М.: Высшая школа, 1978. -312с.
4. Юсуфов З.Н., Рахимова М.М., Кудратова Л.Х. Кимиёи физикӣ. – Душанбе: Эр-граф, 2010.-190с.

БОБИ IV МАҲЛУЛҲО

§ IV.1. ХОСИЯТҲОИ УМУМИИ МАҲЛУЛҲО

Маҳлулҳо – омехтаҳои ҳомогенӣ мебошанд, ки аз якчанд компонентҳо иборат буда, ҳар яки он дар тамоми ҳаҷми маҳлул дар шакли молекула, атом ё ионҳо паҳн шудаанд. Таркиби маҳлул вобаста ба ҳалшавандагии компонентҳо тағйир ёфта метавонад.

Маҳлулҳо аз ҳисоби қувваҳои байнимолекулавӣ (Ван-дер-Ваалсӣ) ташкил мешаванд. Энергияи ин қувваҳо ($2\div 40$ кҶ/мол) аз энергия бандҳои кимиёӣ хеле кам мебошад.

Моддае, ки зимни ҳалшавӣ ҳолати агрегатиаширо тағйир намедихад, **ҳалкунанда** номида шуда, он одатан ба миқдори зиёдати гирифта мешавад.

Маҳлулҳо дар се ҳолати агрегатӣ мавҷуданд.

1. Моеъгӣ:

- Моеъ дар моеъ (бензол дар толуол);
- Газ дар моеъ (обҳои минералӣ, маъданӣ);
- Моддаи чомид дар моеъ ($NaCl$ дар об, шакар дар об).

2. Газӣ

- Моддаи моеъ дар газ (туман);
- Моддаи чомид дар газ (дуд, чангу ғубор);
- Моддаи газ дар газ (омехтаи газҳо, ки онҳоро маҳлул намехисобанд).

3. Маҳлулҳои чомид:

- Моддаи газӣ дар моддаи чомид (пенوپласт);
- Моддаи моеъ дар моддаи чомид (сангҳои қиматбаҳо);
- Моддаи чомид дар моддаи чомид (хулаҳо, минералҳо).

§ IV.2. ТАРЗИ ИФОДАИ ҒАЛИЗАТИ МАҲЛУЛҲО

Тавсифи муҳимтарини маҳлулҳо ғализат мебошад. Тарзҳои бештар истифодашавандаи ифодаи ғализати маҳлулҳо чунин мебошад:

1. Ҳиссаи вазнӣ – массаи компоненти Q_i дар воҳиди массаи маҳлул: $A_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i}$.
2. Фоизи вазнӣ: $A \cdot 100 = P_i \%$.
3. Ҳиссаи молӣ: $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$, $\sum n_i = 1$.
4. Фоизи молии компонент: $B_i = 100 x_i \%$.
5. Нормалӣ: $N = \frac{n_i}{V}$, n_i – миқдори g -экв-и моддаи ҳалшуда дар воҳиди ҳаҷми маҳлул бо литр.
6. Молярӣ: $M = \frac{m_i}{V} = C_i$, m_i – миқдори моли моддаи ҳалшуда дар воҳиди ҳаҷми маҳлул.
7. Молялӣ: m – миқдори моли компонент дар 1000 гр ҳалқунанда:
 $m = \frac{1000 n_i}{n_0 \cdot M_0}$, дар ин ҷо: n_i – миқдори моли моддаи ҳалшуда,
 n_0 – миқдори моли ҳалқунанда, M_0 – массаи молекулавии ҳалқунанда.

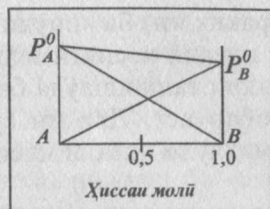
§ IV.3. МАҲЛУЛҲОИ ИДЕАЛӢ. ҚОНУНИ РАУЛ ВА МАЙЛКУНӢ АЗ ОН

Агар компонентҳои маҳлул бухоршаванда бошанд, ҳамаи онҳо ё баъзеашон ба миқдори гуногун худ ба худ то барқарор гардидани мувозинати байни фазаи газӣ ва моеъ ба фазаи газӣ мегузаранд. Ниҳоят буғи сер ташкил мегардад. Фишори умумии буғи сер дар сатҳи маҳлул ба маҷмӯи фишорҳои парсиалии компонентҳо баробар мебошад: $P = \sum P_i$. Фишори умумӣ ва парсиалии буғи сер функсияи ҳарорат ва таркиби маҳлул мебошанд.

Вобастагии фишори парсиалии ҳалқунанда аз таркиби маҳлули бинарӣ чунин аст:

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i = P^0 (1 - x_2) \quad (\text{IV. 1})$$

Фишори парсиалии ҳалқунанда P_i ба ҳиссаи молии он x_i дар маҳлул мутаносиб аст (расми IV. 1).



Расми IV. 1. Вобастагии фишори парсиалӣ ва умумии буғи маҳлули дукомпонтаи идеалӣ ба таркиб

Бо зиёдшавии миқдори компоненти дуюм дар маҳлул фишори парсиалии ҳалқунанда дар сатҳи маҳлул кам мешавад. Ин камшавӣ мувофиқи қонуни Раул ба амал меояд.

Мувофиқи қонуни Раул, камшавии нисбии фишори буғи ҳалқунанда дар сатҳи маҳлул ба ҳиссаи молии моддаи ҳалшуда баробар аст:

$$\frac{P^0 - P^1}{P^0} = x_2 \quad (\text{IV. 2})$$

Муодилаҳои (II.1) ва (II.2)-ро танҳо ба чунин маҳлулҳое татбиқ намудан мумкин аст, ки фишори буғи сери (машбӯи) онҳо чун гази идеалӣ рафтор менамояд.

$$f_i = f^0 x_i = f^0 (1 - x_2) \quad (\text{IV.3})$$

Маҳлулҳое, ки дар ҳар гуна ғализат ва ҳарорат ба қонуни Раул иттиҳат мекунанд, **маҳлулҳои идеалӣ** номида шудаанд. Масалан, бензол-толуол, гексан-октан, бензол-дихлорэтан.

Шарти термодинамикии паҳншавии (тақсимшавии) мувозирати як компонент дар байни маҳлул ва буғ баробарии потенциали кимиёии ин компонент дар ду фаза мебошад.

$$\mu_{i \text{ маҳлул}} = \mu_{i \text{ буғ}}$$

Агар маҳлул идеалӣ бошад, пас он ба қонуни Раул иттиҳат мекунад ва

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln x_i \quad \text{буда,} \quad (\text{IV. 4})$$

$\mu_i(T)$ –потенциали кимиёии компоненти ҳолис дар фишори P ва ҳарорати T аст.

Маҳлулҳои беҳад рақик низ ба қонуни Раул итоат мекунанд.

Ҳаҷми маҳлулҳои идеалӣ ҳосияти аддитивӣ аст, яъне ҳаҷми умумии маҳлулҳои идеалии ташкилшуда ба маҷмӯи ҳаҷми компонентҳои ҷудогона баробар аст. Дар ин сурат тағйирёбии ҳаҷми зимни ташкил шудани маҳлули идеалӣ масофӣ ба сифр аст, яъне:

$$\Delta v = 0$$

Ҳамчунон, омӯзиши функсияҳои термодинамикӣ нишон дод, ки тағйирёбии энталпияи маҳлули идеалӣ масофӣ ба сифр аст, яъне

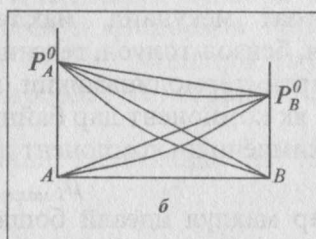
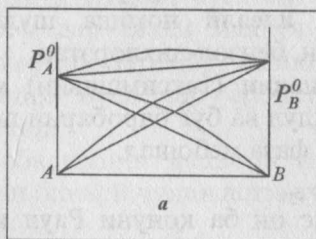
$$\Delta H = 0$$

Ин шароит далели он аст, ки зимни ташкилшавии маҳлулҳои идеалӣ гармии раванд тағйир намеёбад, чунки дар байни молекулаҳо таъсири мутақобилаи кимиёӣ ба амал намеояд.

Маҳлулҳои воқеӣ (реалӣ)

Қонунҳои идеалии маҳлулро дар тамоми шароитҳо истифода бурда намешавад, чунки мисоли маҳлулҳои идеалӣ вучуд надорад, танҳо як теъдоди муайяни маҳлулҳои реалӣ ба ҳосияти маҳлулҳои идеалӣ мутобикат менамоянд.

Маҳлулҳои реалӣ ба қонуни Раул итоат намеkunанд. Фишори парсиалии чунин маҳлулҳо ва инчунин фишори умумиашон аз қимати аддитивӣ зиёд ё кам мебошад (Расми IV.2).



Расми IV. 2. Вобастагии фишори буги сер аз таркиби система. Майлқунӣ аз қонуни Раул. а – мусбӣ, б – манфӣ.

Маҳлулҳои аз қонуни Раул майли (инҳирофи) мусбат дошта чунинанд: атсетон – этанол, об – метанол. Системҳои об – тезоби

нитрат, об – тезоби хидрогенхлорид, хлороформ – атсетон, хлороформ – бензол аз қонуни Раул майли манфӣ доранд.

Сабаби майлкунӣ (инҳироф)-и мусбат дар он аст, ки молекулаҳои табиатан гуногун дар маҳлул ба якдигар нисбат ба молекулаҳои яксон бо қувваи камтар кашида мешаванд. Бинобар ин гузаштани молекулаҳои маҳлул ба фазаи газӣ нисбат ба гузаштани молекулаҳои моеъи ҳолис осонтар мешавад.

Дар мавриди ба ҳам кашида шудани молекулаҳои гуногун дар маҳлул гузаштани молекулаҳо ба фазаи газӣ душвор гашта, майлкунии (инҳирофи) манфӣ аз қонуни Раул дида мешавад.

§ IV. 4. ТАҚТИРИ МАҲЛУЛҲОИ МОЕЪ

Агар ду моддаи дар маҳлулбуда, яъне ҳалқунанда ва моддаи ҳалшуда бухоршаванда (муфар) бошад, буг дорои ҳар ду компонент мешавад. Вале таносуби ин компонентҳо дар буг ва моеъ гуногун мебошад. Танҳо барои системаҳои ки дар он фишори буғи компоненти ҳолиси $A - P^o_A$ ба фишори буғи компоненти ҳолиси $B - P^o_B$ баробар аст, таркиби буғ ва моеъ яксон мешавад.

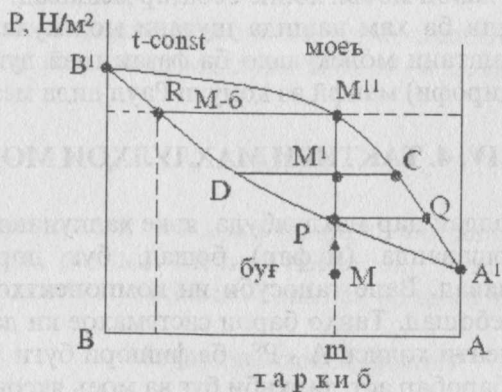
Гуногунии таркиби буғ ва моеъ имконият медиҳад, ки маҳлули моеъ тавассути тақтир ба қисматҳои таркиби ҷудо карда шавад.

Диagramмаи вобастагии фишори буғи машбуъ аз таркиб, дар шароити собит будани ҳарорат, (изотермаи $D = f(N)$) дар расми IV.3 нишон дода шуда аст. Diagramма аз се қисмат иборат аст: қисми болоӣ – фазаи моеъ, миёна - фазаи ҳетерогенӣ, ки мобайни ду хати мунҳанӣ (қач) қарор гирифтааст ва поёнӣ – фазаи буғ. Дар тири горизонталӣ (уфуқӣ) таркиби фазаҳои моеъ ва буғ тавассути $N_B = 1 - N_A$, $N^b = 1 - N^b_A$, $N_A = 1 - N_B$ ва $N^b = 1 - N^b_B$ ифода мегардад. N_A ва N_B ҳиссаи молии компонентҳои A ва B дар моеъ, N^b_A ва N^b_B - ҳиссаи молии компонентҳои A ва B дар буғ мебошад.

Ҳар гуна нуқтаи дар ҳамвори diagramма бударо ба ғайр аз фазаи ҳетерогенӣ тавассути координатҳои P ва N муайян намудан мумкин аст. Нуқтаҳои фигуративии дохили фазаи ҳетерогениро бо таносуби вазнии буғ ва моеъ бо ёрии қоидаи фашанг ба даст меоранд.

Азбаски системаи ду фазагӣ дар ҳарорати доимӣ бисёрварианта аст, ба ҳар як фишори ихтиёран гирифташуда таркиби муайяни ҳар ду фаза мувофиқ меояд.

Барои мисол дар диаграмма (расми IV.3) нуқтаи фигуративии М-ро мегирем.



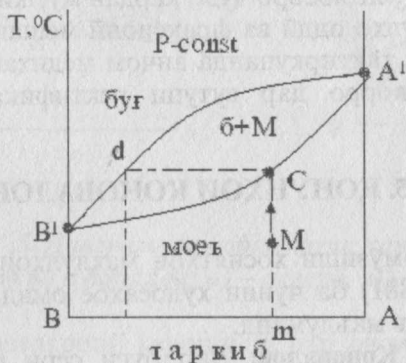
Расми IV.3. Диаграммаи вобастагии фишори буғи сер аз таркиб системаи дукомпонентаи идеалӣ

Зимни баланд кардани фишор, агар таркиби буғ бетағйир бошад, он ба хати рости mM ҳаракат мекунад. Ҳангоми расидан ба нуқтаи Р, яъне ба қачхатаи буғ, тарокуми буғ оғоз мешавад ва ба пайдошавии қатраҳои аввалини моеъ нуқтаи Q мувофиқат мекунад. Вақте, ки фишор то mM' зиёд мешавад, система аз моеъ (нуқтаи C) ва буғ (нуқтаи D) иборат мешавад. Миқдори нисбии онҳоро бо қонуни фаҳанг ҳисоб кардан мумкин аст.

$$\text{миқдори моеъ} / \text{миқдори буғ} = \frac{DM^1}{M^1C}$$

Ниҳоят, вақте, ки фишор то нуқтаи M'' афзояд, боқимондан буғ тарокум мешавад. Охири хубобҳои буғ ба нуқтаи R мувофиқ меояд. Зимни боз ҳам баланд кардани ҳарорат нуқтаи фигуративии система ба соҳаи моеъ мегузарад.

Вобастагии ҳарорати чўшиши маҳлули моеъ ба таркиби буг ва моеъ бо диаграммаи вобастагии ҳарорати чўшиш ба таркиб ифода карда мешавад (расми IV.4).



Расми IV.4. Диаграммаи вобастагии ҳарорати чўшиши ба таркиб

Фишори система доимӣ нигоҳ дошта мешавад. Ин диаграмма низ аз се соҳа: - болоӣ-фазаи буг, мобайнӣ-фазаи ҳетерогенӣ ва поёнӣ-фазаи моеъ ташкил ёфтааст. Ҳаминро бояд қайд кард, ки ин диаграмма акси оинагии диаграммаи P-N (расми IV.3) мебошад. Тавассути ин диаграмма (расми IV.4) раванди тақриро бо чўдокунии компонентҳои маҳлули моеъ мушоҳида мекунем. Маҳлули таркибаш а-ро то ҳарорати чўшиш – нуқтаи b гарм мекунем. Дар нуқтаи b молекулаҳои аввалини буг ҳосил мешаванд. Аз нуқтаи b то нуқтаи C ҳарорат тағйир намеёбад ва дар ин нуқта катраҳои охирини моеъ ба буг табдил меёбанд.

Дар фазаи ҳетерогенӣ дар ҳар як нуқтаи фигуративӣ таркиби моеъ тавассути қоидаи фашанг муайян карда мешавад. Дар натиҷа баъди конденсатсия (тароқум) маҳлули дар нуқтаи C ҳосилшуда аз компоненти A бойтар аст, чунки он ҳарорати чўшиши камтар дорад. Яъне

$$N_A^0 < N_B^0$$

Ин амалро давом дода, аз нуқтаи d то нуқтаи e мерасонем, ки дар ин ҳолат таркиб N' аст ва $N'a > N'b$. Агар бугро конденсатсия

намуда боз тақтир намоем, мо таркиберо ба даст меорем, ки аз компоненти А боз ҳам ғанитар мешавад.

Ин равандро чандин маротиба такрор намуда, билохира компонентҳои маҳлули моеъро ҷудо кардан мумкин аст.

Тақтири маҳлулҳо оддӣ ва фраксионӣ мешавад ва онро дар дастгоҳҳои маҳсули тақтиркунанда анҷом медиҳанд. Дар шароити истехсолӣ ин корро дар сутуни ректификатсионӣ анҷом медиҳанд.

§ IV.5. ҚОНУНҲОИ ҚОНОВАЛОВ

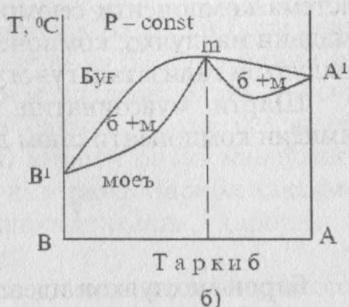
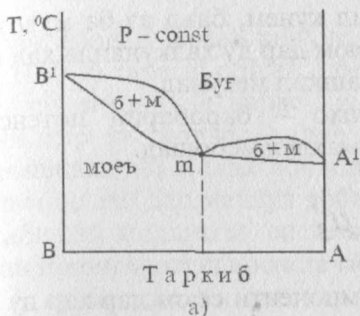
Дар натиҷаи омӯзиши хосиятҳои маҳлулҳои устувор Д. П. Коновалов (соли 1881) ба чунин хулосаҳои омад, ки он ҳамчун қонунҳои Коновалов маълуманд.

Қонуни 1-уми Коновалов: Дар буғи сери бо маҳлул дар мувозинатбуда, ҳамон компоненте бештар аст, ки илова намудани он ба маҳлул фишори умумиро зиёд ва ҳарорати ҷӯширо паст мекунад.

Ин қонунро бо диаграммаи P-N ва T-N ташреҳ намудан мумкин аст. Дар ҳақиқат аз расмҳои (IV.3) ва (IV.4) мебинем, ки зимни интиқол аз нуқтаи С то Д таркиби буғ аз компоненти В бой мегардад, чунки фишори буғи машбӯӣ зиёд дорад, бинобар ин дар фазаи буғ фишори умумиро зиёд мекунад. Айнан ҳамин чизро дар диаграммаи T-N мушоҳида мекунем. Ҳангоми гузаштани моеъ ба буғ аз нуқтаи С то нуқтаи Д таркиби буғ аз компоненти В ғанӣ мегардад, чунки вай ҳарорати паст ҷӯшиш дорад ва ба ин сабаб ҳарорати ҷӯшиши маҳлули моеъ низ кам мешавад.

Барои баъзе маҳлулҳои реалӣ майлқунӣ аз қонуни Раул метавонад то дараҷаи калон бошад, ки дар қачхаттаи вобастагии фишори умумӣ аз таркиби система нуқтаҳои пайдо мешаванд, ки фишори буғи система назар ба фишори буғи компоненти тозаи зудбухоршаванда зиёд (зимни майлқунии манфӣ) бошад. Дар натиҷаи ин, дар вобастагии фишори умумӣ нуқтаҳои аъзамӣ ва ё асғарӣ пайдо мешаванд.

Дар диаграммаҳои вобастагии ҳарорати ҷӯшиш ва фишор ба таркиби чунин системаҳо нуқтаҳои азеотропӣ мавҷуданд (расми IV.5a ва расми IV.5 б).



Расми IV.5. Диаграмми вобастагии ҳарорати ҷӯшиш аз таркиб бо нуқтаҳои: а) – асгарӣ, б) – аъзамӣ

Нуқтаҳои азеотропӣ (нуқтаи m дар расми IV.5а ва IV.5 б) чунин нуқтае мебошад, ки дар он ҳамаи компонентҳои система якҷоя бухор мешавад.

Барои системаҳои азеотропӣ қонуни дуҷуми Коновалов татбиқ мешавад.

Дар нуқтаҳои экстремуми фишори умумии буг таркиби маҳлул ва буг яксон мебошад. Чунин маҳлулҳо азеотропӣ номида шудаанд.

Маҳлулҳои азеотропиро тавассути тақтири чузъӣ ба компонентҳои ҳолис ҷудо кардан ғайриинкон аст. Маҳлули азеотропӣ дар ҳарорати доимӣ бе тағйирбии таркиб мечӯшад.

Маҳлулҳои азеотропиро бо усулҳои зерин ба компонентҳои ҳолис ҷудо кардан мумкин аст:

1. Тавассути тақтир дар фишори паст (вакуум) ва ё баланд
2. Ҳосилшавии пайвасти кимиёӣ бо яке аз компонентҳои омехтаи азеотропӣ.
3. Ҳамроҳ намудани компоненти сеюм.

§ IV.6. ТАҚСИМШАВИИ МОДДА ДАР ДУ ҲАЛҚУНАНДАИ ОМЕХТАНАШАВАНДА

Зимни омехтани ду моеъи ҳолиси байни худ ҳалнашаванда, ё ин ки бадҳалшаванда, ду қабати моеъ ташкил мешавад, ки дар мавриди яқум аз моеъҳои ҳолис иборат буда, дар мавриди дуҷум маҳлулҳои ҳар ду моддаҳоро ташкил медиҳад. Агар ба чунин

система компоненти сеюмо дохил кунем, баъд аз ба мувозинат омадани маҳлулҳо, компоненти сеюм дар ду ҳалқунанда ҳал шуда маҳлулҳои ғализаташ гуногунро ташкил мекунад.

Шарти мувозинатии маҳлулҳо – баробарии потенциали кимиёии компоненти сеюм дар ду маҳлул мебошад.

$$\mu_3' = \mu_3''$$

Барои маҳлулҳои идеалии компоненти сеюм дар ҳар ду фаза навистан мумкин аст, ки

$$\mu_3^{0'} + RT \ln x_3' = \mu_3^{0''} + RT \ln x_3''$$

аст.

Аз ин ҷо меёбем, ки

$$\ln \frac{x_3'}{x_3''} = \frac{\mu_3^{0''} - \mu_3^{0'}}{RT} = \text{const} \quad (\text{IV. 5})$$

ҳамин тавр,

$$\frac{x_3'}{x_3''} = k \quad (\text{IV. 5a})$$

аст.

Нисбати ғализати компонентаи сеюм дар ҳарорати доимӣ дар ду фаза бузургии доимӣ буда, зароби тақсимот ном дорад.

Дар ин ҷо: k – зароби тақсимшавӣ буда, ба ҳарорат вобаста мебошад.

Агар як моеъ об ва дигар моеъ моддаи узвӣ бошад, зароби тақсимот бо формулаи зерин ифода мегардад,

$$K_T = \frac{C_{узвӣ}}{C_{об}} \quad (\text{IV.6})$$

ки дар ин ҷо: $C_{узвӣ}$ ва $C_{об}$ ғализати компоненти сеюм дар фазаи узвӣ ва об аст.

Ин ифодаи асосии қонуни тақсимот мебошад, ки бори аввал соли 1890 аз тарафи олими олмонӣ Нернст ва баъдтар олими рус Н.Шилов пешниҳод карда шуд. Дар маҳлулҳои рақиқ тақсимшавии ҳар як моддаи ҳалшуда дар байни фазаҳо ба зариби тақсимшавии ин модда вобаста буда, қимати он аз мавҷудияти дигар моддаҳо дар маҳлул вобастагӣ надоранд. Зариби тақсимот аз табиати моддаҳои системаро ташкилдиҳанда, ҳарорат ва қувваи ионии маҳлул вобаста мебошад.

Агар моддае, ки дар ҳар ду фаза тақсим мешавад, диссоциатсия (тафкик) ва ё ассотсиатсия (иттиҳод) шавад, он гоҳ қонуни тақсимот шакли зеринро мегирад:

$$K = \frac{C_{узв}(1 - \alpha_{узв})}{C_{об}(1 - \alpha_{об})}, \quad (IV.6a)$$

ки дар ин ҷо: $\alpha_{узв}$ ва $\alpha_{об}$ дараҷаи тафкик ва ассотсиатсияи модда дар фазаи узвӣ ва обӣ мебошад. Ин ифода танҳо барои маҳлулҳои рақиқ истифода мегардад.

Қиматҳои таҷрибавии зариби тақсимотро истифода намуда дараҷаи тафкик, ассотсиатсия ва фаъолияти моддаи ҳалшударо дар ин ё он ҳалқунанда муайян кардан мумкин аст.

Қонуни тақсимот асоси усули экстракция мебошад.

Экстракция – ҷудо кардани моддаи ҳалшуда тавассути ҳалқунандае, ки бо ҳалқунандаи якум омехта нашуда, моддаи дар он ҳалшударо дар худ бештар ҳал мекунад.

Вазни ҳосил чунин ҳалқунандаҳо чун қоида аз вазни ҳосил маҳлул кам мебошад.

Экстракция ба қонуни тақсимот асос ёфта аст: ҳар қадаре, ки зариби тақсимот аз як фарқ кунад, ҳамон қадар модда пурра ҷудо мешавад. Экстраксияро ду ҳел гузаронидан мумкин аст: як қарата ва қисмӣ. Дар экстраксияи якқарата экстрагент якбора пурра ҳамроҳ карда мешавад. Дар экстраксияи қисмӣ экстрагентро қисм – қисм илова мекунад.

Барои мисол тақсимшавии йодро дар об ва чорхлориди карбон дида мебароем.

Зариби тақсимоти он дар 25°C баробари 85,5 аст. Баъди илова намудани чорхлориди карбон ба маҳлули йод дар об, омехта карда баъди ором гузоштан, фазаҳои об ва чорхлориди карбон

чудо мешаванд. Дар натиҷаи ин йод аз маҳлули обӣ ба фазаи чорхлориди карбон мегузарад. Барои пурратар гузаштани экстраксия чорхлориди карбонро на якбора ба пуррагӣ, балки қисм – қисм илова намудан ба нафъи кор аст.

Фарз мекунем, ки дар V м³ маҳлули обӣ q_0 кг йод мавҷуд аст, ки онро бо ҳиссаҳои ҳаҷми (v м³) чорхлориди карбон ихроҷ намудан лозим аст. Мувофиқи қонуни тақсимот муқаррар кардан мумкин аст, ки пас аз экстраксияи яккарата миқдори йоди истиқрочшуда

$$q_1 = \frac{q_0 V}{K \cdot g + V} \quad (\text{IV.7})$$

ва баъди n -крат экстраксия гузаронидан

$$q = q_0 \left[1 - \frac{V}{(K \cdot g + V)^n} \right] \text{кг} \quad (\text{IV.8})$$

аст.

Ҳамин тавр, агар $V=1$ м³, $v=1$ м³ ва $K=85,5$ бошад, зимни экстраксияи яккарата бо тамоми ҳаҷми CCl_4

$$q_1 = q_0 \frac{1}{85.5 + 1} = 0.0115 \text{кг} \quad \text{йод}$$

ва дар мавриди даҳ бор бо $0,1$ м³ ҳалқунанда гузаронидани экстраксия

$$q = q_0 (1 - 0.0115) \approx q_0 \text{кг} \quad \text{йод,}$$

яъне қариб ҳамаи йод аз маҳлули обӣ чудо карда мешавад.

§ IV.7. МАҲЛУЛИ ГАЗҲО ДАР МОЕЪҲО

Ҳалшавии газҳоро дар моеъҳо инчунин **абсорбсияи газҳо бо моеъҳо** меноманд.

Ҳалшавандагии (инҳилолияти) газ, ки бо *мол дар 100 гр ҳалқунанда* ифода мегардад, дар ҳарорати доимӣ ба фишори он дар сатҳи маҳлул мутаносиб аст (**қонуни Генри**).

$$C = K' P \quad (\text{IV. 9})$$

Дар ин ҷо: C – ғализати молялии газ дар маҳлул, P – фишори газ, K' – зариби ҳалшавандагӣ (инҳилолият) мебошад, ки аз табиати газ, ҳалқунанда ва ҳарорат вобаста мебошад.

Агар зимни ҳалшавӣ газҳо ба таомули кимиёӣ ворид гарданд, қонуни Генри иҷро намешавад.

Сеченов И. М. ҳалшавандагии (инҳилолияти) газҳоро омӯхта, муайян намуд, ки электролитҳо дар маҳлул ҳалшавандагии (инҳилолияти) газҳоро кам мекунад.

$$C = C_0 e^{-Kc}, \text{ ё ин ки } \lg \frac{x}{x_0} = -Kc \quad (\text{IV.10})$$

Дар ин ҷо: x ва x_0 - мутаносибан ҳиссаи молии газ дар маҳлули ғализаташ C ва ҳиссаи молии газ дар оби ҳолис мебошад.

K – собитаи ба ҳамин намак махсус буда, он аз табиати газ ва ҳарорат вобаста аст. Ҳалшавандагии газҳо аз ҳарорат вобаста буда, миқдори ин вобастагӣ барои маҳлулҳои идеалӣ ва беҳад рақик чунин намуд дорад:

$$\ln \frac{x_1}{x_2} = -\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{IV. 11})$$

λ – гармии ҳалшавии газ дар маҳлули машбӯъ,

x_1 ва x_2 – ҳалшавандагии газ (ҳиссаи молӣ) дар ҳароратҳои T_1 ва T_2 .

§ IV.8. ХОСИЯТИ МАҲЛУЛИ ҒАЙРИЭЛЕКТРОЛИТ

Маҳлулҳо бо бисёр хосиятҳояшон аз моеъҳои ҳолис фарқ мекунанд. Масалан, фишори буғи ҳалқунанда дар сатҳи маҳлул нисбат ба фишори он дар сатҳи моеъи ҳолис камтар аст (**қонуни Раул**).

Моддаи ҳалшуда як қисми ҳаҷми маҳлулро ишғол намуда, ғализати зарраҳои ҳалқунандаро кам мекунад ва таносубан адади ба буғ гузаштан онро кам мекунад.

Ду хосияти маҳлулҳо натиҷаи қонуни Раул мебошанд: ҳарорати ҷомидшавии маҳлулҳо пасттар ва ҳарорати ҷӯшиши маҳлулҳо нисбат ба ҷӯшиши ҳалқунандаи ҳолис баландтар мебошад. Пастшавии ҳарорати ҷомидшавӣ ва баландшавии ҳарорати ҷӯшиши маҳлулҳои ғайриэлектродит ба ғализати молялии онҳо мутаносиби рост мебошад. Дар натиҷа маҳлулҳои обӣ дар ҳарорати аз 100°C болотар ҷӯшида, дар ҳарорати аз 0°C пасттар ях мекунанд.

Бинобар ин бо зиёдшавии ғализати моддаи бухорнашаванда ҳарорати ҷӯшиши маҳлул низ зиёд мешавад. Муодилаи вобастагии ҳарорати ҷӯшиш ба таркиб чунин аст:

$$\Delta T = \frac{RT^0 \cdot T}{\Delta H_6} \cdot N_2 \quad (\text{IV. 12})$$

Дар ин муодила T^0 - ҳарорати ҷӯшиши ҳалқунандаи ҳолис, T - ҳарорати ҷӯшиши маҳлул, ΔH_6 - тағйиребии энталпияи бухоршавӣ ва N - ҳиссаи молии моддаи ҳалшуда мебошад.

$\Delta T = T - T^0$ буда, барои маҳлулҳои хеле рақик T тарқибан масофӣ ба T^0 ($T \approx T^0$) баробар буда, $n \gg n_2$ мебошад. ΔH_6 - ро массовӣ ба энталпияи бухоршавии ҳалқунанда (муҳаллил) гирифта, аз ғализати ҳиссаи молӣ ба ғализати молялӣ мегузарем ва барои тағйиребии ҳарорати ҷӯшиши маҳлул чунин муодиларо ҳосил мекунем:

$$\Delta T = K_3 \cdot m \quad (\text{IV. 13})$$

Дар ин муодила m - ғализати молялӣ, K_3 - собитаи эбулиоскопӣ мебошад ва он ба

$$K_3 = \frac{RT_0}{1000 \cdot \Delta H_f} \quad (\text{IV. 14}).$$

баробар аст.

Усулҳои ба муайян намудани ҳарорати ҷӯшиши маҳлулҳо – **эбулиоскопия** ва усули ба пастшавии ҳарорати ҷомидшавӣ асос-ёфта – **криоскопия** номида шудаанд. Ин ченкуниҳо – махсусан – криометрия аҳамияти калони амалӣ доранд. Азбаски $\Delta t_{\text{ҷомидшавӣ}}$ ба ғализати молли маҳлул мутаносиб аст, бо ин усул массаи молярӣ моддаи ҳалшударо муайян намудан мумкин аст.

$$\Delta t = K \cdot m \quad (\text{IV. 15})$$

Дар ин ҷо:

$$K = \frac{RT^2}{1000 \cdot l} \text{ – собитаи криоскопӣ} \quad (\text{IV. 16})$$

аст.

m – ғализати молялии маҳлул;

l – гармии ғудозиши ҳалкунанда аст.

Маълум аст, ки

$$m = \frac{a \cdot 1000}{M \cdot b} \quad (\text{IV. 17})$$

мебошад. Дар ин ҷо: a – массаи намунаи моддаи ҳалшуда ва b – массаи ҳалкунанда аст.

Аз муодилаҳои (IV. 15) ва (IV. 17) меёбем, ки

$$M = \frac{K \cdot a \cdot 1000}{b \cdot \Delta t} \quad (\text{IV. 18})$$

аст.

§ IV.9. ДИФФУЗИЯ ВА ОСМОС ДАР МАҲЛУЛҶО

Худ ба худ омехташавии зарраҳои моддаи ҳалшударо **диффузия** гӯянд.

Диффузия – ин раванди худ ба худ баробаршавии ғализати моддаи ҳалшуда дар тамоми ҳаҷми маҳлул мебошад.

Қимати миқдории диффузияро ҳисоб мекунем. Бигузор дар масофаи x_1 ғализати маҳлул c_1 буда, дар масофаи $x_2 - c_2$ бошад ва фарз мекунем, ки $c_1 > c_2$ аст. Градиенти ғализат, яъне тағйирёбии ғализат дар воҳиди масофа баробари

$$\frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{IV. 19})$$

аст. Аломати (-) камшавии ғализатро нишон медиҳад, чунки $c_1 > c_2$ аст.

Мувофиқи қонуни **Фик** миқдори моддаи ҳалшуда (m), ки дар воҳиди фосилаи вақти t аз буриши кундалангини S мегузарад, бо муодилаи

$$m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot t \quad (\text{IV. 20})$$

ифода мегардад. Дар ин ҷо: D – зариби диффузия мебошад, ки он мувофиқи муодилаи Эйнштейн – Смолуховский ба

$$D = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r} \quad (\text{IV. 21})$$

баробар аст.

Дар ин ҷо: R – собитаи газӣ, T – ҳарорат бо Келвин, η – часпакии ҳалқунанда, r – нумқутри зарраҳои моддаи ҳалшуда мебошад.

Аз муодилаи Фик инчунин суръати диффузияро муайян намудан мумкин аст:

$$v = \frac{m}{t} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{IV.22})$$

Осмос

Осмос – ин раванди аз байни мембранаи нимноқил гузаштани молекулаҳои ҳалкунанда аз ҳалкунандаи ҳолис ба маҳлул мебошад (ё ин ки аз маҳлули рақиқтар ба маҳлули ғализтар гузаштани молекулаҳои ҳалкунанда мебошад).

Фишори осмосӣ – ин фишори иловагист, ки барои ба мувозинат овардани маҳлул бо ҳалкунандаи ҳолиси аз ҳамдигар бо мембранаи ҷудобуда, ба маҳлул бо он таъсир намудан лозим аст. Мувофиқи қонуни Вант – Гофф фишори осмосии маҳлулҳои рақиқи ғайриэлектродит ба ғализати молярии маҳлул ва ҳарорат мутаносиб мебошад.

$$\pi = CRT, \quad (\text{IV. 23})$$

$$C = \frac{n}{V}$$

Аз ин ҷо:

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad (\text{IV. 24})$$

Осмос дар организмҳои ҳайвонот ва растаниҳо нақши хеле муҳим дорад, чунки дар узвҳои ҳайвонот ва растаниҳо миқдори хеле зиёди мембранаҳои нимноқил мавҷуд аст. Дар дохили ҳуҷайраҳои растаниҳо фишори осмосӣ ҳолати тарангиро нигоҳ медорад, ки онро **тургор** мегӯянд. Фишори осмосии растаниҳо $5 \cdot 10^5 \div 20 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ -ро ташкил медиҳад ва он сабаби аз решаҳо то ба охири барги дарахтон расидани оби дар заминбуда мебошад.

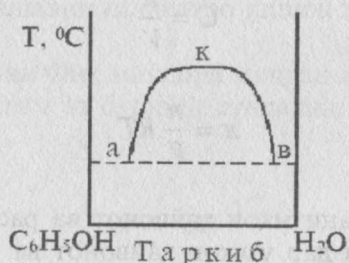
Агар ҳуҷайраҳои ҳайвонот ё растаниро ба оби муқаттар гузорем, ҳодисаи ба дохили ҳуҷайра гузаштани обро мушоҳида мекунем. Дар натиҷаи ин ҳуҷайра хеле варам карда, дар охир мекафад ва маҳлули дохили ҳуҷайра мерезад. Чунин вайроншавии ҳуҷайраҳо **лизис** номида шуда, агар эритроцитҳо вайрон шаванд, **гемолиз** номида мешавад. Дар маҳлули ғализи намакҳо баръакс фушурдашавии ҳуҷайраҳо ба амал меояд (плазмолиз), чунки об аз ҳуҷайра ба берун мегузарад. Аз ин лиҳоз, ба организми зинда танҳо маҳлулҳои изотониро гузаронидан мумкин аст (изотонӣ – яъне баробарии ғализатҳои ду маҳлул).

IV. 10. ИНҲИЛОЛИЯТИ (ҲАЛШАВАНДАГИИ) ҲАМДИГАРИИ МОЕЪҶО

Ҳалшавандагии байни ҳамдигарии моеъҳо ба табиати онҳо вобаста мебошад. Дар ҳолати умумии се навъи ҳалшавандагии моеъҳоро фарқ мекунад.

1. Моеъҳои байни худ пурра ҳалшаванда, ки дар натиҷаи ҳалшавии онҳо маҳдули якҷинса (ҳомогенӣ) ташкил мешавад. Масалан об ва глицерин, спирт ва об.
2. Ду моеъ байни худ маҳдудан ҳал мешаванд, масалан, ҳалшавии маҳдуди фенол дар об, об ва анилин.
3. Навъи сеюм аз моеъҳои иборат мебошад, ки байни ҳамдигар омехта намешаванд, об ва бензол, об ва симоб мисоли он аст.

Раванди ҳалшавии маҳдуди ду моеъро дар мисоли системаи бинарии об ва фенол дида мебароем (расми IV.6).



Расми IV.6. Диаграммаи ҳолати системаи фенол – об

Чӣ тавре, ки дар расм мебинем, бо баландшавии ҳарорат ҳалшавандагии ҳамдигарии моеъҳо зиёд мешавад. Ин раванд то даме давом мекунад, ки ду моеъ беинтиҳо байни худ ҳал мешавад. Аз ин сабаб, бо зиёдшавии ҳарорат дар системаи фенолу об ғализати фенол дар қабати обӣ ва ғализати об дар қабати фенолӣ меафзояд. Дар расм нуктаи к ба ҳарорате, ки дар он пайдошавӣ ё нестшавии фазаи дуюм сар мешавад, мувофиқан ҳарорати ҳетерогенизатсия ва ҳомогенизатсия номида мешавад. Яъне қачхаттаи а к в вобастагии ҳарорати ҳетерогенизатсия (ва ё ҳомогенизатсия) маҳлулро аз таркиби он ифода мекунад.

Нуктаи а ғализати фенолро дар об ва нуктаи в обро дар фенол нишон медиҳад. Нуктае, ки дар дохили қачхаттаи а к в қарор гирифтааст, ба ҳолати ҳалшавии маҳдуди фенол ва об мутобиқат

мекунад ва нуқтае, ки дар беруни хати а к в қарор гирифтааст, ба маҳлули ҳомогенӣ мутобиқат дорад.

Ҳарорате, ки дар он беҳудуд ҳалшавии компонентҳо сар мешавад, ҳарорати бухронии болоӣ ном дорад ва нуқтаи к нуқтаи бухронии болоӣ номида шудааст.

Болотар аз ин нуқта, моеъҳо дар ҳамагуна таркиб омехта мешаванд ва омехтаи якҷинсаро ташкил медиҳанд. Ба монанди нуқтаи болоии бӯҳронӣ моеъҳо маҳлули нуқтаи поёнии бухронидоштаро ташкил дода метавонанд.

Мавҷудияти нуқтаҳои болоӣ ва поёнии бӯҳронӣ ба табиати маҳлул вобаста аст. Агар раванди омехташавии моеъҳо экзотермӣ ($\Delta H > Q$) бошад, ҳалшавии моеъҳо байни ҳамдигар бо пастшавии ҳарорат зиёд мешавад ва диаграммаи вобастагии байни ҳам ҳалшавии моеъҳо аз ҳарорат дорои нуқтаи поёни бӯҳронӣ мебошад. Зимни эндотермӣ будани раванди омехташавӣ ($\Delta H > Q$) дар диаграмма нуқтаи болоии бухронӣ пайдо шуда, бо зиёдшавии ҳарорат ҳалшавии ҳамдигарии моеъҳо меафзояд.

Мафҳумҳои асосӣ

1. **Маҳлулҳо** – омехтаҳои ҳомогенӣ мебошанд, ки аз якҷанд компонентҳо иборат буда, ҳар яки он дар ҳаҷми маҳлул дар шакли молекула, атом ё ионҳо паҳн шудаанд.
2. **Зариби тақсимшавӣ** – нисбати ғализати компонентаи сеюм дар ҳарорати доимӣ дар ду фаза мебошад.
3. **Экстраксия** – чудо кардани моддаи ҳалшуда тавассути ҳалкунандае, ки бо ҳалкунандаи якум омехта нашуда, моддаи дар он ҳалшударо дар худ бештар ҳал мекунад.
4. **Криоскопия** – усули физикии кимиёӣ, ки ба ченкунии пастшавии ҳарорати ҷомидшавии маҳлул нисбат ба ҳалкунандаи ҳолис асос ёфтааст.
5. **Эбулиоскопия** – ба баландшавии ҳарорати ҷӯшиши маҳлул нисбат ба ҳарорати ҷӯшиши ҳалкунандаи ҳолис асос ёфтааст.
6. **Диффузия** – ин раванди худ ба худ баробаршавии ғализати моддаи ҳалшуда дар тамоми ҳаҷми маҳлул мебошад.
7. **Осмоз** – ин раванди аз байни мембранаи нимноқил гузаштани молекулаҳои ҳалкунанда аз ҳалкунандаи ҳолис ба маҳлул мебошад.

8. **Тургор** – ин дар дохили хучайраҳои растаниҳо ҳолати тарангири нигоҳ доштани фишори осмосӣ мебошад.
9. **Плазмолиз** - ин фушурдашавии хучайраҳо дар маҳлули ғализи намакҳо мебошад, чунки об аз хучайра ба берун мегузарад.
10. **Маҳлулҳои азеотропӣ** – ин чунин маҳлулҳои мебошанд, ки таркиби маҳлул ва буғи он яксон мебошад.

Саволҳои санҷишӣ

1. Маҳлул чист? Намуди маҳлулҳо.
2. Тарзи ифода намудани ғализати маҳлулҳо.
3. Маҳлулҳои идеалӣ ва беҳад рақиб.
4. Маҳлули газ дар моеъ. Қонуни Генриро шарҳ диҳед.
5. Қонуни Раул ва майлқуниҳоро аз он тавсиф намоед. Маҳлулҳои воқеӣ.
6. Тақтири маҳлулҳои бинарӣ. Диаграммаи таркиб – фишори системаи дукомпонентаи идеалиро таҳлил намоед.
7. Қонуни якуми Коновалов.
8. Диаграммаи таркиб ва фишори системаи бинариро бо максимум ва минимум таҳлил намоед. Қонуни дуҷуми Коновалов.
9. Маҳлули азеотропӣ чист? Онро чӣ тавр ба компонентҳои ҳолис ҷудо кардан мумкин аст?
10. Экстрақсия чист? Он чанд ҳел мешавад ва кадоми он ба навъи қор аст?
11. Криоскопия чист? Маънои физикии собитаи криоскопиро шарҳ диҳед.
12. Эбулиоскопия чист? Собитаи эбулиоскопӣ чист?
13. Осмос ва фишори осмосӣ.
14. Аҳамияти ҳодисаи осмос дар табиат.
15. Ҳодисаҳои лизис, гемолиз, плазмолизро шарҳ диҳед.

Саволҳои тестӣ

1. Ғализати молярӣ ин:
 - а) миқдори моли модда дар як литр маҳлул;
 - б) миқдори моли модда дар 1000 грамм ҳалқунанда;
 - в) миқдори грамм – эквиваленти модда дар як литр маҳлул;
 - г) массаи компоненти дуюм дар воҳиди массаи маҳлул;
 - д) миқдори массаи модда дар 100г маҳлул.

2. Ғализати нормалӣ ин:
- миқдори моли модда дар як литр маҳлул;
 - миқдори моли модда дар 1000 грамм ҳалқунанда;
 - миқдори грамм – эквиваленти модда дар як литр маҳлул;
 - массаи компоненти дуҷум дар воҳиди массаи маҳлул;
 - миқдори массаи модда дар 100г маҳлул.
3. Ғализати ҳиссаи молӣ ин:
- миқдори моли модда дар як литр маҳлул;
 - миқдори моли модда дар 1000 грамм ҳалқунанда;
 - миқдори грамм – эквиваленти модда дар як литр маҳлул;
 - массаи компоненти дуҷум дар воҳиди массаи маҳлул;
 - миқдори массаи модда дар 100г маҳлул.
4. Суръати диффузияро бо формулаи зерин ҳисоб кардан мумкин аст:
- $\mathcal{J} = DS \frac{\Delta C}{\Delta X}$;
 - $\mathcal{J} = -DS \frac{\Delta C}{\Delta X}$;
 - $\mathcal{J} = \frac{D}{S} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X}$;
 - $\mathcal{J} = \frac{S}{D} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X}$;
 - $\mathcal{J} = -DS \cdot \frac{\Delta X}{\Delta C}$.
5. Собитаи эбулиоскопии об 0,512 мебошад. Ҳарорати ҷӯшиши маҳлули 5%-и шакар $C_{12}H_{22}O_{11}$ дар об муайян карда шавад.
- 100,20 °C;
 - 100,06 °C;
 - 101,16 °C;
 - 100,02 °C;
 - 100,11 °C.
6. Ҳарорати гудозиши фенол 40°C аст. Маҳлуле, ки дар 12,54г фенол 0,172г ацетанилид C_8H_9ON ҳал карда шудааст, дар 39,25°C ях мекунад. Гармои гудозиши фенол чӣ гуна аст?
- 101,05 Ч/г;
 - 110,30 Ч/г;
 - 109,5 Ч/г;
 - 105,4 Ч/г;
 - 112,6 Ч/г.
7. Фишори буғи атсетони холис дар 20°C 23940 Па мебошад. Фишори маҳлули камфара дар атсетон, ки дар 200г атсетон 5г камфара дошт, 23710 Па аст. Массаи молекулии камфара баробар аст, ба:
- 129;
 - 510;
 - 135;
 - 151;
 - 160.
8. Ғализати молялии маҳлули оби глитсерин $C_3H_8O_3$, ки дар – 0,52 °C ях мекунад, муайян карда шавад:
- 0,51 мол дар 1000г H_2O ;
 - 0,25 мол дар 1000г H_2O ;
 - 0,22 мол дар 1000г H_2O ;
 - 0,59 мол дар 1000г H_2O ;
 - 0,32 мол дар 1000г H_2O .
9. Дар як литр маҳлул 0,15г йод ҳаст. Зариби тақсимшавии йод дар байни об ва чорхлориди карбон ба 0,0117 баробар аст. Аз

махлули додашуда бо 40 см³ чорхлориди карбон чанд фоизи онро экстраксия намуда гирифтанд мумкин аст?

а) 45%; б) 70%; в) 77,4%; г) 79%; д) 76,6%.

10. Фишори буғи йод дар 90 °С 3572,4 Па ва дар 100 °С 6065,15 Па мебошад. Фишори буғи йод дар 115 °С чӣ гуна аст?

а) 12750 Па; б) 12760 Па; в) 12780 Па; г) 13102 Па; д) 12590 Па.

Адабиёт

1. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. «Физическая химия». – М.: Высшая школа, 1988. – 495с.
2. Юсуфов З. Н., Рахимова М. М., Кудратова Л. Х. «Кимиёи физикӣ». – Душанбе: Эр-граф, 2010. – 190 с.
3. Исмоилова М. А., Камилов Х. Ч., «Курси мунтахаби кимиёи физикӣ ва коллоидӣ». – Душанбе: Ирфон, 2007. – 133 с.
4. Исмоилова М. А., Камилов Х. Ч., «Маҷмӯи масъала ва машқҳо аз фанни кимиёи физикӣ ва коллоидӣ». – Душанбе: Эр-граф, 2010. – 142 с.

БОБИ V КИНЕТИКАИ КИМИЁИ

Таълимот оид ба суръати таомулҳои кимиёӣ ва қонуниятҳои суръати гузаштани равандҳои кимиёӣ вобаста ба омилҳои гуногун, яъне ғализат, ҳарорат, табиати ҳалқунанда, фишор, катализатор кинетикаи таомулҳои кимиёӣ номида мешавад.

Термодинамика ва таълимоти тавозуни-кимиёӣ танҳо бо омӯхтани статикаи таомулҳои кимиёӣ, яъне ҳолати мувозинатӣ, маҳдуд мебошад ва муайян карда метавонанд, ки ин ё он таомул то кадом дараҷа гузашта метавонад.

Лекин омилҳои вақт ба муодилаҳои термодинамикӣ дохил намешавад, бинобар ин термодинамика гуфта наметавонад, ки ин ё он раванд чанд вақт ва бо кадом роҳ сурат мегирад.

Ҷам назария ва амалия донишмандони қонуниятҳои гузаштани таомулҳои кимиёиро бо гузаштани вақт талаб мекунанд. Ба ин саволҳо кинетикаи кимиёӣ ҷавоб медиҳад. Ба ғайр аз аҳамияти амалӣ кинетикаи кимиёӣ инчунин аҳамияти калони илмӣ-назариявӣ дорад.

Кинетикаи кимиёӣ умуман аз ду қисмат иборат аст:

1. кинетикаи формалӣ (мусаввар, зоҳирӣ), ки тасвири математикӣ (формалии) суръати таомулҳои кимиёиро ифода намуда, механизми онро ба назар намегирад.
2. назарияи кинетикаи кимиёӣ, ки дар бораи механизми таомулҳои кимиёӣ маълумот медиҳад.

§V.1. КИНЕТИКАИ МУСАВВАР

Суръати таомулҳои кимиёӣ

Қонуни амали массаҳо

Тавсифи асосии таомулҳои кимиёӣ суръати он мебошад (ω). Таомулҳои гуногун бо суръати гуногун мегузаранд. Баъзе онҳо дар як чанд лаҳза, дигарашон якчанд соатҳо ва ҳатто рӯзу солҳо давом мекунанд. Дар айни замон суръати таомулҳо вобаста ба якчанд омилҳо: ғализат, вақт ва ҳарорат тағйир ёфта метавонад. Дар оянда мо ҳамаи ин мавридҳоро дида мебароем. Мо метавонем гӯем, ки суръати таомул ба тағйирёбии миқдори моддаи ба таомул дохилшаванда дар воҳиди вақт баробар аст. Лекин ин таъриф таснифоти дидашударо пурра инъикос наменаояд. Чун-

ки дар таомули кимиёӣ якчанд моддаҳо иштирок мекунанд ва моддаҳои мобайнӣ ҳосил мешаванд. Пас дар бораи суръати таомул нисбат ҳар яке аз моддаҳои дар таомул иштироккунанда, су-хан рондан мумкин аст.

Онгоҳ барои равандҳои гомофазӣ суръати (ω) таомули кимиёӣ нисбат ба ҳар яки аз компонентҳо ба тағйирёбии миқдори моддаи мазкур дар воҳиди вақт ва дар воҳиди ҳаҷм баробар мебошад.

Масалан, ба таомули $aA + bB \rightarrow rR + dD$

$$\begin{aligned} \text{а) } \omega_A &= -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt}; & \omega_B &= -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_B}{dt}; & \text{(V. 1)} \\ \text{б) } \omega_D &= \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_D}{dt}; & \omega_R &= \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_R}{dt}; \end{aligned}$$

Азбаски суръати таомули кимиёӣ ҳамеша мусбат аст, пас дар формулаҳои (V. 1) ва (V. 2) муодилаҳои (а) аломати (-) манфӣ меистанд. Ҳосилаҳои $\frac{dN_A}{dt}$ ва $\frac{dN_B}{dt}$ аломати манфӣ доранд, чунки ғализати моддаҳои аввала бо гузашти вақт кам мешавад.

Ғализати маҳсули таомул бо гузашти вақт меафзояд, бинобар ин пеш аз ҳосилаҳо аломати «+» меистад. Агар раванди гомофазӣ дар доимигии ҳаҷм ($V = \text{const}$) гузарад, пас V -ро ба зери аломати дифференциал медарорем:

$$\begin{aligned} \omega_A &= -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(\frac{N_A}{V} \right) = -\frac{dC_A}{dt}; \\ \omega_B &= -\frac{dC_B}{dt}; \quad \omega_D = \frac{dC_D}{dt}; \quad \omega_R = \frac{dC_R}{dt}; \end{aligned} \quad \text{(V. 2)}$$

Дар ин маврид суръати раванди гомофазӣ чунин таъриф карда мешавад: Суръати таомул нисбат ба ҳар як компоненти таомул ба тағйирёбии ғализати ин модда дар воҳиди вақт баробар аст.

Агар чараёни таомул ба муодилаи стехиометрӣ мувофиқ ояд, пас дар байни тағйирёбии ғализати моддаҳои аввала ва маҳсули таомул чунин таносуб мавҷуд аст:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dC_R}{dt} \quad (\text{V. 3})$$

Дар ин маврид суръати таомули кимиёӣ нисбат ба ҳар як компонент байни худ алоқаманд мешаванд ва онҳо мафҳуми суръати умумии таомул истифода мешавад.

$$\omega = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dC_R}{dt} \quad (\text{V. 4})$$

Суръати таомули кимиёӣ ба адади молекулаҳои дар воҳиди вақт ва ҳам бархӯранда, яъне ба ғализати моддаҳои ба таомул дохилшаванда бо дараҷаи ба зароби стехиометрии муодила баробар буда, мутаносиб аст. Агар таомул дар як марҳила гузарад, пас

$$\omega = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad \text{аст.} \quad (\text{V. 5})$$

Дар ин ҷо: K – собитии суръати таомули кимиёӣ мебошад. Ифодаи (V. 5) постулати асосии кинетикаи кимиёӣ, ё ин ки қонуни амали массаҳо номида мешавад.

$$\text{Агар } C_A = C_B = 1 \text{ бошад, он гоҳ } \omega = K \text{ аст.} \quad (\text{V. 6})$$

Пас, собитии суръати таомули кимиёӣ K – суръати таомул хангоми ба 1 баробар будани ғализати моддаҳои ба таомул дохилшаванда мебошад. Яъне K -ро суръати хоси таомул гуфтан мумкин аст. Аммо на ҳамеша таомули кимиёӣ дар як зина мегузарад. Дар аксар мавридҳо таомулҳо бо якчанд зинаҳои пай дар пай мегузаранд, он гоҳ суръати таомул умуман бо суръати зинаи аз ҷама сусттарин ифода карда мешавад.

Азбаски дар муодилаи (V.5) ғализати моддаҳои аввала (на моддаҳои мобайнӣ) дохил мешаванд, пас нишондиҳандаи дараҷаҳо ба зарибҳои стехиометрӣ баробар нашуда, балки ҳам қимати бутун ва ҳам касрӣ дошта метавонад. Муодилаи (V. 5) намуди зеринро мегирад:

$$\omega = KC_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \quad (\text{V. 7})$$

Ин муодила низ ифодаи қонуни таъсири массаҳо мебошад, ки аз тарафи Гулдберг ва Вааге кашф карда шудааст.

Азбаски суръати таомул бо гузаштани вақт тағйир меёбад, яъне $\omega = f(t)$, пас мафҳуми суръати миёнаи таомули кимиёӣ дохил карда мешавад.

$$\bar{\omega} = -\frac{C_A^n - C_A'}{t'' - t'} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (\text{V. 8})$$

ки дар ин ҷо: C_A^n ва C_A' - ғализати моддаҳои аввала дар лаҳзаи вақти t'' ва t' мебошад. Агар $\Delta t \rightarrow 0$, пас $\omega = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{\omega}$ (V.9) $\omega = -\frac{dC}{dt}$ суръати ҳақиқӣ мебошад.

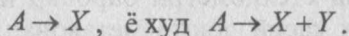
Ҳамаи муҳокимаи мо ба равандҳои гомофазӣ дар доимигии ҳарорат мувофиқ меояд.

§ V.2. ТАСНИФОТИ КИНЕТИКИИ ТАОМУЛҲО

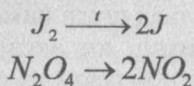
Молекулнокӣ ва тартиби таомулҳо

Молекулнокӣ гуфта, адади молекулаҳоеро мегӯянд, ки ҳангоми ба ҳам таъсиркунии онҳо акти табaddулотӣ кимиёӣ ба амал меояд. Вобаста ба ин таомулҳо *моно-*, *би-* ва *се-* молекули мешаванд. Молекулнокии аз се боло амалан во намеҳуранд, чунки эҳтимолияти бархурии якҷояи се ва аз он зиёда молекулаҳо беҳад хурд аст.

Ба таомулҳои мономолекули чунин таомулҳои дохил мешаванд, ки дар он як молекула ба дигар табдил меёбад. Ба онҳо таомулҳои изомеризатсияи молекулаҳо, таҷзия ба як чанд қисмҳо ва дигарҳо мисол шуда метавонанд. Ба таври схематикӣ таомули мономолекулиро ин тавр тасвир кардан мумкин:

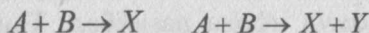


Дар амал исбот карда шудааст, ки таомулҳои



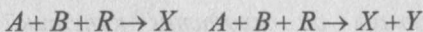
мономолекулӣ мебошанд.

Таомулҳои бимолекулӣ чунин таомулҳои мебошанд, ки дар ақи табодулотӣ кимиёӣ ду молекула иштирок мекунад.



Масалан: $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$; $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$

Ба таомулҳои семолекулӣ чунин таомулҳои дохил мешаванд, ки дар он се молекула иштирок мекунад.



Масалан: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Азбаски механизми аксарияти мураккаби таомулҳои маълум намебошад, пас ифодаи вобастагии ҳақиқии суръати таомул ба ғализати моддаҳои ба таомул дохилшаванда ғайри имкон аст. Аз ин рӯй ба ҷои он вобастагии ифодаи

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \quad (\text{V. 10})$$

истифода бурда мешавад.

Нишондиҳандаи дараҷаи (n_1 ва n_2) ғализати моддаҳои A ва B тартиби таомул нисбат ба ҳар яке он моддаҳо номида мешавад. Тартиби умумӣ ба маҷмӯи ҷамъи тартибҳои таомул нисбат ба ҳар як модда, ё худ ба ҷамъи нишондиҳандаи дараҷаҳо баробар аст $n = n_1 + n_2$.

Даставвал чунин мешумориданд (Гулдберт ва Вааге), ки тартиби таомул ба зарби стехиометрии моддаи дар таомули кимиёӣ

иштироккунанда баробар аст. Лекин чунин мувофиқат хеле кам вохӯранд. Зарифҳои стехиометрӣ хеле калон буда метавонанд, ҳол он ки тартиби таомул аз 3 зиёд шуда наметавонад.

Таҷриба нишон медиҳад, ки аксарияти таомулҳо тартиби дуум буда, таомулҳои тартиби сеюм ва яқум камтар во мехӯранд. Тартиби таомул инчунин касрӣ, сифрӣ ва ҳатто манфӣ шуда метавонад.

Барои таомулҳои зиёди нисбатан содда ҳам тартиби таомул ба зарифҳои стехиометрӣ мувофиқ намеояд. Чунин таомулҳо одатан механизми мураккаб дошта бо якчанд зина мегузаранд, ки он дар муодилаи таомул ифода намеёбад. Танҳо ба ҳар як зинаи алоҳида, ё чӣ хеле ки мегӯянд, таомули элементарӣ тартиб бо зарифи стехиометрӣ як хел аст.

Бинобар ин ҳангоми истифодабарии (V.10) n_i -ро ҳамин хел интихоб мекунанд, ки ин вобастагӣ иҷро шавад. Фарқиати молекулнокӣ ва тартиби таомулро ин тавр ифода намудан мумкин аст:

Тартиби таомул ба муодилаи кинетикӣ дахлдор буда, молекулярнокӣ ба механизми он дахл дорад.

§ V.3. ТАОМУЛҲОИ БАРНАГАРДАНДАИ ТАРТИБИ СИФРӢ

Барои таомулҳои тартиби сифрӣ мувофиқи постулати асосии кинетикаи кимиёӣ

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = K_0 \text{ аст,} \quad (\text{V. 11})$$

яъне суръати таомул доимӣ буда, аз ғализати моддаҳои ба таомул дохилшаванда вобаста нест. Ифодаи (V. 11)-ро меинтегралонем:

$$C = -K_0 t + \text{const}$$

Азбаски ҳангоми $t=0$ будан $C=C_0$ аст, пас $\text{const} = C_0$ буда

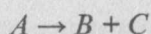
$$C = C_0 - K_0 t; \quad K_0 = \frac{C_0 - C}{t} \text{ мебошад.} \quad (\text{V. 11a})$$

Даври нимтаксимшавӣ, яъне вақте ки дар давоми он ними миқдори аввалаи модда ба таомул медарояд, $\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{C_0}{2K_0}$ аст.

Ҳамин тавр, даври нимтаксимшавӣ барои таомули тартиби сифрӣ ба миқдори аввалаи модда мутаносиб аст. Суръати таомули тартиби сифрӣ аз вақт вобаста нест.

§ V.4. ТАОМУЛИ БАРНАГАРДАНАНДАИ ТАРТИБИ ЯКУМ

Дар намуди умумӣ таомули тартиби якум ин тавр навишта мешавад:



Суръати таомул бо формулаи зерин ифода мегардад:

$$\omega = -\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A \quad (\text{V. 12})$$

Ифодаи собити суръати таомули тартиби якумро ба таври зерин пайдо кардан мумкин аст:

Дар аввали таомул ($t = 0$) а мол моддаи A бошад, то вақти t x моли он ба таомул даромада, дар омехтагӣ $(a - x)$ моли он мемонад. Он гоҳ дар лаҳзаи вақти t ғализати моддаи A

$$C_A = \frac{a - x}{V}$$

мешавад, ки V – ҳаҷми система аст, C_A -ро ба муодилаи (V. 12) мугузорем ва ҳар ду тарафи онро ба V ихтисор мекунем:

$$-\frac{d(a - x)}{V dt} = \frac{K_1(a - x)}{V} \quad (\text{V. 13})$$

Азбаски a – доимист:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a - x) \quad (\text{V. 14})$$

Тағйирёбандахоро чудо мекунем:

$$\frac{dx}{a-x} = K_1 dt$$

ва меинтегриронем:

$$-\ln(a-x) = K_1 t + const \quad (V. 15)$$

Ҳангоми $t = 0$; $x = 0$ буда, $const = -\ln a$ мебошад. Қимати онро ба муодилаи (V. 15) монда муодилаи (V. 15a)-ро нисбат ба K_1 ҳал мекунем:

$$-\ln(a-x) = K_1 t - \ln a \quad (V. 15a)$$

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (V. 16)$$

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (V.16a)$$

$$K_1 = t^{-1}, \text{ сон}^{-1}, \text{ дақ}^{-1}.$$

Муодилаи (V.16) ва (V.16a) ифодаи собити суръати таомули барнагардандаи тартиби 1-ум мебошад ва K_1 бо t^{-1} чен карда мешавад. Агар барои таомулҳои тартиби якум маълумотҳои аз таҷриба дарёфт шударо дар шакли графикаи вобастагии $\ln(a-x)$ ба t ифода кунем, хати ростро дармеёбем, ки тангенс кунчи майлқунии он ба $2,3 K_1$ баробар мешавад.

Агар дар ифодаи (V. 16) аз логарифм озод шавем, (потенсиронида) дарёфт мекунем, ки

$$\frac{a}{a-x} = e^{K_1 t} \quad (V. 17)$$

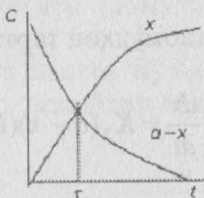
Аз ин ҷо:

$$a-x = a e^{-K_1 t} \quad (V. 18)$$

ва

$$x = a(1 - e^{-Kt}) \quad (\text{V.18a})$$

Аз муодилаи (V. 18) миқдори моддаи А-ро, ки дар вақти t ба таомул дохил нашудааст ва аз (V. 18a) миқдори ба таомул дохилшудаи моддаи А, ё худ миқдори моддаи В-ро дар вақти t' ёфта метавонем. Ифодаи графикии ин муодила чунин аст:



Расми V.1. Качхаттаҳои кинетикии моддаи аввала ($a-x$) ва ниҳой (x)

Вақти ба нуқтаи буриши качхаттаҳо мувофиқояндаро бо τ ишора мекунем. Фаҳмост, ки дар нуқтаи буриш

$$a - x = x, \quad \text{ё худ} \quad x = \frac{a}{2} \quad (\text{V. 19})$$

То лаҳзаи вақти τ ними моддаи аввала бо таомул медарояд, пас τ даври нимтақсимшавӣ мебошад. Бинобар ин, аз муодилаҳои (V. 18), (V. 18a) ва (V. 19) дармеёбем:

$$\begin{aligned} a e^{-K\tau} &= a(1 - e^{-K\tau}) \\ 2 a e^{-K\tau} &= a \\ e^{-K\tau} &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Аз ин ҷо:

$$\tau = \frac{\ln 2}{K} \quad (\text{V. 20})$$

Ҳамин тавр, даври нимтақсимшавӣ аз миқдори аввалаи модда вобаста нест.

§ V.5. ТАОМУЛҲОИ БАРНАГАРДАНАНДАИ ТАРТИБИ ДУЮМ

Ба таомулҳои тартиби дуум умуман таомулҳои намуди

$$A + B = C + D$$

мисол мешавад. Суръати таомулҳои тартиби дуум бо муодилаи

$$\omega = \frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(b-x) \quad (\text{V. 21})$$

ифода меёбад, ки дар ин ҷо:

a – миқдори аввалии моддаи A ,

b – миқдори аввалии моддаи B ,

x – миқдори моли ба таомул дохилшудаи моддаҳо.

Дар ин ҷо ду ҳолат шуда метавонад:

1) $a = b$.

2) $a \neq b$.

Ҳар ду ҳолатро дида мебароем.

Ҳолати якум: ($a = b$).

Азбаски ғализати аввалии моддаҳо бо ҳам баробаранд, муодилаи (V. 21) намуди зеринро мегирад:

$$\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)^2 \quad (\text{V. 22})$$

Тағйирёбандаҳоро ҷудо карда, меинтегриронем

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = K_2 \int dt \quad (\text{V. 23})$$

Аз ин ҷо:

$$\frac{1}{a-x} = K_2 t + t \text{ const} \quad (\text{V. 24})$$

Ҳангоми $t = 0$, $x = 0$ ва $\text{const} = \frac{1}{a}$, пас

$$\frac{1}{a-x} = K_2 t + \frac{1}{a} \quad (\text{V. 25})$$

Аз ин чо K -ро меёбем:

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{V. 26})$$

Андозаи собитаи суръати таомули тартиби дуум t^{-1} , c^{-1} мебошад.

Бинобар ин, қимати ададии K_2 ба воҳиди ифодаи вақт ва ғализати моддаҳо вобаста аст. Агар вақт бо сония ва ғализат бо мол/м³ ифода ёбад,

$$\text{андозаи (ченаки)} \quad K_2 = \frac{M^3}{\text{мол} \cdot \text{сония}} \quad \text{аст.}$$

Ҳолати дуум: ($a \neq b$).

$$\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(b-x)$$

Ҳангоми ҷудокунии тағйирёбандаҳо муодилаи зерин ҳосил мешавад:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K_2 dt \quad (\text{V. 27})$$

Ифодаи $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$ -ро ин тавр навиштан мумкин аст:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$$

Ин ифодаро ба (V. 27) мегузорем.

$$\int \frac{1}{a-b} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right) = \int K_2 dt \quad (\text{V. 28})$$

Баъди интегриронӣ:

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = K_2 t + \text{const} \quad (\text{V. 29})$$

Азбаски ҳангоми $t = 0$, $x = 0$ аст, доимии интегриронӣ

$$\text{const} = \frac{1}{a-b} (\ln a - \ln b) \quad (\text{V. 30})$$

мебошад.

Ин ифодаро ба (V. 29) гузошта, меёбем.

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = K_2 t + \frac{1}{a-b} (\ln a - \ln b)$$

Аз ин ҷо:

$$K_2 = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{V. 31})$$

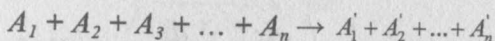
Кинетикаи таомули тартиби дуумро Кравин С. Г. соли 1895 муфассал омӯхтааст.

Даври нимтаксимшавӣ барои таомулҳои тартиби дуум ба

$\tau_{1/2} = \frac{1}{K_2 a}$ баробар аст, яъне даври $\tau_{1/2}$ барои таомулҳои тартиби дуум ба микдори моддаҳои аввала чаппа мутаносиб аст.

§ V.6. ТАОМУЛҲОИ БАРНАГАРДАНДАИ ТАРТИБИ N-УМ

Намуди умумии муодилаи стехиометрии таомулҳои тартиби n-ум чунин аст:



Агар таомул дар ҳаҷми доимӣ гузарад ва адади моли ҳамаи моддаҳои дар таомул иштироккунанда ба ҳам баробар бошад, пас муодилаи дифференсиалии суръати таомул

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^n \quad (\text{V. 35})$$

мешавад.

Тағйирёбандаҳоро чудо карда, дар ҳудуди аз 0 то t ва аз 0 то x интегриронида, дарёфт мекунем.

$$K = \frac{1}{t(n-1)} \cdot \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}} \quad (\text{V. 36})$$

Ба ин муодила $x = \frac{a}{2}$ ва $t = \tau$ -ро гузошта, барои τ чунин ифодаро пайдо мекунем:

$$\tau_{1/2} = \frac{1 \cdot 2^{n-1} - 1}{K(n-1)a^{n-1}} \quad (\text{V. 37})$$

Ҳамин тавр, даври нимтақсимшавӣ ба миқдори моддаи аввала дар дараҷаи аз тартиби таомул ба як адад хурд мутаносиб аст. Пас, вобастагии амалии даври нимтақсимшавиро аз миқдори аввала омӯхта, тартиби таомулро муайян кардан мумкин аст.

§ V.7. УСУЛҲОИ МУАЙЯНКУНИИ ТАРТИБИ ТАОМУЛҲО

Барои тартиби умумии таомулро муайян намудан, пеш аз ҳама, тартиби онро нисбат ба ҳар як моддаи ба таомул дохилшаванда ёфтан лозим аст. Суммаи тартибҳои таомул нисбат ба ҳар як модда тартиби умумии таомулро ташкил медиҳад.

Барои тартиби таомулро нисбат ба яке аз моддаҳои ба таомул дохилшаванда ёфтан, таомулро дар чунин шароит гузаронидан лозим аст, ки дар рафти он танҳо ғализати ҳамин модда тағйир ёбад. Барои ин миқдори моддаҳои дигарро чунон зиёд гирифтани лозим аст, ки тағйирёбии онҳоро дар воҳиди вақт ба назар нагирем ҳам мешавад. Он гоҳ суръати таомули:

$$A + B + R \rightarrow D$$

$$n = - \operatorname{tg} \varphi + 1$$

Агар ғализати аввалаи моддаро гуногун гирем (a_1 ва a_2), он гоҳ аз рӯи муодилаи (V. 37) чунин навишта метавонем:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1} \quad (\text{V. 39})$$

Аз ин чо логарифм гирифта, баъди баъзе ҳисобкуниҳо ҳосил мекунем:

$$n = \frac{\lg \tau_1 - \lg \tau_2}{\lg a_2 - \lg a_1} + 1 \quad (\text{V. 40})$$

Пас, миқдори гуногуни аввалаи моддаро гирифта, даври нимтақсимшавии онро омӯзем, аз муодилаи (V.40) тартиби таомулро муайян карда метавонем.

§ V.9. УСУЛИ ВАНТ – ГОФФ (ДИФФЕРЕНСИОНАЛӢ)

Дар ин усул тартиби таомулҳоро нисбат ба яке аз моддаҳо муайян мекунанд. Масъалан, нисбат ба А, яъне $C_A \ll C_B \ll C_D$ ва ҳоказо. Таомулҳоро ҳангоми гуногун будани ғализати аввалаи C_A гузаронида, қимати гуногуни суръати таомулро ҳосил мекунанд.

$$\omega_1 = KC_1^n \quad \omega_2 = KC_2^n \quad \omega_1 = -\frac{\partial C'_A}{\partial t} \quad \omega_1 = -\frac{\partial C''_A}{\partial t}$$

$$-\frac{\partial C'_A}{\partial t} = KC'_A{}^n \quad (1)$$

$$-\frac{\partial C''_A}{\partial t} = KC''_A{}^n \quad (2)$$

Муодилаи (2)-ро ба (1) тақсим мекунем:

$$\frac{\partial C'_A / \partial t}{\partial C''_A / \partial t} = \left(\frac{C''_A}{C'_A} \right)^n \quad (3)$$

Ин муодиларо логарифмиронида нисбат ба n ҳал мекунем.

$$n = \frac{\lg dC'_A / dt - \lg dC''_A / dt}{\lg C''_A - \lg C'_A} \quad (V. 42)$$

Ин муодила имконият медиҳад, ки тартиби таомулро нисбат ба моддаи A ёбем. Худи ҳамин ҳел n -ро нисбат ба дигар моддаҳо ёфтани мумкин аст, чамъи (суммаи) $n_A + n_B + \dots = n$ тартиби умумӣ таомулро медиҳад.

Таомулро ҳар дафъа аз нав гузаронидан шарт нест. Ғализати як моддаро дар ягон лаҳзаи вақт муайян намуда, ғализати моддаро дар ин лаҳза чун C - аввала гирифта, ғализатро баъд аз вақти муайяни Δt охирон мегиранд ва суръати таомул дар вақтҳои t_1 ва t_2 ба тангенс кунчи расанда ба ин нукта баробар аст.

$$\omega_1 = \operatorname{tg} \alpha_1$$

$$\omega_2 = \operatorname{tg} \alpha_2$$

§ V.10. КИНЕТИКАИ ТАОМУЛҲОИ МУРАККАБ

Ба таомулҳои мураккаб чунин таомулҳо дохил мебошанд, ки онҳо:

1. Ба самтҳои гуногун сурат мегирад – таомулҳои барнагарданда.
2. Ба як тараф, лекин бо самтҳои гуногун сурат мегирад – таомулҳои параллелӣ.
3. Бо якчанд зина мегузаранд – таомулҳои пайдарпай.
4. Таомулҳои алоқаманд (пайваст) – ин таомулҳо чунинанд, ки яки он мустақилона мегузарад, ҳол он ки таомули дигар танҳо бо якҷоягии таомулҳои яқум мегузарад.

Кинетикаи таомулҳои мураккаб ба асли (принсипи) новобастагии таомулҳои гуногун асос ёфтааст, ки мувофиқи он, агар дар система якчанд таомул гузарад, пас, ҳар яки он ба қонуни

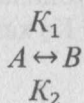
амали массаҳо итоат карда, ба дигар таомулҳо новобаста мебошад. Тағйироти умумии система ба ҷамъи ҷамаи ин тағйиротҳои мустақил баробар мебошад.

§ V.10.1. ТАОМУЛҲОИ БАРГАРДАНДАИ ТАРТИБИ ЯКУМ

Ба таомулҳои баргардандаи тартиби якум ба ҳам табдилёбии изомерҳо, масалан;

d – ментон = l – ментон,
тиосианат = тиомочевина

мисол шуда метавонад. Дар намуди умумӣ таомули баргарданदारо чунин тасвир кардан мумкин аст.



Таомул якбора ба ду самт мегузарад, бинобар ин суръати чунин таомул ба фарқи суръати таомулҳои мустақим ва муқобил, ки ҳар яки он тартиби якум аст, баробар мешавад.

$$-\frac{\partial(a-x)}{\partial t} = K_1(a-x) - K_2(b-x) \quad (\text{V.43})$$

Дар ин муодила a ва b мутаносибан миқдори аввалаи моддаҳои A ва B ;

x – миқдори моддаи A , ки то лаҳзаи вақти t ба таомул дохил шудааст (бо мол).

Зимни дифференсиронидани муодилаи (V.43) чунин ифодаҳо ҳосил мекунем:

$$-\frac{\partial x}{\partial t} = K_1(a-x) - K_2(b-x) \quad (\text{V.44})$$

Баъди баъзе тағйироти риёзӣ муодилаи (V.44) намуди зеринро мегирад:

$$-\frac{\partial x}{\partial t} = (K_1 + K_2) \left(\frac{K_1 a - K_2 b}{K_1 + K_2} - x \right) \quad (\text{V.45})$$

Нисбати $\frac{K_1 a - K_2 b}{K_1 + K_2}$ - ро бо l ишора менамоем ва ҳосил мекунем, ки

$$-\frac{\partial x}{\partial t} = (l-x)(K_1 + K_2) \quad \text{аст} \quad (\text{V.46})$$

Тағйирёбандаҳоро чудо мекунем

$$\frac{\partial x}{l-x} = (K_1 + K_2) dt \quad (\text{V.47})$$

Аз ҳар ду тарафи ин муодила интеграл мегирем ва ифодаи ташкилшударо нисбат ба $K_1 + K_2$ ҳал мекунем.

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{l}{l-x} \quad (\text{V.48})$$

Пас, барои ёфтани чамъи собитаи таомули мустақим ва муқобил бузургии l -ро донистан лозим аст. Онро ба воситаи тақсим кардани сурат ва маҳраҷи ифодаи

$$l = \frac{K_1 a - K_2 b}{K_1 + K_2}$$

ва бо назардошти он, ки $\frac{K_1}{K_2} = K_M$ аст, ба даст меорем:

$$\frac{K_M \cdot a - b}{1 + K_M} = l \quad (\text{V.49})$$

Дар ин ҷо: K_M – собитаи мувозинат аст. Яъне барои ёфтани қимати l собитаи мувозинатро донистан лозим аст.

Ҳангоми мувозинат $\omega_1 = \omega_2$ аст, бинобар ин

$$\frac{\partial x}{\partial t} = 0 \quad \text{мебошад.} \quad (\text{V.50})$$

Ифодаи (V.50) – ро ба (V. 45) гузошта, микдори моддаи А-ро дар ҳолати мувозинатӣ бо шохиси ∞ ишора карда ҳосил мекунем:

$$K_1(a - x_\infty) - K_2(b + x_\infty) = 0 \quad (\text{V.51})$$

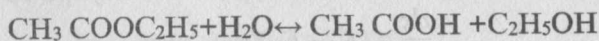
Аз ин ҷо:

$$K_M = \frac{K_1}{K} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} \quad (\text{V.52})$$

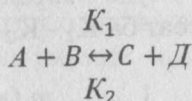
Қимати x_∞ –ро дар ҳолати мувозинатӣ амалан муайян намуда, қимати ададии l -ро, бо муодилаи (V.48) қимати маҷмӯи $K_1 + K_2$ ва инчунин азбаски $K_M = \frac{K_1}{K_2}$ аст, қиматҳои K_1 ва K_2 ба алоҳидагӣ метавонем ёфт.

§V. 10. 2. ТАОМУЛҲОИ БАРГАРДАНДАИ ТАРТИБИ ДУЮМ

Таомулҳои этерофикатсия ва хидролизи эфири мураккаб мисоли чунин таомулҳо мебошанд.



Дар намуди умумӣ чунин таомулро ба тавр зайл менависем:



Суръати умумии таомул ба фарқи таомулҳои ба самтҳои гуногун ҷоришаванда баробар аст.

$$\frac{d(a-x)}{dt} = K_1 C_A C_B - K_2 C_C C_D \quad (\text{V. 53})$$

Фарз мекунем, ки зимни $t=0$ миқдори моддаҳои ба таомул дохилшаванда ба якдигар баробар аст, яъне $a=b$ ва миқдори маҳсули таомул масовӣ ба сифр аст.

Онгоҳ ифодаи (V.53) чунин намуд мегирад:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^2 - K_2x^2 \quad (\text{V. 54})$$

Баъди баъзе дигаргунсозихои риёзӣ ҳосил мекунем:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 - K_2) \left\{ x^2 - 2 \frac{K_1 a}{K_1 - K_2} \cdot x + \frac{K_1 a^2}{K_1 - K_2} \right\} \quad (\text{V. 55})$$

Ифодаи дохили қавсбударо ҳамчун муодилаи квадратӣ бо назардошти $\frac{K_1}{K_2} = K_M$ ҳал менамоем.

$$m_{1,2} = \frac{a(K_M \pm \sqrt{K_M})}{K_M - 1} \quad (\text{V. 56})$$

Решаҳои муодилаи квадратино (m_1 ва m_2 -ро) ба муодилаи (V.55) гузошта, чунин ифодаи суръати таомулро ба даст меорем:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 - K_2)(m_1 - x)(m_2 - x) \quad (\text{V. 57})$$

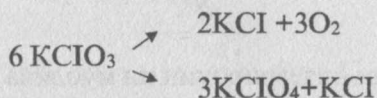
Тағйирёбандаҳоро ҷудо карда интеграл мегирем ва ифодаи ҳосилшударо нисбат ба $K_1 - K_2$ ҳал менамоем

$$K_1 - K_2 = \frac{1}{t(m_1 - m_2)} \ln \frac{m_2(m_1 - x)}{m_1(m_2 - x)} \quad (\text{V. 58})$$

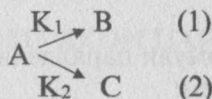
Собитаи мувозинатро муайян намуда, собитаи таомули мустақим - K_1 ва муқобил - K_2 -ро ҳисоб кардан мумкин аст.

§ V. 10. 3. ТАОМУЛҲОИ ПАРАЛЛЕЛӢ

Таомулҳои параллелӣ – чунин таомулҳое мебошанд, ки якбора ба як самт, лекин ба таври гуногун мегузаранд. Масалан



Умуман дар мавриди гузаштани ду таомули параллелӣ схемаи он чунин аст.



Дар ҳолати соддатарин ҳар ду таомул мономолекулӣ ва барнагарданда мебошанд.

Суръати таомули якум

$$\frac{dx_1}{dt} = K_1(a-x) \quad (\text{а})$$

ва дуюм

$$\frac{dx_2}{dt} = K_2(a-x) \quad (\text{б})$$

буда, x_1 ва x_2 - таносубан миқдори моли моддаҳои В ва С – и то лаҳзаи вақти t ҳосилшуда мебошад.

$x = x_1 + x_2$ - миқдори умумии моддаи А, ки то вақти t ба таомул ворид гаштааст;

K_1 ва K_2 - собитан суръати таомули якум ва дуюм аст.

Суръати табдилоти моддаи А бар ду таомул ба маҷмӯи суръати табдилёбии ин модда дар ҳар як таомул масовӣ аст.

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Яъне;

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) + K_2(a-x) \quad (\text{V. 59})$$

ё ин ки

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(a-x) \quad (\text{V. 59a})$$

Баъди интегриронии ин муодила ва ҳалли он нисбат $K_1 + K_2$ ҳосил мекунем:

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{V. 60})$$

Барои ду таомули параллелии тартиби дуюм муодилаи зеринро ҳосил мекунем:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(a-x)(b-x) \quad (\text{V. 61})$$

Интегриронӣ ва ҳалли он ифодаи зеринро медиҳад:

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{(a-b)x} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{V. 62})$$

Муодилаҳои (V.61) ва (V.62) имкони муайян намудани маҷмӯи собитаҳоро медиҳад.

Агар собитаи суръати ҳар як таомулро муайян намудан лозим ояд, пас боз як муодилаи алоқамандии ин собитаҳоро ёфтаи лозим аст.

Ҳарзи ёфтани чунин муодиларо дар мисоли ду таомули параллелии барнагардандаи тартиби якум дида мебароем. Барои ин ифодаи (а)-ро ба (б) тақсим мекунем:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (\text{V. 63})$$

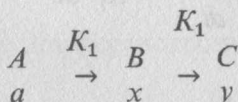
Баъди интегриронии ин муодила дар ҳудуди аз 0 то x_1 ва аз 0 то x_2 ҳосил мекунем:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (\text{V. 64})$$

Дар як лаҳзаи муайяни вақт моддаҳои В ва С-ро, ки ба x_1 ва x_2 баробаранд, муайян намуда, нисбати суръати ҳар ду таомули параллелиро меёбем. Сипас муодилаҳои (V. 59) ва (V. 60)-ро якҷоя ҳал намуда, собитҳои суръати ҳар як таомулро ҳисоб мекунем.

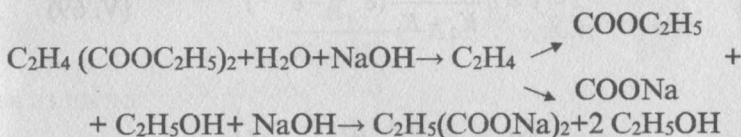
§ V. 10. 4. ТАОМУЛҲОИ ПАЙ ДАР ПАЙ

Намуда умумии таомулҳои пай дар пай чунин аст:



a, x, y - миқдори моли моддаҳои А, В, С мутаносибан.

Ба ин гуна таомулҳо ҳидролизи эфири тезоби дуасоса мисол шуда метавонад.



Ҳолати аз ҳама соддатаринро дида мебароем. Таомулҳои пай дар пай мономолекули буда, аз як мол моддаи А як мол моддаи В ва аз он як мол моддаи С ҳосил мешавад. Бигузор дар вақти $t=0$ a мол моддаи А мавҷуд буда, дар лаҳзаи вақти t $(a-x)$ мол моддаи А мемонад, инчунин $(x-y)$ мол моддаи В ва y мол моддаи С ҳосил мешавад. Онгоҳ суръати зинаи якуми таомул чунин аст:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) \quad (\text{V. 65})$$

Баъди интегриронӣ

$$a - x = ae^{-K_1 t} \quad (\text{V. 66})$$

ё худ

$$x = a(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{V. 66a})$$

мешавад.

Суръати табдилёбии моддаи В

$$\frac{d(x-y)}{dt} = K_1(a-x) - K_2(x-y) \quad (\text{V. 67})$$

мебошад. Қимати $(a-x)$ -ро аз (V.66) ба муодилаи (V.67) мегузorem ва ҳосил мекунем:

$$\frac{d(x-y)}{dt} = K_1 \cdot ae^{-K_1 t} - K_2(x-y) \quad \text{ё ин ки}$$

$$\frac{d(x-y)}{dt} + K_2(x-y) = K_1 \cdot ae^{-K_1 t} \quad (\text{V. 68})$$

Ин муодилаи дифференсиалиро ҳал намуда муодилаҳои

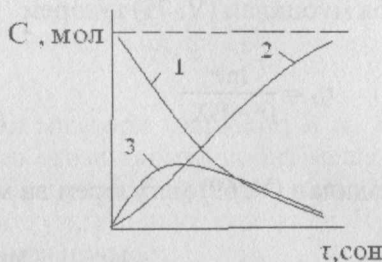
$$x - y = a \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (\text{V. 69})$$

ва

$$y = a \left(1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t} \right) \quad (\text{V. 70})$$

ҳосил мекунем.

Дар график (расми V.3) қачхатҳои ба муодилаҳои (V.66a), (V.69) ва (V.70) мувофиқ оянда нишон дода шудааст.



Расми V.3. Вобастагии миқдори модда ба вақти таомул

Качхаттаи тағйирёбии миқдори моддаи мобайнӣ ($x-y$) бо гузаштани вақт, зимни ташкилёбии миқдори аз ҳама зиёди моддаи В максимум дорад. Қимати t_M -ро аз шарти экстремум меёбем:

$$\frac{d(x-y)}{dt} = 0 \quad (\text{V. 71})$$

Муодилаи (V. 69)-ро дифференсиронида чунин муодиларо ба даст меорем:

$$\frac{d(x-y)}{dt} = a \frac{K_1}{K_2 - K_1} (K_1 e^{-K_1 t} + K_2 e^{-K_2 t}) \quad (\text{V. 72})$$

Мувофиқи (V.71)

$$a \frac{K_1}{K_2 - K_1} (-K_1 e^{-K_1 t} + K_2 e^{-K_2 t}) = 0$$

ва аз ин чо:

$$K_1 e^{-K_1 t_M} + K_2 e^{-K_2 t_M} \quad (\text{V. 73})$$

мебошад. Дар натиҷаи логарифмиронии (V. 73) t_M -ро меёбем:

$$t_M = \frac{\ln K_1 - \ln K_2}{K_1 - K_2} \quad (\text{V. 74})$$

Чунин ифодаҳо дохил мекунем: $\frac{K_1}{K_2} = r$ ва $K_1 = K_2 r$ (V. 75)

Ифодаи (V. 74)-ро ба муодилаи (V. 75) гузorem

$$t_M = \frac{\ln r}{(r-1)K_1} \quad (\text{V. 76})$$

мешавад.

Қимати t_M -ро ба муодилаи (V. 69) мегузorem ва меёбем:

$$(x-y)_M = \frac{a}{1-r} \left(e^{-r \frac{\ln r}{r-1}} - e^{\frac{\ln r}{r-1}} \right) \quad (\text{V. 77})$$

Чӣ тавре, ки аз ин муодила бармеояд, миқдори аъзामी модда мобайнии В на аз қимати мутлақи ҳар ду таомул, балки танҳо аз таносуби ин суръатҳо вобаста мебошад. Ҳар қадаре қимати K_2/K_1 зиёд бошад, ҳамон қадар ординатаи максимуми қачхаттаи $x-y=f(t)$ зиёд ва ба оғози таомул наздиктар мебошад. Қачхаттаи $y=f(t)$, ки ҳосилшавии моддаи С-ро бо мурури вақт ифода мекунад, нуқтаи қачшавӣ дорад ва он ба максимуми қачхаттаи $x-y=f(t)$ мувофиқ меояд.

Ҳисобкуниҳо нишон медиҳад, ки ҳангоми кам будани қимати K_2/K_1 қачхаттаи у бо тири абсисса як ҳел аст, яъне дар як фосилаи муайяни вақт баъд аз оғози таомул моддаи С-ро бо усулҳои таҳлилии муайян намудан ғайриимкон аст. Ин фосилаи вақтро – **даври индуксия** гӯянд. Агар $K_1 < K_2$ бошад, пас баъд аз фосилаи калони вақт

$$e^{-K_1 t} \ll e^{-K_2 t} \quad \text{мешавад,}$$

Аз ин лиҳоз дар ифодаи (V.69) чамъшавандаи дуҷумро сарфи назар менамоем:

$$x-y = \frac{aK_1}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} \quad (\text{V. 78})$$

Азбаски $ae^{-K_1 t} = a-x$ аст, пас

$$x-y = \frac{(a-x)K_1}{K_2 - K_1} \quad (\text{V. 79})$$

ё ин ки

$$\frac{x-y}{a-x} = \frac{K_1}{K_2 - K_1} \quad (\text{V. 80})$$

мешавад.

Яъне, таносуби миқдори моддаҳои В ва А баъд аз фосилаи муайяни вақт пас аз оғози таомул собит мешавад ва ин доимият як чанд вақт давом мекунад. Бо иборати дигар камшавии миқдори моддаҳои А ва В бо гузашти вақт яксон аст. Чунин ҳолат **мувозинати гузаранда** номида шудааст.

$$\text{Агар } K_1 \ll K_2 \text{ бошад, } \frac{x-y}{a-x} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (\text{V. 81})$$

аст.

Дар ин ҳо: τ_1 ва τ_2 даври нимтақсимшавии моддаҳои А ва В мебошад.

Ба ғайр аз ин, ҳангоми $K_1 \ll K_2$ муодилаи (V. 70) намуди зайдро мегирад:

$$y = a(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{V. 82})$$

Пас чунин таомул тартиби якум мебошад. Танҳо дар оғози таомул суръати он аз суръати таомули соддаи мономолекулӣ фарқ мекунад.

Агар $K_2 \ll K_1$ бошад, пас

$$y = a(1 - e^{-K_2 t}) \quad (\text{V. 83})$$

аст.

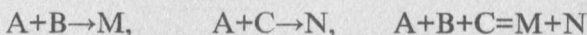
Таомул боз бо муодилаи тартиби якум ифода меёбад, лекин суръати он бо суръати зинаи дуҷуми таомул муайян карда мешавад. Ин ҳолати хусусии қонуни умумии кинетикаи кимиёӣ мебошад, ки чунин ҳонда мешавад:

Суръати таомули бисёрзинаи суръати зинаҳояш гуногун бо суръати зинаи аз ҳама сустгузаранда муайян карда мешавад.

§ V. 10. 4. ТАОМУЛҲОИ АЛОҚАМАНД (ПАЙВАСТ)

Таомулҳои пайваст чунин таомулҳои мураккаб мебошанд, ки як таомули он танҳо ҳангоми гузаштани таомули дигар қорӣ

шуда метавонад. Ин ҳодисаро **индуксия** кимиёӣ меноманд. Таомулҳои пайвастро бо чунин схема тасвир кардан мумкин аст:



Моддаи А бо В ба таомул дохил шуда моддаи М-ро ҳосил мекунад. Моддаи А дар набудани моддаи В бо моддаи С таъсир намекунад. Лекин ҳангоми таъсири якҷояи моддаҳои А, В, С моддаи М ва N ҳосил мешавад. Ҳамин тавр, моддаи А бо В ба таомул даромада сабаби таомули байни А ва С мешавад. Моддаи А, ки дар ҳар ду таомул иштирок мекунад, - **актор** номида шудааст. Моддаи В, ки бо А озодона ба таомул даромада таомули байни А ва С-ро ба амал меорад, **индуктор** ва моддаи С - **аксептор** ном доранд.

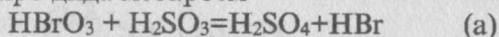
Нисбати тақсимоти миқдори актер дар байни индуктор В ва аксептор С - зароби индуксия номида шудааст.

$$J = \frac{\Delta C_u}{\Delta C_a}$$

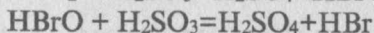
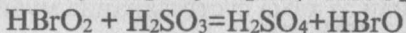
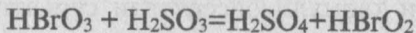
ΔC_u - камшавии ғализати индуктор,

ΔC_a - камшавии ғализати аксептор.

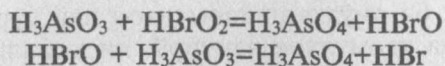
Таомули зеринро дида мебароем



Таомули (а) ба осонӣ мегузарад, таомули (б) бошад, танҳо дар мавҷудияти таомули (а) ба амал меоянд. Барои доништани сабаби ин ҳодиса механизми таомулро дида мебароем.

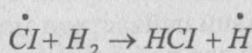
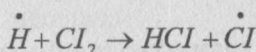
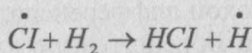
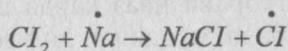


Моддаҳои мобайнии HBrO_2 ва HBrO бо H_3AsO_3 ба таомул дохил мешаванд.

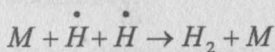
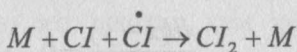


Назарияи таомулҳои занҷирӣ

Таомулҳои кимиёе, ки дар он пайдошавии зарраи фаъол сабаби табодули ҳеле зиёди зарраҳои нофаъол мешаванд, таомулҳои занҷирӣ номида шудаанд. Дар рафти таомули занҷири якқатор зарраҳои нави фаъол пайдо мешаванд, ки онҳо дар навбати худ сабаби пай дар пай ба таомул дохилшавии зарраҳои нофаъол мегарданд. Масалан:



.....



Муодилаи кинетикии таомулҳои занҷириро бо усули Боденштейн ҳосил мекунамд.

§ V .10. 5. УСУЛИ ҒАЛИЗАТҲОИ КВАЗИСТАТСИОНАРИИ БОДЕНШТЕЙН

Барои тасвири кинетикии ҳатто таомулҳои соддаи дузинагии мономолекулии ба як самт гузаранда ҳам, системаи муодилаҳои дифференсиалиро сохта, онро ҳал кардан лозим аст.

Агар адади зинаҳо аз ду зиёд ва баъзеи онҳо тартиби дуюм ё сеюм бошад, ҳисобкуниҳои математикӣ боз ҳам душвортар мегардад. Бинобар ин дар кинетикаи кимиёӣ усулҳои гуногуни тақрибро истифода мебаранд, ки ҳисобкуниҳоро соддатар менамоянд.

Яке аз ин гуна усулҳои тақрибӣ- усули ғализатҳои статсионари (доими)-и Боденштейн – Семенов мебошанд. Усули

Боденштейн ба омӯхтани таомулҳои пай дар пай, пай дар паю параллелӣ ва таомулҳои занҷирӣ, ки қобилияти ҳеле зиёди ба таомул дохилшавии дорад, истифода мешавад. Ҳосияти асосии чунин таомулҳо дар он аст, ки дар система ҳеле зуд режими статсионарӣ ташкил шуда, фарқи суръати ҳосилшавӣ ва сарфшавии моддаи мобайнӣ нисбат ба ҳуди суръатҳо ҳеле хурд мебошад. Ғализати моддаҳои мобайнӣ дар ин режим (тартибот) ғализати статсионарӣ (доимӣ) номида шудаанд.

Қабул шудааст, ки ғализати зарраҳои мобайнӣ дар давоми тамоми таомул доимӣ мемонад. Усули ҳолати статсионарӣ имкон медиҳад, ки муодилаҳои дифференсиалии зарраҳои мобайнӣ ба муодилаҳои алгебравӣ иваз карда шавад. Баъзан усули Боденштейн имкони ба як муодилаи дифференсиалӣ иваз намудани системаи муодилаҳои дифференсиалиро медиҳад.

Татбиқи усули Боденштейнро дар мисоли соддатарин дида мебароем.

Аз доимияти ғализатҳо чунин хулоса мебарояд, ки суръати таомули ҳосилшавии пайвастиҳои мобайнӣ баробари сифр аст. Агар ду таомули пай дар пай бошад,

$$\frac{d(x-y)}{dt} = 0 \quad \text{мешавад.}$$

Онгоҳ муодилаҳои кинетикӣ ба таври зайл навишта мешаванд:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2(x-y) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = K_2(x-y) \quad (3)$$

Муодилаи дифференсиалӣ (2) ба муодилаи алгебравӣ табдил ёфт, ки аз он бо осонӣ $(x-y)$ -ро меёбем:

$$x - y = \frac{K_1}{K_2}(a - x) \quad (4)$$

Аз муодилаи якум меёбем, ки $a - x = ae^{-K_2 t}$ аст ва $(a - x)$ - ро ба муодилаи (4) мегузorem ва $(x - y)$ -ро бо муодилаи

$$x - y = \frac{K_1}{K_2} ae^{-K_2 t}$$

ҳисоб мекунем. Қимати $(x - y)$ - ро ба муодилаи сеюм гузошта ҳосил мекунем, ки $\frac{dy}{dt} = K_1 ae^{-K_2 t}$ аст. Бо назардошти шартҳои аввала муодилаи зерин ҳосил мешавад:

$$y = a(1 - e^{-K_1 t})$$

Мо ин муодиларо мо пештар ҳам ҳосил карда будем (V.83), лекин ин усул хеле содда аст,

§ V.11. ВОБАСТАГИИ СУРЪАТИ ТАОМУЛИ КИМИЁӢ БА ҲАРОРАТ

Маълум аст, ки бо баландшавии ҳарорат суръати аксарияти таомулҳои кимиёӣ хеле меафзояд. Чунончи, таомули байни O_2 ва H_2 дар $20^\circ C$ амалан номумкин аст, вале дар $700^\circ C$ ин таомул дар як лаҳза бо тарқиш сурат мегирад.

Я. Г. Вант-Гофф (1884) ба таври таҷрибавӣ қоидаеро кашф намуд, ки мувофиқи он зимни ба ҳар $10^\circ C$ баланд бардоштани ҳарорат суръати таомулҳои кимиёӣ $2 \div 4$ маротиба меафзояд.

Ин маънои онро дорад, ки зимни ба таври прогрессияи арифметикӣ баландшавии ҳарорат (10, 20, 30, ...) суръати таомул бо прогрессияи геометрӣ меафзояд.

Қоидаҳои Вант-Гоффро танҳо дар ҳудуди хурди ҳароратҳо истифода намудан мумкин аст.

Ба таври математикӣ ин вобастагӣ ба таври зайл ифода мегардад:

$$\omega_2 = \omega_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{ё ин ки} \quad \frac{\omega_2}{\omega_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (\text{V. 84})$$

Дар ин ҷо:

ω_1 ва ω_2 - суръати таомул мутаносибан дар ҳароратҳои t_1 ва t_2 буда,

γ - зариби ҳароратӣ мебошад.

Зариби ҳароратӣ – γ нишон медиҳад, ки зимни ба 10^0 баланд шудани ҳарорат суръати таомул чанд маротиба меафзояд.

Масалан, зимни аз 10 то 100^0C баландшавии ҳарорати суръати таомул 512 маротиба меафзояд.

$$\frac{\omega_{100}}{\omega_{10}} = \gamma^{\frac{100-10}{10}} = 2^9 = 512$$

Дар интервали хурди ҳароратҳо вақте, ки γ – доимист собитан суръати таомулро дар ҳароратҳои баланд бо чунин формула ҳисоб кардан мумкин аст:

$$K_{t_2} = K_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (\text{V. 85})$$

Хеле зиёд афзудани суръати таомул бо тағйирёбии ҳарорат ба он вобаста аст, ки бо таомул танҳо молекулаҳои дорои энергияи барои ба таомул дохилшавӣ кифоя буда, дохил мешавад.

Энергияи нисбат ба энергияи миёнаи ҳамаи молекулаҳои системаи таомулӣ барзиёдате, ки барои ба таомул дохилшавии молекулаҳо кифоя аст, **энергияи фаъолшавӣ** номида шудааст. Миқдори молекулаҳои фаъол бо баландшавии ҳарорат хеле меафзояд.

Вобастагии миқдори суръати таомул ба ҳарорат бо назардошти энергияи фаъолшавӣ бо муодилаи С. Аррениус ифода мегардад.

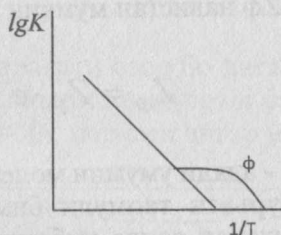
$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{V. 86})$$

Дар ин чо: E – энергияи фаълшавӣ;

K_{T_1} ва K_{T_2} – собатаи таомул дар ҳароратҳои T_1 ва T_2 мутаносибан;

R – собатаи универсалии газӣ мебошад.

Қимати (бузургии) энергияи фаълшавӣ бо якчанд тариқа муайян карда мешавад.



Расми V.4. Вобастагии $\lg K$ аз ҳарорат

Дар усули якум таомулро дар ҳароратҳои гуногун гузаронида, собатаи суръати таомулро дар ин ҳароратҳо ҳисоб мекунанд. Муодилаи Аррениусро дар шакли логарифмӣ ифода намуда, вобастагии графикаи $\lg K$ -ро аз $1/T$ месозанд. (расми V.4).

$$\lg K = -\frac{E}{2,3RT} + \lg A \quad (\text{V. 87})$$

Аз график тангенси кунҷи майлқунии хати ростро ба тирӣ абсисса муайян мекунанд, ки он ба $\text{tg} \varphi = -\frac{E}{2,3R}$ баробар аст.

Дар усули дуҷуми муайян намудани энергияи фаълшавӣ суръати таомулро дар ду ҳарорат чен мекунанд.

Сипас дар муодилаи (V.87) логарифми натуралиро ба даҳӣ иваз намуда онро нисбат ба E_ϕ ҳал мекунанд.

$$E_{\phi} = \frac{2,3R(\lg K_2 - \lg K_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (\text{V. 88})$$

§ V. 12. 1. НАЗАРИЯҲОИ КИНЕТИКАИ КИМИЁИ НАЗАРИЯИ БАРХУРИҲОИ ФАЪОЛ

Барои таомулҳои бинарӣ, ки дар натиҷаи бархурии ду молекулаи фаъол ба амал меояд, адади бархуриҳои фаъолро ҳамчун ҳосили зарби адади умумии бархурӣ ба ҳиссаи молекулаҳои фаъол Z_{ϕ} навистан мумкин аст:

$$Z_{\phi} = Z_y \cdot e^{-E^1/RT} \quad (\text{V. 89})$$

Дар ин ҷо: Z_y - адади умумии молекулаҳо аст.

Ин ифодаи суръати таомули бимолекулиӣ зимни баҳам таъсиркунии молекулаҳои содда мебошад, ки дар он тамоюли молекулаҳо аҳамият надорад. Дар акси ҳол суръати таомул аз қимати бо ифодаи (V.89) ёфта хурдтар мешавад. Барои ин номувофиқатро ба назар гирифтани **омили стерикиро** P , ки аз як хурд аст, истифода мебаранд. Онгоҳ ифодаи суръати таомул чунин мешавад:

$$\omega = P \cdot e^{-E^1/RT} \quad (\text{V. 90})$$

Дар назарияи бархуриҳои фаъол Z_y – ро ҳисоб кардан лозим аст. Барои ин мафҳуми **қутри миёнаи бархурии** молекулаи саккошақро истифода мебаранд. Диаметри (қутри) миёна ба масофаи байни маркази ду молекулаи яхела баробар аст, ки ҳангоми ба ҳам наздикшавии онҳо ба ин масофа доду гирифтани энергия ба амал меояд.

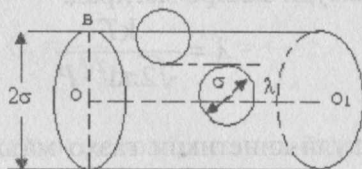
Адади бархуриҳо бо ҳаракати миёнаи озоди молекула аз як бархурӣ то бархурии дигар (λ) ва суръати миёнаи молекулаҳо ифода мегардад. Адади бархуриҳои як молекула дар як сония Z_i ба нисбати суръати миёна ва λ масовӣ аст.

$$Z_1 = \frac{\bar{U}}{\lambda} \quad (\text{V. 91})$$

Адади бархуриҳои молекулаҳои дар як m^3 буда (N), азбаски дар як бархурӣ ду молекула иштирок мекунад, бо формулаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$Z_N = \frac{1}{2} N \cdot \frac{\bar{U}}{\lambda} \quad (\text{V. 92})$$

Азбаски зимни ҳаракати озод бо дигар молекулаҳо барнамеҳурад, дар ҳаҷми силиндри нимқутраш баробари қутри молекула (d) ва дарозиаш $\lambda = 0.01$, маркази дигар молекулаҳо нестанд.



Расми V.4. Ҳаҷми озодӣ ҳаракати молекулаҳо аз як бархурӣ то бархурии оянда. $0.01 = \lambda$ - ҳаракати озод, σ - қутри молекула

Бинобар ин ҳаҷми ҳаракати озоди як молекула

$$V_{\text{озод}} = \pi d^2 \lambda \quad (\text{V. 93})$$

мешавад. Ҳаҷми ҳаракати озоди ҳамаи молекулаҳои дар як m^3 буда

$$V_{\text{YM}} = Nd^2 \pi \lambda = 1 \quad \text{аст, аз ин ҷо}$$

$$\lambda = \frac{1}{Nd^2 \pi} \text{ м} \quad (\text{V. 94})$$

мешавад. Ин ифода тақрибист, чунки зимни ҳисобкунӣ фарз карда шуд, ки λ аз ҳаракати дигар молекулаҳо новобаста аст. Чун таъсири ҳамдигарии молекулаҳо ба назар гирифта шавад, қимати λ -ро бо формулаи зерин ҳисоб кардан лозим аст:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2N\pi d^2}} \quad (\text{V. 95})$$

дар ифодаи (V. 95) аз N озод мешавем: Маълум аст, ки

$$PV = nRT = kTN \text{ буда,}$$

чӣ тавре дар боло қайд кардем, ҳаҷм як метри кубист, бинобар ин муодилаи (V. 95) намуди зайлро мегирад:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2} \cdot P} \quad (\text{V. 96})$$

Аз назарияи молекуляр-кинетикии газҳо маълум аст, ки суръати миёнаи ҳаракати молекулаҳо

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (\text{V. 97})$$

дар ин ҷо: m -массаи як молекула мебошад. Қимати \bar{U} -ро аз (V.97) ва λ -ро аз (V.96) ба ифодаи (V. 92) гузошта, адади бархуриҳои бинариро дар газ меёбем:

$$Z_N = Z_Y = 2N^2 d^2 \left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2} \quad (\text{V. 98})$$

Агар дар система молекулаҳои гуногун ба таомул дохил шавад, он гоҳ

$$Z_y = N_1 N_2 d_1 d_2 [8\pi kT (\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2})]^{1/2} \quad (\text{V. 99})$$

мебошад.

Назариияи бархуриҳои бинарӣ барои ҳисоб кардани собитай суръати таомули элементарии бимолекулаӣ

Суръати таомулҳои бинарӣ мувофиқи постулати асосии кинетикаи кимиёӣ

$$\omega = KC_1 C_2 \quad \text{аст.} \quad (\text{V. 100})$$

C_1 ва C_2 ғализати молярӣ моддаҳои А ва В буда, ба адади молекулаҳо чунин иртибот доранд:

$$C_1 = \frac{N_1}{N_A}; \quad C_2 = \frac{N_2}{N_A}; \quad (\text{V.101})$$

Адади бархуриҳои фаъол ба адади молекулаҳои ба таомул дохилшавандаи А ё ин ки В баробар аст.

$$Z_\phi = -\frac{dN_1}{dt} = -N_A \frac{dC_1}{dt} \quad (\text{V.102})$$

Суръати таомул зимни назардошти (V.89) ва (V.102) баробар

$$\omega = -\frac{dC_1}{dt} = \frac{Z_y}{N_A} \cdot e^{-E^1/RT} \quad \text{мебошад} \quad (\text{V.103})$$

Тарафи рости муодилаҳои (V.103) ва (V.100) ба ҳамдигар баробар аст, пас $KC_1 C_2 = \frac{Z_y}{N_A} \cdot e^{-E^1/RT}$ мешавад, ки бо назардош-

ти муодилаи (V.101) $K \cdot \frac{N_1}{N_A} \cdot \frac{N_2}{N_A} = \frac{Z_y}{N_A} e^{-E^1/RT}$ буда, собитай суръати таомул чунин ифода мешавад:

$$K = \frac{N_A}{N_1 N_2} \cdot e^{-E^1/RT} \cdot Z_y \quad (\text{V. 104})$$

Қимати Z_y – ро аз ифодаи (V.89) ба (V.104) гузошта чунин муодилаи собитаи суръатро меёбем:

$$K = B e^{-E^1/RT} = B^1 T^{1/2} \cdot e^{-E^1/RT} \quad (\text{V. 105})$$

Дар ин ҷо:

$$B = \frac{N_A}{N_1 N_2} \cdot Z_y = N_A \cdot d_{12}^2 [8\pi^2 k \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}]^{1/2} \cdot T^{1/2} \quad (\text{V. 106})$$

Ифодаи (V. 105)-ро логарифмиронида ҳосил мекунем

$$\ln K = \ln B^1 + \frac{1}{2} \ln T - E^1 / RT \quad (\text{V. 107})$$

Нисбат ба T дифференциал мегирем ва азбаски $B \neq f(T)$, чунин ифодаро ҳосил мекунем:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E^1}{RT^2} = \frac{E^1 + 1/2 RT}{RT^2} \quad (\text{V. 108})$$

Аз муқоисаи ифодаи (V. 108) бо муодилаи Аррениус меёбем, ки

$$E = E^1 + \frac{1}{2} RT \quad \text{мебошад.} \quad (\text{V. 109.})$$

Дар ҳарорати 298 К бузургии $\frac{1}{2} RT$ масовӣ ба 1,24 кҶ/мол аст. Азбаски энергияи фаъолшавии таомулҳои кимиёӣ аз 50 то 200 кҶ/мол аст ва $E \approx E^1$ мебошад, пас

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (\text{V. 110})$$

Яъне муодилаи (V.106) муодилаи Аррениусро дар асоси назарияи бархуриҳои фаъл шарҳ медиҳад.

Дар аксар мавридҳо суръати таомулҳои бимолекулаӣ, ки назариявӣ ҳисоб карда мешавад, аз қимати таҷрибавии онҳо даҳҳо маротиба калон аст. Ин ба тарзи соддакунӣ назарияи бархӯриҳои фаъл вобаста буда, барои ин номувофиқатиро бар-тараф намудан **омили стерикиро** истифода мебаранд. Муодилаи (V.106) бо истифодаи ин омил чунин намудро мегирад:

$$K = P \cdot B \cdot e^{-E/RT} \quad (V.111)$$

Зимни бархӯри молекулаҳо нисбат ба як дигар бояд ба таври муайяне самт гиранд. Омилҳои стерикӣ эҳтимолияти конфигуратсияи муайян доштани зарраҳои бархӯрандари нишон медиҳад. Омилҳои стерикӣ инчунин дигар сабабҳои фарқкунӣ қиматҳои таҷрибавӣ ва қимати бо назарияи бархӯриҳои фаъл ёфтшудаи собитҳои суръати таомулҳои бинариро ифода мекунад.

Чунончӣ, ба сабаби эффекти туннелӣ акти элементарӣ дар қиматҳои аз энергияи фаълшавӣ камтари E ҳам ба амал меояд. Агар таомул занҷирӣ бошад, $K_{наз} \ll K_{таҷ}$ аст ва $P > 1$ мешавад. Пас, омилҳои стерикӣ дар назарияи бархӯриҳои фаъл зариби эмпирикии саҳеҳӣ мебошад.

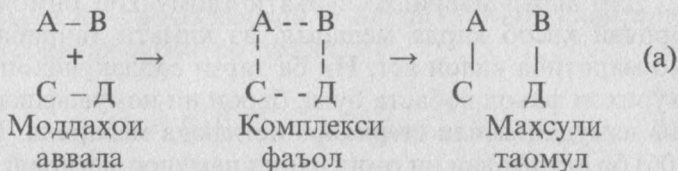
Камбудии ин назария дар он аст, ки вай таъсири ҳалқунанда, фишор, илова кардани газҳои инертӣ ва дигар омилҳоро ба суръати таомул шарҳ намедиҳад.

§ V. 12. 2. НАЗАРИЯИ КОМПЛЕКСҲОИ ФАЪЛ

Мувофиқи ин назария акти элементарии баҳамтаъсиркунӣ молекулаҳо ба таври тадриҷан азнавсозии бандҳои кимиёӣ гузашта, дар он конфигуратсияи аввалин молекулаҳо бо роҳи бифосила тағйирёбии масофаи байни атомӣ ба конфигуратсияи маҳсули таомул мегузаранд.

Масалан, хангоми ба ҳам наздикшавии ду молекулаи дуатома аввал пайвасти ноустувори ҳолати гузаранда ё худ комплекси фаъоли иборат аз 4 атом ҳосил мешавад, ки он баъди аз нав тақсимшавии энергия дар бандҳо ба ду молекулаи нав таб-

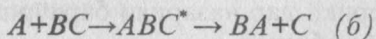
дил меёбад. Ҳамин тавр механизми таомули элементарии $AB + CD \rightarrow DB + AC$ -ро мувофиқи назарияи комплексои фаёл ба таври зерин тасвир кардан мумкин аст:



Назарияи комплекси фаёл соли 1935 аз тарафи олимони Эйринг дар як вақт бо Эванс ва Поляни новобаста аз якдигар пешниҳод карда шуд.

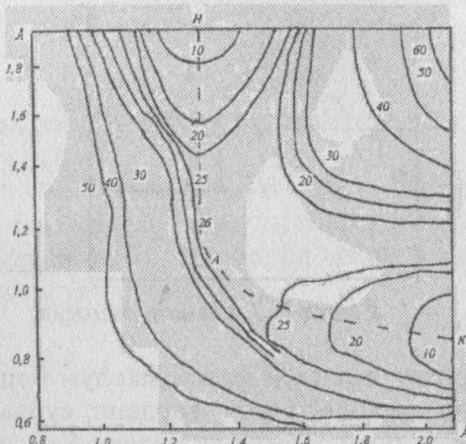
Механизми таомули $A + BC \rightarrow AB + C$ -ро дар асоси назарияи комплекси фаёл дида мебароем. Зимни ба молекулаи BC наздик шудани атоми A банди $B-C$ суст шуда, банди $A-B$ ҳосил мешавад.

Таомул бо ҳосилшавии молекула AB ва атоми C меанҷомад, ки барои ин система бояд аз зинаи ҳосилшавии комплекси фаёл ABC^* гузарад (ҳолати гузаранда). Дар ABC^* атоми B бо як меъёр ҳам ба молекулаи BC ва ҳам AB дахл дорад.



Бо рафти таомул масофаи байни атоми $A-B$ ва $B-C$ тағйир меёбад ва ба ин мутаносибан энергияи потенциалии система низ тағйир меёбад. Тағйиротҳои зикршударо чун диаграммаи сеченака тасвир кардан мумкин аст. Дар ду тири координата масофаҳои байни атоми $A-B$ ва $B-C$ ва дар координатаи сеюм энергияи ба онҳо мувофиқояндаро мегузоранд. Диаграммаи сеченакаро ба диаграммаи ҳамвор иваз кардан мумкин аст. Барои ин дар ҳамвори горизонталии (уфуқии) бо координатҳои $A-B$ ва $B-C$ маҳдуд буда хатҳои энергияҳои якхеларо мекашанд. Ин хатро дар натиҷаи проексияи буриши қачии энергетикӣ бо ҳамвори ба тири энергияи перпендикуляр буда ҳосил мешаванд. Чунин диаграмма **харитаи энергетикӣ** номида шудааст.

Сатҳи энергияи потенциалии таомули (б) дар харитаи энергетикӣ тасвир ёфтааст (расми V.6).



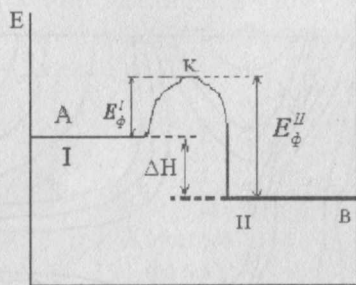
Расми V. 6. Ҳаритаи энергетикӣ таомулли байни A+BС

Рақамҳои назди хатҳои горизонталӣ энергияи системаҳои A-B ва B-C – ро зимни гуногун будани масофаи A-B ва B-C нишон медиҳанд. Дар харитаи энергетикӣ соҳаи P₁-ро, ки системаи A+BС то оғози таомул дар он қарор дошт ва соҳаи P₂-ро, ки дар он системаи A+B+C-и дар натиҷаи таомул ташкилшуда қарор дорад, ҷудо кардан мумкин аст.

Барои гузаштан аз соҳаи P₁ ба соҳаи P₂ система бояд аз монсаи энергетикӣ ду соҳаро ҷудоқунанда гузарад. Барои чунин гузариш роҳи энергетикӣ аз ҳама фоиданок ҳаст, ки аз нуқтаи пасттарини ағба (P) бо пастхамӣ мегузарад. Нуқтаи P ва соҳаи атрофи он мавзеи мавҷудияти комплекси фаъл мебошад, ки он қад-қад самти таомул (бо хати қанда ишора шудааст) ноустувор мебошад.

Комплекси фаъл аз молекулаҳои устувор бо он фарқ мекунад, ки ба ҷои як дараҷаи озоди лаппишӣ дараҷаи озоди ҳаракати дохилии пешравӣ дорад. Яъне, комплекси фаъл зимни лаппиш дар нимаи амплитудаи лаппиш ба соҳаи P₂ меафтад ва маҳсули таомул тақсим мешавад.

Фарқи байни энергияи потенциалии моддаҳои аввала (P₁) ва комплекси фаъл дар ағба (P) ба энергияи фаълшавии молекулаҳои аввала баробар аст, ки барои гузаштан аз монсаи потенциалии кифоя мебошад (расми V.7).



Расми V.7. Самти таомул

Агар хосияти комплекси фаъл маълум бошад, назарияи комплекси фаъл имкони ҳисоб кардани суръати таомулро медиҳад. Дар ағбаи роҳи таомул як худуди δ -ро чудо мекунем. Система ин худуди роҳро дар вақти τ мегузарад, ки вақти мавҷудияти комплекси фаъл мебошад.

$$\tau = \delta / g^* \quad (\text{V.112})$$

Дар ин ифода g^* - суръати миёнаи гузаштани комплекси фаъл аз қуллаи монеаи потенциалӣ мебошад.

Мувофиқи назарияи молекулярӣ-кинетикӣ

$$g^* = \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \quad (\text{V.113})$$

аст. Ифодаи g^* -ро аз (V. 113) ба муодилаи (V. 112) мегузorem

$$\tau = \delta \left(\frac{2\pi m^*}{kT} \right)^{1/2} \quad (\text{V.114})$$

Дар ин ҷо: m^* -массаи комплекси фаъл мебошад.

Ғализати комплекси фаълро бо C^* ишора менамоем, онгоҳ суръати таомул ба адади комплексҳои фаъли дар як воҳиди вақт дар ҳаҷми муайян пайдошаванда баробар аст.

$$\omega = \frac{C^*}{\tau} = C^* \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \cdot \delta^{-1} \quad (\text{V.115})$$

Дар ҳолати умумӣ зароби трансмиссиониро ба назар гирифта нолзим аст.

Зароби трансмиссионӣ χ — он ҳиссаи комплекси фаёл мебошад, ки ба маҳсули таомул табдил меёбад. 1- χ бошад, он ҳиссаи комплекси фаёл аст, ки ба соҳаи P_1 мегарад ва боз ба моддаҳои аввала табдил меёбад.

$$\omega = \chi C^* \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \cdot \delta^{-1} \quad (\text{V.116})$$

Ҳисоб кардани собитаи суръати таомули бимолекули дар асоси назарияи комплекси фаёл

Суръати таомули $A+B \rightarrow AB^* \rightarrow AB$ бо формулаи

$$\omega = K C_A \cdot C_B = \chi C^* \cdot AB^* / C_A \cdot C_B \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \cdot \delta^{-1} \quad (\text{V.117})$$

ифода мешавад.

Аз ин ҷо K -ро меёбем:

$$K = \chi \frac{C_{AB^*}}{C_A \cdot C_B} \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \cdot \delta^{-1} \quad (\text{V.118})$$

Мувофиқи назарияи комплекси фаёл, комплекси фаёл бо моддаҳои аввала дар мувозанат мебошад. Аз ин лиҳоз муодилаи (V. 118) — ро ба таври зерин менависем:

$$K = \chi \cdot K_M \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \cdot \delta^{-1} \quad (\text{V.119})$$

Дар ин ҷо : $K_M = \frac{C_{AB^*}}{C_A \cdot C_B}$ — собитаи мувозанат мебошад.

Зимни ҳисобкуниҳо бо усули термодинамикаи эҳсоя чунин муодилаи умумии назарияи комплекси фаёлро ҳосил мекунем,

$$K = \chi \frac{kT}{h} \cdot K^* \quad (\text{V.120})$$

қи дар ин чо: $K^* = \frac{Q_{AB}}{Q_A \cdot Q_B} \cdot e^{\frac{\Delta H_0^*}{RT}}$ мебошад.

Q_{AB} , Q_A , Q_B – мутаносибан ҳолати комплекси фаъл ва моддаҳои аввала, ΔH_0^* – энталпияи фаъолияти таомул, h – собитаи Планк мебошад.

Ҳисобкунии бузургҳои термодинамикӣ

Мувофиқи термодинамикан умумӣ барои комплекси фаъл

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* = \Delta H^* + T\Delta S^* \quad (\text{V.121})$$

ва

$$K^* = e^{\frac{\Delta G^*}{RT}} = e^{+\Delta S^*/R} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (\text{V.122})$$

Ифодаи K^* аз (V.122) ба (V. 120) мегузorem:

$$K = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (\text{V.123})$$

Дар ин чо: ΔH^* ва ΔS^* энталпия ва энтропияи фаълшавист.

Барои фаҳмидани маънои энталпияи фаълшавӣ ифодаи (V. 120) -ро логарифмиронид

$$\ln K = \ln \chi \frac{k}{h} + \ln T + \ln K^* \quad (\text{V.124})$$

аз он нисбат ба ҳарорат ҳосила мегирем

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^*}{dT} \quad (\text{V.125})$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (\text{V.126})$$

ва муодилаи изобараи Вант – Гофф

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (\text{V.127})$$

мебошад. Ифодаи (V.126) ва (V.127)-ро ба ифодаи (V.124) гузошта ҳосил мекунем, ки

$$E = \Delta H^* + RT \quad (\text{V.126})$$

мебошад. Дар аксарияти таомулҳои кимиёӣ $E \gg RT$ аст ($E=50-200$ кҶ/мол дар 25°C , RT бошад $= 2,5$ кҶ/мол аст). Бинобар ин зимни ҳисобкуниҳо аз қимати RT сарфи назар кардан мумкин аст. Пас, ΔH^* масовӣ ба E мебошад.

Назарияи комплекси фаъл имконият медиҳад, ки **омили стерикӣ** – P ҳисоб карда шавад. Аз муодилаҳои (V.111) ва (V.122) истифода мекунем.

$$K = P \frac{N_A}{N_1 N_2} \cdot Z_y \cdot e^{-E/RT} \quad \text{ва} \quad K = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT}$$

Тарафи рости ин муодилаҳоро ба ҳам баробар намуда, $\Delta H^* = E$ қабул менамоем ва нисбат P ҳал мекунем

$$P = \frac{\chi \cdot N_1 N_2}{Z_y \cdot N_A} \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \quad (\text{V.128})$$

Аз ин муодила бармеояд, ки омили стерикӣ ба энтропияи фаълшавӣ иртибот дорад. Пас мо сабаби қимати хурд доштани зариби назди экспонентаро шарҳ дода метавонем. Азбаски зимни ҳосилшавии комплекси фаъл аз ду молекула як зарра ҳосил

мешавад, кимати энтропия кам мешавад $\Delta S < 0$ ва зарбшавандаи $e^{\Delta S^*/R}$ аз як хурд мешавад.

Агар фарз кунем, ки $\Delta S = -20$ в.э. аст, пас $e^{\Delta S^*/R} = e^{-10} \approx 10^{-4.3}$ мешавад.

Аз ин чо сабаби ҳосилшавии қиматҳои хеле хурди P фаҳмост.

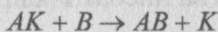
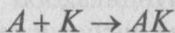
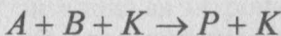
§ V.13. КАТАЛИЗ

Ҳодисаи тағйирёбии суръати таомули кимиёӣ дар мавҷудияти ягон моддаи дигар катализ номида мешавад. Моддаҳои, ки суръати таомулро тезонида, дар таомулҳои мобайнӣ якчанд-карата иштирок намуда, дар охири таомул боз чудо шуда мемонанд, **катализатор** номида мешаванд.

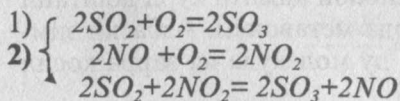
Катализ ҳомогенӣ (агар ҳамаи моддаҳо ва катализатор дар як фаза бошанд) ва ҳетерогенӣ (агар моддаҳои ба таомул дохилшаванда ва катализатор дар фазаҳои гуногун бошанд) мешаванд.

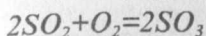
Катализи ҳомогенӣ

Механизми катализи ҳомогениро ба ташкилшавии моддаи мобайнӣ мефаҳмонанд. Ҳангоми гузаштани катализи ҳомогенӣ, ки он дар моеъ ва газ мегузарад, таъсири ҳалқунанда, ташкилшавии банди ҳидрогенӣ, таъсири ҳамдигарии онҳо нақши муҳимро мебозанд. Дар намуди умумӣ таомули катализи ҳомогениро ин тавр навиштан мумкин аст:

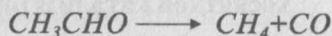


Пас, катализи ҳомогенӣ ин якчанд таомули бо зинаҳои пай дар пай гузаранда буда аст. Масалан, таомули оксидшавии дуоксиди сулфур бо оксиген дар мавҷудияти оксиди нитроген тезтар мегузарад:

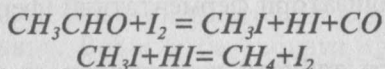




Тақсимшавии термикии атсеталдегид



бо буғи йод тезонида мешавад. Дар $518^\circ C$ энергияи фаъолияти ин таомулҳо бе катализатор $191,1 \text{ кҶ/мол}$ аст. Дар мавҷудияти катализатор $E_f = 136,5 \text{ кҶ/мол}$ мешавад ва зариви суръати таомул ~ 10000 маротиба меафзояд. Сабабаш дар он аст, ки дар мавҷудияти буғи йод таомул дар ду зина мегузарад:



Энергияи фаъолияти ин таомулҳо аз E_f -и таомулҳои ғайри каталикӣ хеле хурд аст. Дар ин мисол моддаи мобайнӣ устувор аст. Лекин дар аксар мавридҳо моддаҳои мобайнӣ дар таомулҳои каталитикӣ ҳомогенӣ хеле ноустувор буда, онро ҷудо кардан номумкин аст. Ҳосилшавии онҳоро танҳо бо усулҳои гуногуни физикӣ – кимиёӣ исбот кардан мумкин аст.

Катализи ҳетерогенӣ

Дар катализи ҳетерогенӣ моддаҳои ба таомул дохилшаванда ва катализатор дар фазаҳои гуногун буда, дар байни онҳо сатҳи ҷудошавӣ мавҷуд аст. Миқдори катализатор нисбат ба моддаҳои ба таомул дохилшаванда хеле хурд аст.

Дар замони ҳозира таомулҳои ҳетерогенӣ каталитикӣ дар саноат хеле зиёд истифода мешавад. Масалан, дарёфти H_2SO_4 , синтези аммиак, метанол ва ҳоказо фаъолияти катализатори ҳетерогенӣ аз ҳолати катализатор вобаста аст. Масалан таомулҳои гидриронӣ ва дегидриронӣ бо иштироки Pt, Pd, Ni, Cu бо роҳи ташкилшавии моддии сатҳӣ сураат мегирад. Умуман раванди катализи ҳетерогенӣ бо якчанд зинаҳо мегузарад:

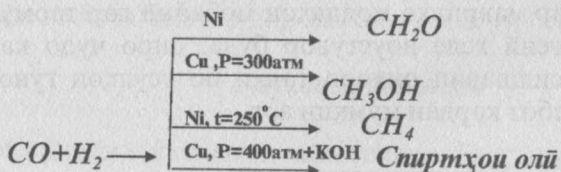
1. Расидани реагентҳо ба сатҳи катализатор;
2. Адсорбсия ва ориентатсияи молекулаҳо дар марказҳои фаъоли катализатор;
3. Деформатсияи бандҳои кимиёии молекулаҳои реагент;
4. Табдилоти кимиёии молекулаҳои фаъол;

5. Десорбсия ва дуршавии маҳсулоти таомул аз сатҳи катализатор.

Хосиятҳои катализатор

1. Катализатор суръати таомулро метезонад, лекин ба собитан мувозинат таъсир намекунад. Ҳангоми истифодаи катализатор ба ҳолати мувозинатӣ тезтар ва дар ҳарорати пасттар расидан мумкин аст, лекин маҳсули таомул бетағйир мемонад.
2. Катализаторҳо хосияти интихобӣ (селективӣ) доранд, ки ин хосият ба катализатори ферментативӣ (ферментҳо) маҳсусан хос аст.

Вобаста ба табиати катализатор аз моддаи додашуда маҳсулоти гуногун ба даст овардан мумкин аст.



3. Энергияи фаъолияти таомулро паст мекунад, бинобар ин суръати он меафзояд. Камшавии фаъолият дар таомулҳо чунин аст:
 - а) таомулҳои ғайрикаталикӣ $E_f > 45000-3000$
 - б) таомулҳои каталитикӣ $E_f \sim 30000-16000$
 - в) таомулҳои ферментативӣ $E_f - 12000-8000 \text{ Ҷ/мол}$

4. Ҳолати дисперсии катализатор ва миқдори он аҳамияти муҳим дорад.

Дар катализи ҳомогенӣ бо зиёдшавии миқдори катализатор суръати таомул зиёд мешавад. Дар катализи ҳетерогенӣ суръат ба дараҷаи дисперснокии катализатор, ё ин ки сатҳи хоси он алоқаманд аст, чӣ қадаре ин сатҳ зиёд бошад, фаъолияти каталитикӣ катализатор зиёд аст.

Омилҳои, ки ба катализатор таъсир мекунад аз инҳо иборатанд: ҳарорат, фишор ва ҳалқунанда. Таъсири ҳар яки онро дида мебароем.

1. Таъсири ҳарорат. Бо баландшавии ҳарорат суръати таомулҳои каталитикӣ меафзояд. Баландшавии ҳарорат на танҳо ба фаъо-

лияти катализаторҳо, балки инчунин ба самти таомулҳои каталитикӣ ҳам таъсир мекунад. Ҳар як катализатор дар як ҳарорати муайян фаъолияти максималӣ дорад. Майлқунӣ аз ин ҳарорат фаъолияти катализаторро суст мекунад. Катализаторҳои биологӣ – ферментҳо ба тағйирёбии ҳарорат хеле ҳассос мебошанд.

2. Таъсири фишор. Таҷриба нишон медиҳад, ки суръати баъзе таомулҳои каталитикӣ ба фишор хеле вобаста аст. Махсусан ин ба таомулҳои бо тағйирёбии ҳаҷм гузаранда хеле хос мебошад. Чунин таомулҳо бо баландшавии фишор тезтар мегузаранд.

Дар баъзе таомулҳои каталитикии бе тағйирёбии ҳаҷм гузаранда фишор низ таъсири мусбат мерасонад, ки онро бо зиёдшавии бархурдҳои фаъол фаҳмонидан мумкин аст.

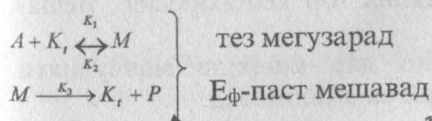
3. Таъсири ҳалқунанда. Вобаста ба табиати ҳалқунанда суръати таомулҳои каталитикӣ тағйир ёфта метавонад. Назарияи аниқи ин ҳодисаро шарҳдиҳанда вучуд надорад. Танҳо баъзе олимони онро ба қутбнокии молекулаҳои ҳалқунанда алоқаманд мекунанд.

§ V.14. НАЗАРИЯҲОИ КАТАЛИЗ

Бояд ҳаминро қайд кард, ки дар замони ҳозира назарияи ягонаи (умумии) ҳамаи равандҳои каталитикиро шарҳдиҳанда (универсалӣ) вучуд надорад. Якчанд назарияҳои мавҷуданд, ки ин ё он ҳодисаи катализро шарҳ медиҳанд. Ҳоло чунин назарияҳои мақбул мавҷуданд:

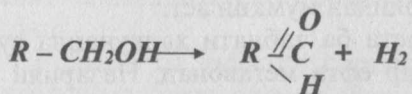
1. Назарияи пайвастиҳои мобайнӣ;
2. Назарияи адсорбсионӣ;
3. Назарияи мултиплетӣ;
4. Назарияи ансамблҳои фаъол;
5. Назарияи электронӣ-кимиёвӣ.

Назарияи пайвастиҳои мобайни (НПМ)-ро олими франсуз Сабате П. барои катализи ҳомогенӣ пешниҳод кард: Мувофиқи НПМ катализатор бо реагентҳо моддаҳои ноустувор (пайвастиҳои мобайнӣ) ташкил мекунад ва дар натиҷаи ин E_{Φ} паст мешавад. Ин таомулро чунин тасвир намудан мумкин аст: $A \rightarrow P$



Назарияи адсорбсионии катализи хетерогенӣ

Катализи хетерогенӣ бо адсорбсия алоқаманд аст. Адсорбсия - раванди бемайлонаи ғуншавии як ё якчанд модда дар сатҳи моддаи дигар аст. Сатҳи катализатор яклухт фаъол набуда, балки аз қисмҳои хеле хурд – хурди фаъол иборат аст. Молекулаи моддаҳои ба таомул дохилшаванда ба ин марказҳои фаъол адсорбсия шуда пайвасти сатҳии фаъол ташкил медиҳанд. Дар ин пайвасти сатҳӣ бандҳои алоҳида деформатсия шуда, дар зери таъсири молекулаҳои катализатор қанда мешаванд.



Назарияи адсорбсионӣ – деформатсионӣ аз тарафи Д.И. Менделеев ва Зелинский пешниҳод шуда буд, ки он аз тарафи олимони Кобозев Н.И., Рогинский С.З. ва Тейлор мукамал гардид. Мувофиқи назарияи маркази фаъоли Тейлор (соли 1925), маркази фаъоли катализатор дар ҳамаҷо сатҳи катализатор пайдо мешавад, ки дар он майдони қувваҳои валентӣ носер аст. Маркази фаъол танҳо 0,1% тамоми сатҳро ташкил медиҳад, бинобар ин мавҷудияти миқдори ночизи заҳри катализатор фаъолияти каталитикиро барҳам дода метавонад.

Назарияи мултиплетии Баландин

Ин назария аз тарафи А. А. Баландин соли 1929 пешниҳод карда шуд. Мултиплет ин соҳаҳои хурди алоҳидаи катализатор аст, ки аз якчанд атом ё ион иборат буда, онҳо мувофиқи сохти панҷараи кристалии катализатор ба тартиби муайяне ҷойгир шудаанд.

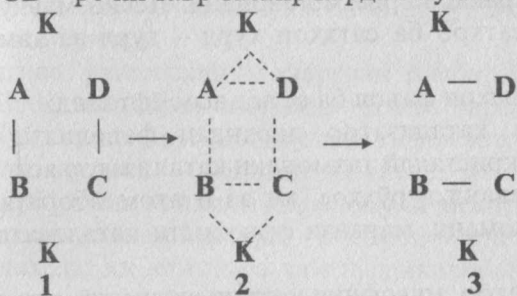
Мувофиқи ин назария таъсири моддаҳои АВ ва CD–ро дар сатҳи катализатор дида мебароем.

1. Молекулаҳо дар сатҳи катализатор хемосорбсия мешаванд.

2. Таъсири каталитикӣ танҳо дар мавриди мавҷудияти муфовикати энергетикӣ ва структурӣ ба амал меояд.

Молекулаҳои моддаҳои ба таомул дохилшаванда бо ду-се ва зиёда атомҳо бо сатҳи катализатор пайваस्त шуда, комплекси мултиплетӣ ташкил мекунад.

Мувофиқати структурӣ – танҳо бо баъзе катализаторҳо дида мешаванд, ки собитан панҷараи кристалии он бо масофаи байни атомҳои молекулаҳои ба таомул дохилшаванда як аст. Дар чунин маврид хемосорбтсия бо аз нав тақсимшавии бандҳо якҷоя мегузарад. Ба таври схема раванди ба ҳам таъсиркунии молекулаҳои АВ ва CD – ро ин тавр тасвир кардан мумкин аст:



Дар комплекси мултиплетии 2 аз нав тақсимшавии бандҳо ба амал меояд, ки дар натиҷаи баҳамтаъсиркунии АВ ва CD бо катализатор дар он бандҳои аввала суст мешавад. Ҳамин тавр, табилооти кимиёӣ бефосила, бе ташкилшавии радикалҳои озод ба амал меояд.

Ба ғайр аз мувофиқати структурӣ боз бояд мувофиқати энергетикӣ ҳам ҷой дошта бошад. Яъне энергияи бандҳои А-В ва С-Д бояд ба энергияи бандҳои хемосорбсионии А, В, С ва D бо катализатор мувофиқ ояд. Бандҳои реагентҳо бо катализатор на бояд хеле суст бошад, чунки дар ин вақт бандҳои аввалаи А-В ва С-Д суст намешаванд ва набояд бисёр қавӣ бошад, он гоҳ хемосорбсияи мустақкам шуда, сатҳи катализатор захролуд мешавад. Назарияи мултиплетӣ катализро дар сатҳи катализаторҳои кристаллӣ нағз мефаҳмонад.

Назарияи ансамблҳои фаъол

Мувофиқи ин назария фаъолияти катализатор сатҳи аморфии (на кристалии) дар болои моддаи кристалии нофаъол

ҷойгиршуда мебошад. Атомҳои моддаи аморфӣ ду-сетоғӣ якҷоя шуда ансамблҳои фаъолро ташкил мекунад.

Масалан, оҳани аморфӣ, ки ба асбест ё алюмогел молида шудааст, дар сатҳи он ансамблҳои аз якҷанд атомҳои оҳан иборатро ташкил мекунад.

Дар синтези аммиак, масалан, ансамблҳои аз 3 атоми оҳан иборат лозим аст.

Мувофиқи назарияи ансамблҳои атомҳои оҳан дар сатҳи таҳмонок озодона ҳаракат карда метавонанд. Лекин мавҷудияти микротарқишҳои ин сатҳро ба сатҳҳои хурд – хурд аз ҳамдигар ҷудо мекунад.

Назарияи ансамблҳои фаъол ба се асл асос ёфтаанд:

1. Фазаи аморфӣ каталлизатор дорандаи фаъолияти каталитикӣ буда, моддаи кристаллӣ таҳмонок каталлизатор аст.
2. Барои ҳар як раванд гурӯҳҳо, ки аз n атом иборатанд ва онҳоро ансамбл меноманд, маркази фаъолияти каталлизатор мебошад.
3. n атоми каталлизатор, мувофиқи қонуни эҳтимолиӣ дар як ҷои соҳаи мигратсия афтада ансамблҳои атомиро ташкил медиҳад. Ансамблҳои фаъоли атомии ташкилшуда дар соҳаи мигратсия аз ҳамдигар бо монеаҳои геометрӣ ва энергетикӣ ҷудо мешавад.

Назарияи электронӣ-кیمیи каталлиз

Ин назарияи навтарини каталлиз мебошад ва то охир тадқиқ нашудааст. Дар ин назария эҳтимоли нақши электронҳои озод калон мебошад. Мувофиқи он дар протсесҳо, ки иштироки филизҳо ва оксидҳо мегузаранд, ҳосияти ин каталлизатор бо бандҳои электрони валентии он алоқаманд аст. Электронҳои озод ба компонентҳо, ки дар сатҳи каталлизатор адсорбсия ва деформатсия шудаанд, таъсир карда бандҳои онро тағйир медиҳад. Дар натиҷа аз нав тақсимшавии бандҳо ба амал омада молекулаҳои нав ташкил мешаванд.

Мафҳумҳои асосӣ

1. **Суръати таомул** – тайирёбии ғализати моддаҳои дар таомул воридшуда дар воҳиди вақт.

2. **Молекулнокии таомул** – адади молекулаҳои дар акти элементарии таомул иштироккунанда мебошад.
3. **Тартиби чузъии таомул** – ин нишондиҳандаи дараҷаи ғализати моддаи ба таомул дохилшаванда дар муодилаи кинетикӣ мебошад.
4. **Таомули барнагарданда** – таомул, ки танҳо ба самти ҳосилшавии маҳсули таомул мегузарад.
5. **Зариби ҳароратӣ** – γ – зарибест, ки зимни ба 10° баланд шудани ҳарорати таомул чанд маротиба афзудани суръати таомулро нишон медиҳад.
6. **Энергияи фаъолшавӣ** – энергияи нисбат ба энергияи миёнаи ҳамаи молекулаҳои системаи таомул барзиёдотӣ, ки барои ба таомул воридшавии молекулаҳо кифоя аст.
7. **Омили стерикӣ** – собитаи қиматаш аз як хурд аст, ки ба тағйирёбии энтропия зимни таомули кимиёӣ иртибот дорад.
8. **Диаметри миёнаи бархӯрӣ** – масофаи байни маркази ду молекулаи якхела, ки зимни ба ҳам наздикшавии онҳо ба ин масофа доду гирифтӣ энергия ба амал меояд.
9. **Комплекси фаъол** – пайвасти мобайнӣ, ки зимни гузаштани таомул пайдо мешавад вай аз ҷиҳати энергетикӣ ноустувор буда дар натиҷаи аз нав тақсимшавии энергия дар бандҳои он маҳсули таомул ҳосил мешавад.
10. **Катализ** – раванди кимиёӣ мебошад, ки суръати он бо иштироки баъзе моддаҳои иловагӣ (катализатор) меафзояд.

Саволҳои санҷишӣ

1. Истилоҳи «суръати таомули кимиёӣ» чӣ маъно дорад?
2. Суръати таомули кимиёӣ бо кадом воҳид ифода мегардад?
3. Барои таомули $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ ифодаи суръати миёна ва ҳақиқӣ навишта шавад.
4. Ифодаи постулати асосии кинетикаи кимиёиро нависед.
5. Мафҳумҳои молекулнокӣ ва тартиби таомул аз якдигар чӣ фарқ доранд?
6. Кадом намуди таомулҳои кимиёӣ барнагарданда номида мешаванд?
7. Ифодаи собитаи суръати таомули тартиби сифрӣ, яқум ва дуҷумро исбот намоед.
8. Истилоҳи «даври нимтақсимшавӣ» чӣ маъно дорад?

9. Усулҳои муайянкунии тартиби таомулҳоро номбар кунед.
10. Чӣ тавр аз рӯи даври нимтақсимшавӣ тартиби таомулро муайян кардан мумкин аст?
11. Қоидаи Вант-Гоффро оид ба вобастагии суръати таомулҳои кимиёӣ ба ҳарорат таъриф намоед.
12. Маънои физикии истилоҳи «энергияи фаъолшавӣ» чист?
13. Усули графикӣ ва таҳлили муайянкунии Еф –и таомулҳоро тавсиф намоед.
14. Барои кадом намуди таомулҳо усули Боденштейн истифода мешавад?
15. Кадом таомулҳо баргарданда номида мешавад?
16. Муодилаи кинетикии таомули баргардандаи тартиби якумро исбот намоед.
17. Катализ чист?
18. Ба раванди катализ кадом омилҳо таъсир мерасонанд?
19. Назарияҳои катализи ҳомогенӣ
20. Назарияҳои катализи ҳетерогенӣ.

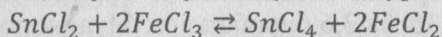
Саволҳои тестӣ

1. Таомули таҷзияи пероксиди ҳидроген дар маҳлули обӣ тартиби якум мебошад. Даври нимтақсимшавии H_2O_2 дар шароити таҷриба 15,86 дақиқа аст. Собитаи суръати таҷзияи пероксиди ҳидроген муайян карда шавад.
а) 0,0450 дақ⁻¹; б) 0,0437 дақ⁻¹; в) 0,0430 дақ⁻¹; г) 0,0390 дақ⁻¹;
д) 0,0510 дақ⁻¹.
2. Собитаи суръати собунонии (ҳидролизи) этилатсетат бо ишқори натрий дар 10°C 2,38 аст. Вақти (бо дақ), барои ҳидролизи 90%-и эфири этилатсетат сарфшаванда муайян карда шавад, агар 1л маҳлули 0,05н эфир бо 1л маҳлули 0,05н $NaOH$ омехта намуда бошанд.
а) 149,1 дақ; б) 151,2 дақ; в) 153,4 дақ; г) 148,9 дақ; д) 150,5 дақ.
3. Агар фишор бе тағйирёбии ҳарорат панҷ маротиба зиёд карда шавад, суръати самти рости таомули $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$, ки дар зарфи пушида чорӣ мешавад, чанд маротиба меафзояд?
а) 120 маротиба; б) 130 маротиба; в) 125 маротиба;
г) 129 маротиба; д) 127 маротиба.

4. Собитаи суръати таомуле дар 443°C $0,00670$ ва дар 497°C $0,06857$ дақ⁻¹ аст. Собитаи суръати ин таомул дар 508°C муайян карда шавад.

- а) $0,2015$ дақ⁻¹; б) $0,1059$ дақ⁻¹; в) $0,1150$ дақ⁻¹; г) $0,1252$ дақ⁻¹;
 д) $0,2010$ дақ⁻¹.

5. Дар махлуле, ки як мол хлориди калъагӣ (II) ва 2 мол хлориди охани(III) дорад, таомул бо чунин муодила сурат мегирад:



муайян кунед, ки баъди ба таомул дохил шудани $0,65$ мол SnCl_2 суръати таомул чанд маротиба суст мешавад.

- а) $23,3$ маротиба; б) $23,5$ маротиба; в) $24,0$ маротиба;
 г) $23,8$ маротиба; д) $23,6$ маротиба.

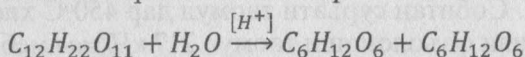
6. Дар зарф $0,025\text{г}$ радон ҳаст. Даври нимтақсимшавии радон $\tau_{1/2} = 3,82$ рӯз мебошад. Муайян кунед, ки баъди 14 рӯз дар зарф чӣ қадар (бо %-массаӣ) радон мемонад?

- а) $7,91\%$; б) $7,96\%$; в) $7,92\%$; г) $7,93\%$; д) $7,95\%$.

7. Зимни гузаштани таомули тақсимшавии изотопи радиоактивӣ дар натиҷаи кам шудани ғализати аввала аз $5,02$ то $1,007$ мол/л даври нимтақсимшавӣ аз 51 то 26 сония кам шуд. Собитаи ин таомул ҳисоб карда шавад.

- а) $K=0,0386$; б) $K=0,0383$; в) $K=0,0384$; г) $K=0,0381$;
 д) $K=0,0385$.

8. Зимни омӯхтани инверсияи найшакар



муайян намуданд, ки қимати миёнаи собитаи суръати таомул дар 20°C баробари $4,12 \cdot 10^{-4}$ дақ⁻¹ аст. Муайян кунед, ки баъд аз $4,5$ соат дар омехтаи таомулӣ чанд фоиз шакар боқӣ мемонад?

- а) $32,85\%$; б) $32,86\%$; в) $32,87\%$; г) $32,88\%$; д) $32,89\%$.

9. Зариби ҳароратии таомул баробари $3,5$ аст. Собитаи суръати ин таомул дар 15°C $0,2$ сон⁻¹ мебошад. Собитаи суръати таомул дар 40°C ҳисоб карда шавад.

- а) $4,4$ сон⁻¹; б) $4,7$ сон⁻¹; в) $4,6$ сон⁻¹; г) $4,5$ сон⁻¹; д) $4,3$ сон⁻¹.

10. Собитаи суръати таомул дар 300K $0,02$ ва дар 350K $- 0,6$ сон⁻¹ аст. Энергияи фаъолониши таомул ҳисоб карда шавад.

- а) 59,5 кЧ/мол; б) 59,4 кЧ/мол; в) 59,6 кЧ/мол; г) 59,1 кЧ/мол;
 д) 59,3 кЧ/мол .
11. Зариби ҳароратии таомули десиклизатсияи циклопропан муайян карда шавад. Маълум аст, ки зимни баландшавии ҳарорат аз 750 то 800К суръати таомул 14,5 маротиба меафзояд.
 а) $\gamma = 1,8$; б) $\gamma = 1,7$; в) $\gamma = 1,5$; г) $\gamma = 1,6$; д) $\gamma = 1,3$.
12. Зариби ҳароратии табдилёбии α - глюкоза ба β -глюкоза дар ҳудуди 273-323К ба 3,6 баробар аст. Муайян кунед, ки барои 25 маротиба зиёд шудани суръати таомул ҳароратро ба чанд градус зиёд намудан лозим аст?
 а) ба 22°; б) ба 26°; в) ба 23°; г) ба 21°; д) ба 25° .
13. Аз қоидаи Вант-Гофф истифода намуда ҳисоб кунед, ки дар кадом ҳарорат таомул дар давоми 20 дақ. ба охир мерасад, агар барои ин дар 20°С 3 соат лозим бошад? Зариби ҳароратии таомул баробари 2 мебошад.
 а) 51,70°С; б) 52,75°С; в) 51,71°С; г) 52,72°С; д) 51,73°С.
14. Собитаи суръати таомули инверсияи найшакар дар 25°С баробари $9,67 \cdot 10^{-3}$ ва дар 40°С - $73,4 \cdot 10^{-3}$ дақ⁻¹ аст. Собитаи суръати ин таомул дар 35°С муайян карда шавад.
 а) $37 \cdot 10^{-3}$ дақ⁻¹; б) $39 \cdot 10^{-3}$ дақ⁻¹; в) $35 \cdot 10^{-3}$ дақ⁻¹;
 г) $36 \cdot 10^{-3}$ дақ⁻¹; д) $38 \cdot 10^{-3}$ дақ⁻¹.
15. Тақсимшавии термикии (гармии) оксиди этилен таомули тартиби якум аст. Дар 378,5°С даври нимтақсимшавии он 363 дақиқа аст. Собитаи суръати таомул дар 450°С ҳисоб карда шавад. Энергияи фаълониши таомул 217 кЧ/мол мебошад.
 а) 0,1006 дақ⁻¹; б) 0,1007 дақ⁻¹; в) 0,1006 дақ⁻¹;
 г) 0,1005 дақ⁻¹; д) 0,1004 дақ⁻¹.

1. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. 3-е изд. – М.: Бином, 2006. – 407 с.
2. Исмоилова М. А., Камилов Х. Ч. Курси мунтахаби кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: Ирфон, 2007. – 133 с.
3. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
4. Эмануэл Н. М., Кнорре Г.Д. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
5. Исмоилова М. А., Камилов Х.Ч. Маҷмӯи масъала ва машқҳо аз фанни кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: Эр-граф, 2010. – 141 с.

БОБИ VI КИМИЁИ БАРҚӢ

Кимиёи барқӣ – чунин қисмати кимиёи физикист, ки алоқамандӣ ва гузаришҳои энергияи кимиёиро ба энергияи барқӣ ва баръакс, энергияи барқиро ба энергияи кимиёи меомӯзад.

Гузариши энергияи кимиёи ба барқӣ дар элементҳои галванӣ ва аккумуляторҳо ба амал меояд. Дар раванди электролиз энергияи барқӣ ба энергияи кимиёи табдил меёбад.

Равандҳои ба энергияи кимиёи табдил ёфтани энергияи барқӣ ва баръакс, дар сарҳади электрод (ноқили электронҳо) – маҳлули электролит (ноқили ионҳо) ба амал омада, дар он электрон аз электрод ба ион дар маҳлул ё баръакс мегузарад.

Як қисми кимиёи барқии назариявӣ – назарияи электролитҳо – хусусияти мувозинатӣ ва номувозинатии электролитҳоро меомӯзад. Дигар қисми он – термодинамикаи кимиёи барқӣ ва кинетикаи равандҳои электродӣ, шартҳои асосии мувозинатро дар сарҳади фазаҳои қутбнок, сохти ин сарҳадҳо, аз байни фазаҳои гузаштани зарраҳои заряднокро меомӯзад.

Пайдошавии кимиёи барқӣ, ки ҳосият ва қонуниятҳои занҷираҳои электрокимиёиро меомӯзад, ба сохта шудани аввалин чунин занҷира алоқаманд аст. Соли 1871 табиатшиноси итолиёвӣ Л. Галвани ҳосиятҳои қурбоқои нав пусткандаро омӯхта тасодуфан мавҷудияти элементи «галвани»-ро мушоҳида намуд. Аз мушоҳидаи Галвани истифода намуда соли 1900 олими дигари итолиёвӣ А.Волт аввалин бор манбаи кимиёии энергияи барқиро сохт. Деви ва Фарадей дар даҳсолаҳои аввали асри XIX ҳодисаи электролизро омӯхтанд.

Пайдошавии назарияи электролитии С.Аррениус (соли 1887) ва корҳои Нернст дар соҳаи термодинамикаи равандҳои кимиёи барқӣ ба тараққиёти босуръати кимиёи барқӣ сабаб шуданд. П. Дебай ва Э. Хюккел (соли 1923) назарияи С.Аррениусро такмил дода, ба назарияи электростатикии электролитҳои қавӣ асос гузаштанд.

Ба такмили назарияи электролитҳои қавӣ бисёр олимони рус ва хориҷӣ аз қабилҳои Гитторф, Колрауш, Нернст, Фрумкин ва дигарон самт гузаштанд.

Барои тасвири таъсири байни ион-ионӣ, паҳншавии ион-хоро дар маҳлул ва табиати қувваҳои байни онҳоро доништан лозим аст.

Мувофиқи назарияи П.Дебай ва Э.Хюккел дар маҳлули электролитҳои қавӣ дар байни ионҳои ҳамном қувваҳои таладихӣ ва дар байни ионҳои гуногунном қувваҳои кашиши электростатикӣ амал мекунанд. Дар атрофии ҳар як ион атмосфераи ионии аз ионҳои муқобилзаряд ташкилёфта ҳосил мешавад. Ҳар як ионии дар ин атмосферабуда дар ихотаи атмосфераи ионии дигар ҷой мегирад. Яъне, ҳар як ион иони марказии атмосфераи ионии муқобилзаряд мебошад.

Заряди атмосфераи ионӣ ба заряди иони марказӣ баробар аст ва аломаташ ба аломати он муқобил мебошад. Аз рӯи қонунҳои электростатика муодилаи тағйирёбии потенциали барқиро дар ҳудуди атмосфераи ионӣ ҳисоб намуда, иртиботи онро ба фаъолияти электролит муқаррар карда мешавад.

Зичии атмосфераи ионӣ, радиуси он, суръати пайдошавӣ ва вайроншавии он ба ҳосиятҳои термодинамикӣ ва барқгузаронии маҳлули электролитҳо таъсир мерасонад.

Мавҷудияти атмосфераи ионӣ маҳз он аломати ҳоси маҳлули электролитҳо мебошад, ки бо он аз маҳлулҳои идеалӣ фарқ мекунанд. Энергияи иловагии маҳлулҳои реалӣ эффекти умумии таъсири атмосфераи иониро бо иони марказӣ ифода намуда, барои ҳисоб кардани зарби фаъолият, ифодаи вобастагии ин энергия бо ҳосиятҳои ба таври амалӣ ёфташаванда, истифода мешавад.

§ VI.1. ХОСИЯТИ МАҲЛУЛИ ЭЛЕКТРОЛИТҲО

Электролитҳо – моддаҳои мебошанд, ки дар маҳлул ва ғудохта ҷараёни барқиро мегузаронанд. Аввалин бор моҳияти барқгузаронии маҳлули электролитҳоро соли 1805 олими литвонӣ Ф.Гротгус пешгӯӣ карда буд. Соли 1887 С. Аррениус гипотезае пешниҳод намуд, ки мувофиқи он молекулаҳои электролит дар маҳлул ба зарраҳои заряднок: - катион (+) ва анион (-) тақсим мешаванд.

Лекин Аррениус маҳлулҳоро чун омехтаи молекулаҳои ҳалкунанда ва молекулаҳои моддаи ҳалшуда шумурда, асари ҳамдигарии ин зарраҳоро ба инобат намегирифт. Аз ин лиҳоз

моҳияти ҳодисаи тафкики молекулаҳои электролит номуайян буд. Аз нигоҳи назарияҳои муосир моҳияти тафкики электролитӣ дар он аст, ки молекулаҳои моддаи ҳалшуда бо молекулаҳои ҳалкунанда ба ҳам таъсири мутақобила доранд. Одатан пайвастиҳои бандҳои қутбӣ ё ионидошта таъзия мешаванд.

Дар мавриди ҳалшавии молекулаҳои моддаи банди ионидошта молекулаҳои қутбии ҳалкунанда дар назди ионҳои моддаи ҳалшаванда бо як самти муайян ҳамъ мешаванд. Дар байни ионҳо ва молекулаҳои ҳалкунанда қувваҳои асари ҳамдигарӣ пайдо мешаванд, ки он ба вайроншавии (қандашавии) банди ионӣ дар молекулаҳои ҳалшуда ва ба маҳлул гузаштани ионҳо меоранд.

Зимни ҳалшавии моддаҳои банди қутбидошта (HCl) дар байни молекулаҳои ҳалкунанда ва моддаи ҳалшуда низ қувваҳои асари ҳамдигарӣ пайдо шуда, сустшавӣ ва қутбиши банди байни атомҳо ба амал меояд. Дар натиҷа ионҳо ташкил мешаванд ва онҳо дар маҳлул аз ҳам ҷудо мегарданд.

Барқгузаронӣ - яъне қобилияти интиқоли барқ хосияти маҳсули маҳлули электролитҳо мебошад, ки сабаби он мавҷуд будани ионҳои заряднок дар маҳлул аст. Қобилияти ба ионҳо тафкик шудани молекулаҳои электролит ченаки қувваи электролит мебошад, ва аз рӯи он электролитҳо қавӣ ва заиф буда метавонанд.

Электролитҳое, ки **пурра** ба ионҳо ҷудо мешаванд – **электролитҳои қавӣ** ($NaCl$, HNO_3) ва электролитҳое, ки зимни тафкик ноপুরра ба ионҳо ҷудо мешаванд – **электролитҳои заиф** (CH_3COOH , NH_4OH) номида шудаанд.

Коеффитсиенти (зариби) Вант-Гофф

Маҳлули электролитҳо дорои ҳамаи хосиятҳои асосии маҳлулҳои ғайриэлектролитӣ мебошанд. Лекин, дар маҳлули электролитҳо нисбат ба ғайриэлектролитҳо фишори осмосӣ ва ҳарорати ҷӯшиш баландтар, ҳарорати ҷомидшавӣ пасттар мебошад.

Сабаби чунин майлқунӣ дар он аст, ки дар натиҷаи тафкики электролит дар маҳлулҳо адади зарраҳои аз ҷиҳати кинетикӣ фаъол нисбат ба маҳлулҳои эквимолялии ғайриэлектролит зиёд мебошад.

Барои он, ки қонунҳои асосии маҳлулҳои ғайриэлектролитро ба маҳлулҳои электролитҳо татбиқ намоянд, Вант-Гофф саҳеҳии

i -ро пешниҳод кард, ки онро зариби Вант-Гофф гӯянд. Зариби Вант-Гофф нишон медиҳад, ки гализати ҳақиқии зарраҳои кинетикӣ чӣ қадар меафзояд, бинобар ин π , $\Delta T_{\text{қом}}$ ва $\Delta T_{\text{қушиши}}$ маҳлулҳои электролит аз маҳлули эквимолялии ғайриэлектролит зиёд мешавад:

$$i = \frac{C_{\text{эл}}}{C_{\text{г-эл}}} = \frac{\pi_{\text{эл}}}{\pi_{\text{г-эл}}} = \frac{\Delta t_{\text{эл}}}{\Delta t_{\text{г-эл}}} = \frac{\Delta P_{\text{эл}}}{\Delta P_{\text{г-эл}}} \quad (\text{VI.1})$$

Зариби изотоний $-i$ -ро бо усули таҷрибавӣ, масалан, бо усули криоскопӣ муайян намудан мумкин аст.

Қимати i -ро инчунин бо тарзи назариявӣ ҳисоб намудан мумкин аст: Фарз мекунем, ки маҳлули оби электролити заиф миқдори муайяни ионҳо ва молекулаҳои тафкикнашуда дорад. Яъне дар об N молекулаи электролит ҳал шуда, аз он n -тояш тафкик шудааст. Адади молекулаҳои тафкикнашуда $N-n$ буда, адади ионҳо ба $m \cdot n$ баробар аст. Дар ин ҷо m адади ионҳои мебошад, ки як молекулаи электролит ба он ҷудо мешавад.

Миқдори умумии зарраҳо дар маҳлул $(N-n)+mn$, ё худ $N+n(m-1)$ -ро ташкил медиҳад, дар маҳлули ғайриэлектролит бошад N зарра мавҷуд аст.

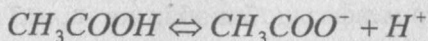
Азбаски
$$i = \frac{C_{\text{эл}}}{C_{\text{г-эл}}} \quad \text{аст, пас}$$

$$i = \frac{N + n(m-1)}{N} = \frac{N}{N} + \frac{n(m-1)}{N} = 1 + \alpha(m-1) \quad (\text{VI.2})$$

мебошад, яъне дар ин ҷо: $\alpha = \frac{n}{N}$ (Ш.3) - дараҷаи тафкик, n - адади тафкикшудаи молекулаҳои электролит, N - адади умумии молекулаҳои электролит аст.

§ VI.2. ЭЛЕКТРОЛИТҲОИ ЗАИФ

Электролитҳои заиф пурра тафкик намешаванд. Масалан, тезоби атсетат



мувофиқи қонуни асари массаҳо суръати тафкики CH_3COOH бо муодилаи

$$\omega_1 = K_1[CH_3COOH]$$

ифода мегардад.

Суръати таомули баръакс

$$\omega_2 = K_2[H^+][CH_3COO^-]$$

мебошад.

Дар маҳлул зуд мувозинат барқарор мегардад

$$K_1[CH_3COOH] = K_2[H^+][CH_3COO^-]$$

Собитаи мувозинати таомули тафкики тезоб чун нисбати K_1/K_2 муайян карда мешавад.

$$K_m = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (\text{VI. 4})$$

Қимати собитаи тафкики электролитҳои заиф бо баландшавии ҳарорат меафзояд.

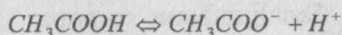
Зимни рақиқшавии маҳлули электролитҳо дараҷаи тафкики онҳо зиёд мешавад, чунки суръати таомули баракс суратгиранда суст мегардад. Масалан, ҳангоми ду маротиба рақиқ намудани тезоби атсетат адади молекула ва ионҳо 2 маротиба зиёд мешавад. Дар натиҷа суръати тафкик ду маротиба, суръати таомули баракс чор маротиба суст мешавад.

$$\omega_1 = K_1 \frac{[CH_3COOH]}{2}, \quad \omega_2 = K_2 \frac{[H^+]}{2} \cdot \frac{[CH_3COO^-]}{2} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{4}$$

§ VI.3. ҚОНУНИ РАҚИҚШАВИИ ОСТВАЛД

Барои маҳлулҳои электролитҳои заиф Оствалд алоқамандии байни собатаи тафкик K_0 , дараҷаи тафкик α ва ғализати молярии C маҳлулро муайян намуд.

Ин алоқамандиро дар мисоли тафкики тезоби атсетат дида мебароем.



Миқдори молекулаҳои тафкикшудаи тезоб, аз ин лиҳоз ғализати ҳар як ионҳои $[\text{H}^+]$ ва $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ба $C\alpha$ баробар мешавад. Ғализати молекулаҳои тафкикнашуда ба $C - C\alpha$ ё худ $C(1 - \alpha)$ баробар аст. Ин қиматҳои ғализати ионҳо ва молекулаҳо ба муодилаи собатаи тафкик гузошта ҳосил мекунанд:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}C \quad (\text{VI. 5})$$

Ин муодила ифодаи риёзии қонуни Оствалд мебошад.

Азбаски барои электролитҳои заиф $\alpha \ll 1$ аст, онро дар маҳраҷ сарфи назар намуда ҳосил мекунем, ки

$$K = C \cdot \alpha^2 \quad (\text{VI. 6})$$

аз ин ҷо

$$\alpha = \pm \sqrt{K/C} \quad \text{мешавад.} \quad (\text{VI. 7})$$

Бузургии $\frac{1}{C} = V$ - ро, ки серобшавӣ (рақикшавӣ) аст, ба муодилаи (VI. 7) гузошта намуди зерини онро ҳосил мекунем, ки

$$\alpha = \pm \sqrt{K \cdot V} \quad (\text{VI. 7a})$$

Дар асоси муодилаҳои (VI. 7) ва (VI. 7a) қонуни рақикшавии Оствалд чунин тавсиф мешавад:

Дараҷаи тафкики электролитҳои бинарии заиф ба решаи квадратӣ аз ғализати маҳлул мутаносиби чап буда, ба решаи квадратии рақикшавӣ мутаносиби рост аст.

Бо зиёдшавии ғализати маҳдули электролити заиф α кам шуда ба сифр майл мекунад, бо рақиқшавии ҳудудӣ баръакс, дараҷаи тафкик бо як наздик мешавад. Собитаи тафкики электролити заиф дар ҳарорати доимӣ бе тағйир мемонад.

Дараҷаи тафкик ба ҳарорат вобаста мебошад. Барои баъзе электролитҳо α бо баландшавии ҳарорат зиёд шуда, барои баъзеи онҳо, масалан, (CH_3COOH , NH_4OH) аввал зиёд шуда, сипас боз кам мешавад.

§ VI.4. ФАЪОЛИЯТ ВА ЗАРИБИ ФАЪОЛИЯТ

Таъсири байнионӣ ва солвататсияи ионҳо на танҳо суръати ҳаракати ионҳоро суст мекунад, балки инчунин ба фишори осмосӣ, бузургии пастшавии ҳарорати ҷомидшавӣ таъсир мерасонанд. Ҳамаи ин таҷрибаҳо ба чунин хулосае меоранд, ки гӯё молекулаи электролитҳои қавӣ пурра таҷзия нашудаанд. Таҷзияи нопурраи зоҳирии электролитҳои қавӣ ба он меорад, ки барои тавсифи ин электролитҳо ба ҷои ғализат мафҳуми фаъолиятро (α)-ро истифода барем. Фаъолият - ин ғализати ба таври фаъл зоҳиршаванда мебошад.

Дар байни ғализати маҳлул ва фаъолияти он чунин иртибот мавҷуд аст:

$$\alpha = \gamma \cdot C \quad (\text{VI. 8})$$

Дар ин ҷо: γ - зариви фаъолият мебошад. Зариви фаъолият байни ҳам таъсир намудани ионҳоро тавсиф намуда, аз сифр то як қимат мегирад. γ дар беҳад рақиқшавии маҳдули электролити қавӣ ба як баробар буда, $\alpha = C$ мешавад.

Қувваи ионӣ

Таъсири байнионӣ дар маҳдули электролитҳо ба ғализати умумии ҳамаи ионҳо иртибот дорад. Дар омехтаҳои гуногун зариви фаъолияти ҳамин як ион зимни як ҳел будани ғализати он дар омехта аз якдигар фарқ мекунад. Аз ин лиҳоз Люис мафҳуми **қувваи иониро** пешниҳод намуд. Қувваи ионии маҳдули электролит - бузургии нимсуммаи ҳосили зарби ғализати ҳар яки ионҳо ба квадрати заряди ионҳо мебошад.

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{VI. 9})$$

Дар байни зарби фаъолият ва қувваи ионӣ чунин алоқамандӣ мавҷуд аст:

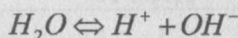
$$\lg \gamma = -0,5 Z^2 \sqrt{J} . \quad (\text{VI. 10})$$

Аз ин ҷо ба хулосае меоем, ки ҳар қадаре қувваи ионӣ зиёд бошад, зароби фаъолият ҳамон қадар хурд аст. Агар қувваи ионии ду маҳлул баробар бошанд, зароби фаъолияти ионҳои зарядшон якхела дар ҳар ду маҳлул як хел аст.

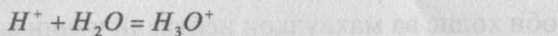
§ VI.5. ТАҒКИКИ ОБ Ҳосили зарби ионҳои об

Об яке аз ҳалқунандаҳои универсалӣ аст. Об муҳите мебошад, ки дар он бисёр равандҳои технологӣ мегузаранд.

Ченкуниҳои дақиқ нишон доранд, ки оби муқаттар электролити хеле заиф бошад ҳам, ҷараёни барқро мегузаронад ва барқгузаронии он табиатан ионист. Пас, об хеле кам ба ионҳо ҷудо мешавад:



Ионҳои ҳидроген зуд бо молекулаи об иони ҳидроксонийро ташкил медиҳанд



ва дар оби ҳолис маҳз ионҳои ҳидроксоний мавҷуд аст. Лекин баърои содда намудани ҳисобот онро чун иони H^+ қабул мекунанд.

Собитаи тағкики об мувофиқи қонуни амали массаҳо

$$K_T = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (\text{VI. 11})$$

мебошад.

Дараҷаи тафкики об хеле кам (дар 25°C $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-19}$) аст, бинобар ин ғализати молекулаҳои тафкикнашудаи обро доимӣ ва тақрибан баробари $55,56 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$ ($n = \frac{1000}{18}$) ҳисобидан мумкин аст.

Бузургиҳои доимиро ба як суй гирифта меёбем, ки

$$K_T \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = K_{об} \quad \text{аст.} \quad (\text{VI. 12})$$

Доимии $K_{об}$ ҳосили зарби ионҳои об номида шудааст. Ҳосили зарби об бо тариқаҳои ченкунии барқгузаронӣ, ченкунии ҚМБ муайян карда мешавад. Бо баландшавии ҳарорати об α меафзояд ва қимати $K_{об}$ низ як қадар зиёд мешавад (Ҷадвали VI.1).

Ҷадвали VI. 1.

$t^{\circ}\text{C}$	$K_{об}, \text{г-ион/л}$	pH
0	$1,139 \cdot 10^{-16}$	7,97
18	$6,702 \cdot 10^{-15}$	7,11
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	6,99
50	$5,474 \cdot 10^{-14}$	6,63
100	$5,900 \cdot 10^{-13}$	6,12

Чӣ тавре дар ҷадвал мебинем, ҳосили зарби ионҳои об дар 25°C $1,008 \cdot 10^{-14} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ мебошад, пас ғализати ионҳои ҳидроген дар оби холис ва маҳлулҳои нейтралӣ чунин аст:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1,008 \cdot 10^{-14}} = 1,004 \cdot 10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}} \quad (\text{VI. 13})$$

Дар маҳлулҳои турш ва ишқорӣ ғализати ионҳои ҳидроген ба ҳам баробар намешавад, аммо ба ҳамдигар алоқаманданд, чунки ҳосили зарби онҳо ҳамеша бузургии 10^{-14} доимист.

Дар муҳити турш $[H^+]$ зиёд аз $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ ва дар муҳити ишқорӣ баракс, ғализати ионҳои ҳидроген аз $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ кам ме-

бошад. Миқдоран ғализати ионҳои обро ба воситаи фаъолияти ионҳои ҳидроген ифода менамоянд. Дар амал аз мафҳуми **нишондиҳандаи ҳидрогенӣ** истифода мебаранд. Нишондиҳандаи ҳидрогенӣ – рН-ро аввалин бор Зерёнсен соли 1909 пешниҳод карда буд, ки он ба қимати манфии логарифми даҳии фаъолияти ионҳои ҳидроген баробар аст.

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (\text{VI. 14})$$

Барои маҳлулҳои рақиқи ғализаташ аз $1 \cdot 10^{-4} \frac{z - \text{ион}}{l}$ кам барои муайян намудани рН чунин ифодаро истифода менамоянд:

$$pH = -\lg C_{H^+} \quad (\text{VI. 15})$$

ё ин ки

$$pH = -\lg [H^+] \quad (\text{VI. 15a})$$

Муодилаи ҳосили зарби ионҳои обро логарифмирониди ҳосил мекунем, ки

$$\lg [H^+] + \lg [OH^-] = \lg 10^{-14} \quad (\text{VI. 16})$$

Қимати манфии логарифмҳо

$$pH + pOH = 14 \text{ мешавад.} \quad (\text{VI. 17})$$

Бузургиҳои рН ва рОН ба ҳам алоқаманд буда, ҳосили ҷамъи онҳо ба 14 баробар аст. Қимати рН-ро дониста, рОН-и маҳлулро ҳисоб карда метавонем.

$$pOH = 14 - pH \quad (\text{VI. 18})$$

Ҳамин тавр, дар муҳити турш рН аз 7 хурд, дар муҳити ишқорӣ аз 7 калон аст. Умуман рН аз сифр то 14 қимат мегирад.

Барои дақиқ муайян намудани рН-и маҳлулҳо тарикаи ченкунии электрометриро истифода мебаранд.

Нақши ионҳои ҳидроген дар табиат

Ионҳои ҳидроген дар байни дигар ионҳо маҳқеи махсус дорад, чунки онҳо ба тамоми протсессҳои кимиёӣ, биологӣ ва технологӣ таъсир мерасонанд. Маълум аст, ки ҳар як протсесси физиологӣ дар як ҳудуди муайяни рН мегузарад. Масалан, пепсини шираи меъда дар рН-и 1,5-2,0, каталазаи хун дар рН-и 7,0 ғаёл мебошанд. Тағйирёбии рН-и муҳит ғаёлияти ферментҳоро суст намуда, табдилоти моддаҳоро вайрон месозад.

Майлқунии рН-и муҳит дар организми зинда ба самти турш **атсидоз** ва ба самти ишқорӣ **алкалоз** номида шуда аст. Равандҳои биокимиёӣ дар нонпазӣ, пивопазӣ, тайёр намудани панир, чой, коркарди пуста тамоқу ҳамеша дар як муҳити рН-аш доимӣ мегузаранд.

Бинобар ин муайян намудани ғализати ионҳои ҳидроген дар тамоми соҳаҳои кимиё, биология, физиология, хоҷагии қишлоқ ва технологияи маводи хуроқа нақши хеле муҳим дорад.

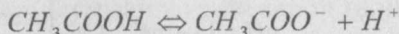
§ VI.6. МАҲЛУЛҲОИ БУФЕРӢ

Маҳлулҳое, ки зимни ба онҳо омехта намудани миқдори муайяни тезоб, асос ва рақиққунӣ рН-и худро устувор нигоҳ медоранд, маҳлулҳои буферӣ номида шудаанд. Маҳлулҳои буферӣ аз омехтаи тезоб ё асоси заиф бо намаки онҳо иборатанд. Масалан, $(CH_3COOH + CH_3COONa)$ маҳлули буферии атсетатӣ, $(NH_4OH + NH_4Cl)$ маҳлули буферии аммиакӣ.

Ҳар як маҳлули буферӣ миқдори муайяни ионҳои ҳидроген дошта, онро зимни тағйирёбии шароит то як андоза доимӣ нигоҳ медорад.

Механизми таъсири буфериро дар мисоли маҳлули буферии атсетатӣ дида мебароем:

Тезоби атсетат дар маҳлул қисман тафқиқ мешавад:



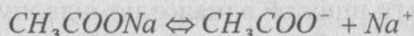
Собитаи тафкики тезоб баробар аст ба

$$K_T = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (VI. 19)$$

Аз ин ҷо

$$[H^+] = K_T \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (VI. 20)$$

Зимни ба тезоб илова намудани намаки атсетати натрий, ки пурра ба ионҳо ҷудо мешавад,



миқдори ионҳои атсетат афзуда мувозинати тафкики тезобро ба ҷап мегардонад. Дар натиҷа ғализати молекулаҳои тафкикнашудаи атсетат зиёд мешавад ва тезобнокии потенциали амалан ба ғализати умумии тезоб баробар мешавад. Азбаски намак пурра ба ионҳо ҷудо мешавад, пас ғализати ионҳои CH_3COO^- ба ғализати намак баробар аст. Аз ин лиҳоз ғализати ионҳои ҳидроген дар маҳлули буферӣ ба

$$[H^+] = K_o \cdot \frac{[тезоб]}{[намак]} \quad (VI. 21)$$

баробар мешавад.

Пас, рН-и маҳлули буферии тезобӣ ба собитаи тафкики тезоб ва таносуби ғализати тезобу намак вобаста мебошад:

$$pH = pK_{тезоб} - \lg \frac{[тезоб]}{[намак]} \quad (VI. 22)$$

Агар маҳлули буферӣ асосӣ бошад, рН-и он бо формулаи

$$pH = 14 - pK_{ac} + \lg \frac{[асос]}{[намак]} \quad (VI. 23)$$

хисоб карда мешавад.

Аз муодилаҳои (VI.22) ва (VI.23) бармеоҷад, ки ғализати ионҳои ҳидроген аз собитаи тафкики тезоб ё асос ва таносуби ғализати компонентаҳои маҳлул вобаста мебошад. Бинобар ин барои ба даст овардани маҳлули буферии рН-аш муайян таносуби муайяни компонентаҳои маҳлуло гирифташ лозим аст.

Ғунҷоиши буферӣ

Миқдори грамм-эквиваленти тезоб ё ишқор, ки барои ба як воҳид тағйир додани рН-и як литр маҳлули буферӣ сарф мешавад, ғунҷоиши буферӣ номида мешавад, ки онро **зарфияти буферӣ** низ хонанд.

$$\beta = \frac{z - \text{эқв}/л}{pH_2 - pH_1} \quad (\text{VI. 24})$$

Ғунҷоиши буферӣ аз ғализати компонентаҳои маҳлул ва инчунин аз таносуби онҳо вобаста аст. Ғунҷоиши буферии маҳлулҳои ғализаташон якхела зимни 1:1 будани ғализати компонентаҳои онҳо қимати аъзамӣ дорад.

Маҳлулҳои буферӣ махсусан дар организмҳои зинда аҳамияти калон доранд, чунки тамоми равандҳои физиологӣ танҳо дар ҳудуди қиматҳои муайяни рН мегузаранд. Чунин қиматҳои доимии рН-ро омехтаҳои буферии дар организмбуда нигоҳ медоранд.

Мафҳумҳои асосӣ

1. **Электролитҳо** – моддаҳои мебошанд, ки маҳлул ва ғудохтаи онҳо ҷараёни барқро мегузаронанд.
2. **Тафкики электролит** – ба ионҳои манфӣ ва мусбат заряднок ҷудо шудани молекулаи электролит.
3. **Дарачаи тафкик** – нисбати миқдори молекулаҳои ба ионҳо ҷудошудаи электролит ба миқдори умумии молекулаҳои он аст.
4. **Қувваи ионӣ** – ним суммаи ҳосили зарби ғализати ҳар як ион ба квадрати ионҳо мебошад.

5. Нишондиҳандаи ҳидрогенӣ рН – ин қимати манфии логарифми ғализати ионҳои ҳидроген дар маҳлул аст.
6. Маҳлули буферӣ – омехтаи тезоби заиф ва намаки он, ё ин ки асоси заиф ва намаки он мебошад, ки зимни ба онҳо илова намудани як миқдори муайяни тезоб, асос ва рақиксозӣ рН-ро доимӣ нигоҳ медоранд.
7. Ғунҷоишӣ буферӣ – миқдори тезоб ё ишқоре мебошад, ки зимни ба як литр маҳлул илова намудан рН-и онро ба як воҳид тағйир медиҳад.

Саволҳои санҷишӣ

1. Кимиёӣ барқӣ чиро меомӯзад?
2. Электролитҳои қавӣ ва заиф.
3. Зариби Вант- Гофф чиро ифода мекунад?
4. Тавсияи қонуни рақикшавии Оствалд.
5. Фаъолияти электролит ва қувваи ионӣ.
6. Тафқиқи молекулаҳои об.
7. Нишондиҳандаи ҳидрогенӣ.
8. Маҳлули буферӣ чист?
9. Усулҳои муайян намудани рН-и маҳлулҳо.
10. Ғунҷоиши буферӣ.

Саволҳои тестӣ

1. Собитаи тафқиқи тезоби 0,1 м дар 25°C $K_m = 1,4 \cdot 10^{-4}$ мебошад. Пас дараҷаи тафқиқи он баробар аст, ба:
 - а) 0,0374; б) 0,0356; в) 0,0391; г) 0,0367; д) 0,0391.
2. Нишондиҳандаи ҳидрогенӣ шир рН=6,74 аст. Ғализати ионҳои ҳидроген дар шир муайян карда шавад.
 - а) $1,84 \cdot 10^{-7}$ кг-ион/м³; б) $1,82 \cdot 10^{-7}$ кг-ион/м³; в) $1,92 \cdot 10^{-7}$ кг-ион/м³; г) $1,88 \cdot 10^{-7}$ кг-ион/м³; д) $1,95 \cdot 10^{-7}$ кг-ион/м³.
3. Қувваи ионии маҳлули 0,9% NaCl баробар аст, ба:
 - а) 0,75; б) 0,69; в) 0,71; г) 0,79; д) 0,77.
4. Маҳлуле, ки дар 250г об 2,1г ишқори калий КОН дорад, дар 0,51°C ях мекунад. Зариби изотонии он чунин аст:
 - а) $i = 1,86$; б) $i = 1,92$; в) $i = 1,89$; г) $i = 1,99$; д) $i = 1,84$.
5. рН-и маҳлуле, ки фаъолияти ионҳои ҳидроген дар он $a_{H^+} = 1,36 \cdot 10^{-8}$ мебошад, баробар аст, ба:

- а) 7,87; б) 7,21; в) 7,29; г) 7,91; д) 7,67.
6. Маҳлулҳои 0,5н-и тезоби атсетат ва атсетати натрийро дар қадди таносуб омехта кардан лозим аст, ки рН-и маҳлули буферӣ баробари 5 шавад? Собитаи тафқиқи тезоби атсетат $1,75 \cdot 10^{-5}$ аст.
- а) 5:9; б) 5:8; в) 5:7; г) 5:5; д) 5:6.
7. Қувваи ионии маҳлули 0,4 молярини CaCl_2 баробар аст ба:
- а) 1,2; б) 2,3; в) 1,5; г) 1,6; д) 1,9.
8. Нишондиҳандаи ҳидрогении хлориди аммоний баробари 4,63 ва собитаи тафқиқи NH_4OH $1,8 \cdot 10^{-5}$ аст. Ғализати маҳлули NH_4Cl баробар аст, ба:
- а) 1,0м; б) 1,5м; в) 1,9м; г) 1,8м; д) 2,1м.
9. рН-и маҳлули буферии аз 40 мл маҳлули 0,15н NH_4OH ва 20 мл маҳлули 0,25н NH_4Cl ташкилёфта баробар аст, ба:
- а) 9,33; б) 8,99; в) 9,43; г) 9,51; д) 9,44.
10. Дараҷаи тафқиқи электролитии тезоби мурча дар маҳлули 2 н 3,2 фоиз аст. Собитаи тафқиқи ин тезобро ҳисоб кунед.
- а) $2,0 \cdot 10^{-4}$; б) $2,5 \cdot 10^{-4}$; в) $2,9 \cdot 10^{-4}$; г) $3,1 \cdot 10^{-4}$; д) $2,6 \cdot 10^{-4}$.

Адабиёт

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии.-М.-Л.: -Химия, 1975. -775с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.-М.: Высшая школа, 1988. -495с.
3. Даниельс Ф., Ольберти В. Физическая химия.-М.: Мир, 1978. - 545с.
4. Исмоилова М.А. , Камиллов Х.Ч., Курси мунтахаби кимиёи физикӣ ва коллоидӣ.-Душанбе: Ирфон, 2007.-133с.
5. Исмоилова М. А.; Камиллов Х.Ч. Маҷмӯи масъала ва машқҳо аз фанни кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: Эр-граф, 2010. – 141 с.

БОБИ VII БАРҚГУЗАРОНИИ МАҲЛУЛИ ЭЛЕКТРОЛИТҲО

§ VII.1. БАРҚ ГУЗАРОНИИ ХОС ВА ЭКВИВАЛЕНТӢ

Дар ҳолати мувозинатӣ дар маҳлули электролитҳо бояд чунин шартҳо иҷро шаванд:

1. Ҳарорат бояд доимӣ бошад ($T = \text{const}$)

$$\frac{dT}{dx} = 0 \quad (\text{VII.1})$$

2. Фишор ё зичии маҳлул доимӣ бошад: ($P = \text{const}$)

$$\frac{dP}{dx} = 0 \quad (\text{VII.2})$$

3. Потенсиали барқӣ доимӣ бошад: $\varphi = \text{const}$

$$\frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad (\text{VII.3})$$

4. Потенсиали кимиёии маҳлул дар тамоми ҳаҷми он як хел бошад: $\mu = \text{const}$

$$\frac{d\mu}{dx} = 0 \quad (\text{VII.4})$$

Азбаски $\mu = f(a)$ аст, пас $\frac{da}{dx} = 0$ ва $\frac{dc}{dx} = 0$ низ бояд доимӣ бошад.

Агар яке аз ин шартҳо нигоҳ дошта нашавад, дар система равандҳои термодиффузия, ҷоришавӣ, барқгузаронӣ ва ҳоказо ба амал меоянд, ки дар натиҷаи он система ба ҳолати мувозинатӣ бармегардад.

Ҳангоми мавҷудияти градиенти потенциали майдони барқӣ $\frac{d\varphi}{dx}$ ҳодисаи барқгузаронӣ мушоҳида мегардад. Ду намуди ноқилҳои ҷараёни барқ мавҷуд аст.

1. Ноқилҳои навъи якум, ки дар он барқ тавассути электронҳо гузаронида мешавад (филизҳо, оксиди филизҳо).
2. Ноқилҳои навъи дуюм, ки дар онҳо барқро ионҳо мегузаронанд. Ба онҳо маҳлул ва ғудохтаи электролитҳо мисол мешаванд. Барқгузаронӣ - бузургииест, ки қобилияти ҷараёни барқгузаронидани моддаҳоро тавсиф менамояд. Барқгузаронӣ ба муқовимати ноқил мутаносиби чап мебошад.

$$L = 1/R \quad (\text{Ом}^{-1}) \quad (\text{VII.5})$$

Барқгузаронӣ ба суръати ҳаракати ионҳо (катионҳо ва анионҳо) вобаста буда, ду намуди барқгузаронии маҳлулҳои электролитро фарқ мекунанд.

1. Барқгузаронии ҳос,
2. Барқгузаронии эквивалентӣ.

Барқгузаронии ҳос. Маълум аст, ки муқовимати ноқил ба дарозии он ℓ мутаносиби рост буда, ба сатҳи буриши кундалангии он S мутаносиби чап аст.

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (\text{VII.6})$$

Дар ин формула ρ - муқовимати ҳос мебошад. Бузургии барқгузаронии ноқил, ки ба муқовимати он мутаносиби чап аст, мувофиқи муодилаи (VII. 6)

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{\ell} \quad \text{мешавад.} \quad (\text{VII.7})$$

Дар ин муодила

$$\frac{1}{\rho} = \chi \quad \text{буда,} \quad L = \chi \frac{S}{\ell} \quad \text{аст.} \quad (\text{VII.8})$$

Бузургии $\frac{1}{\rho} = \chi$ (χ -каппа) - барқгузаронии ҳоси электролит мебошад.

Барқгузаронии хос - барқгузаронии чунин маҳлулест, ки дар байни электродҳои сатҳашон 1см^2 ва масофаи байнашон 1 см буда, ҷойгир аст.

Барқгузаронии эквивалентӣ - барқгузаронии чунин маҳлулест, ки 1г-экв модда дошта, дар байни электродҳои аз ҳамдигар дар масофаи 1см дуристода қарор дорад. Онро ба λ ишора менамоянд (λ - ламбда). Дар байни барқгузаронии хос (χ) ва эквивалентӣ (λ) чунин алоқамандӣ мавҷуд аст:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C_{\text{ЭКВ}}} \quad (\text{VII.9})$$

Ченаки $\chi = 1/O_m = O_m^{-1}$ ва $\lambda = \frac{C_M^2}{O_m \cdot z - \text{ЭКВ}}$ аст.

Ба ғайр аз ин дар кимиёи барқӣ барқгузаронии моляриро истифода мебаранд. Ин барқгузаронии маҳлуле мебошад, ки он як мол электролит дорад. Барои электролитҳои 1-1 валента (KCl , NaNO_3) $\lambda = \mu$ аст. Барои электролитҳои 1-2 валента $\mu = 2\lambda$ ва барои электролитҳои 1-3 валента $\mu = 3\lambda$ мебошад.

Барқгузаронии маҳдули электролитҳо аз табиати электролит ва ҳалқунанда, ғализат, ҳарорат ва баъзе дигар омилҳо вобаста мебошад.

Барқгузаронии маҳдули электролитҳои рақиқ вобаста ба табиати онҳо дар чунин қатор ҷойгир мешаванд:

$$\lambda_{\text{тезоб}} > \lambda_{\text{шикор}} > \lambda_{\text{намак}}$$

Колрауш ба таври таҷрибавӣ муайян кард, ки дар ҳудуди хурди ғализати электролитҳо барқгузаронии электролити қавӣ ба ғализат чунин иртибот дорад:

$$\lambda_c = \lambda_\infty - A\sqrt{C} \quad (\text{VII.10})$$

Зимни ба 1^0 баланд шудани ҳарорат барқгузаронии хос ба 2-2,5 % зиёд мешавад. Сабаби ин ҳодиса дар он аст, ки часпакии маҳлул ва гидрататсияи ионҳо кам мешавад, инчунин барои

электролитҳои заиф дараҷаи тафкик зиёд мешавад. Вобастагии χ аз t чунин аст:

$$\chi_t = \chi_{18} [1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2] \quad (\text{VII.11})$$

α ва β зарифҳои ҳароратии аз табиати электролит вобаста мебошанд. Барои тезобҳои қавӣ $\alpha = 0,0164$, ишқорҳо $\alpha = 0,0190$ ва барои намакҳо $\alpha = 0,0220$ аст.

Вобастагии миқдории λ аз ҳарорат чунин намуд дорад:

$$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + \alpha(t - 25)] \quad (\text{VII.11a})$$

Муодилаи (VII.9)-ро логарифмирониди ҳосил мекунем:

$$\ln \lambda = \ln \frac{1000}{C} + \ln \chi \quad (\text{VII.12})$$

Нисбат ба ҳарорат ҳосила мегирем

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{d\chi}{dt} = \alpha \quad (\text{VII.13})$$

Аз муодилаи (VII.13) дида мешавад, ки зарифи ҳароратии барқгузаронии хос ва эквивалентӣ як хела аст.

Барқгузаронии маҳлули электролитҳо инчунин ба нимкутри ионҳои дар натиҷаи тафкики молекулаи электролит ҳосилшаванда вобаста мебошад. Ҳар қадаре нимкутри ҳақиқии ион калон бошад, барқгузаронӣ ҳамон қадар зиёд аст.

Суръати умумии гузаштани ҷараёни барқ ба маҷмӯи суръати ҳаракати катион ва анион баробар аст.

$$g = g_+ + g_-$$

Бинобар ин барқгузаронии эквивалентии электролитҳо ба ҳосили ҷамъи суръати ҳаракати катион ва аниони электролит муносабат мебошад.

$$\lambda = \alpha F(\mathcal{G}_+ + \mathcal{G}_-) \quad (\text{VII.14})$$

Дар ин ҷо: α – дараҷаи тафкики электролит; F - адади Фарадей = 96500 Кулон аст.

Барои электролитҳои қавӣ $\alpha = 1$ аст, бинобар ин муодилаи (VII.14) чунин намудро мегирад:

$$\lambda = F(\mathcal{G}_+ + \mathcal{G}_-) \quad (\text{VII.15})$$

Ҳосили зарби $F \cdot \mathcal{G}_+ = U = \lambda_+$ ва $F \cdot \mathcal{G}_- = V = \lambda_-$ (VII.16)

ҳаракатнокӣ, ё ин ки барқгузаронии ионӣ, яъне λ_+ ва λ_- мебошад.

Барои электролитҳои заиф

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) = \alpha(U + V) \quad (\text{VII.17})$$

ва электролитҳои қавӣ

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- = U + V \quad (\text{VII.18})$$

мешавад.

Дар маҳлулҳои беҳад рақик

$$\lambda_\infty = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} \quad \text{аст. (VII.19)}$$

$\lambda_{+\infty}$ ва $\lambda_{-\infty}$ ҳаракатнокӣ, ё ин ки барқгузаронии ионӣ зимни беҳад рақикшавӣ номида шудаанд. Муодилаи (VII.19) ҳам барои электролитҳои қавӣ ва ҳам заиф, яқсон аст ва ифодаи риёзии қонуни Колрауш мебошад. Мувофиқи он барқгузаронии эквивалентӣ дар беҳад рақикшавӣ ба маҷмӯи ҳаракатнокии ионҳо дар ин маҳлул баробар буда, ионҳо дар маҳлул новобаста аз ҳамдигар ҳаракат мекунанд.

Аз муодилаҳои (VII.16) ва (VII.19) ҳосил мекунем, ки

$$\lambda_\infty = F(\mathcal{G}_{+\infty} + \mathcal{G}_{-\infty}) \quad (\text{VII.20})$$

Дар ин формула: F - адади Фарадей; $\mathcal{G}_{+\infty}$ ва $\mathcal{G}_{-\infty}$ -суръати мутлаки ҳаракати ионҳо дар беҳад рақиқшавӣ аст.

§VII.2 ВОБАСТАГИИ БАРҚГУЗАРОНИИ ЭЛЕКТРОЛИТҲОИ ЗАИФ ВА ҚАВӢ БА ҒАЛИЗАТИ ЭЛЕКТРОЛИТ АСОСҲОИ НАЗАРИЯИ БАРҚГУЗАРОНИИ ДЕБАЙ - ОНЗАГЕР

Барқгузарони эквивалентии электролитҳо аз ду омил вобаста мебошад: аз дараҷаи тафкики электролит ва аз таъсири мутақобилаи электростатикӣ ионҳо.

Бо зиёдшавии ғализати электролит дар маҳлул дараҷаи тафкик кам ва таъсири мутақобилаи электростатикӣ ионҳо меафзояд. Ин ба коҳиши барқгузарони эквивалентӣ сабаб мешавад.

Аз муодилаҳои (VII.17) ва (VII.20) ифодаи зеринро ба даст меорем:

$$\lambda_{\infty} = \alpha \cdot f_{\lambda} \cdot \lambda_{\infty} \quad (\text{VII.21})$$

Дар ин муодила

$$f_{\lambda} = \frac{\mathcal{G}_{+} + \mathcal{G}_{-}}{\mathcal{G}_{+\infty} + \mathcal{G}_{-\infty}} \quad (\text{VII.22})$$

зариби барқгузаронӣ мебошад.

Дар маҳлулҳои хеле рақиқ $\mathcal{G}_{+} + \mathcal{G}_{-} \approx \mathcal{G}_{+\infty} + \mathcal{G}_{-\infty}$ ва $f = 1$ аст.

Бинобар ин
$$\lambda = \alpha \lambda_{\infty} \quad (\text{VII.23})$$

ё ин ки
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (\text{VII.24})$$

мешавад.

Дар маҳлулҳои ғализи электролитҳои қавӣ инчунин зариби барқгузаронӣ ва зариби фаъолиятро ба назар гирифтани лозим аст. Барои электролитҳои қавӣ $\alpha = 1$ аст, бинобар ин

$$\lambda = f_{\lambda} \cdot \lambda_{\infty} \quad (\text{VII.25})$$

мешавад.

Яъне, дар махлули электролитҳои қавӣ тағйирёбии барқгузаронии эквивалентӣ вобаста ба ғализат ба сабаби таъсири қувваҳои электростатикии байнионӣ ва суръати ҳаракати ионҳо ба амал меояд.

Дар асоси назарияи электростатикии электролитҳои қавӣ сабаби камшавии барқгузаронии эквивалентии электролитҳои қавӣ бо зиёдшавии ғализати маҳлул мавҷудияти атмосфераи ионӣ мебошад.

Ҳангоми зиёдшавии ғализати маҳлул ионҳо ба ҳам наздик мешаванд, зичии атмосфераи ионӣ меафзояд ва қувваи таъсири мутақобилаи ионҳо низ зиёд мешавад. Зимни ба майдони барқӣ таъсир намудан ионҳои заряднок ва атмосфераи ионӣ ба самтҳои муқобил ҳаракат мекунад.

Лекин ба ин ҳаракат ду эффект монеъ мешавад: эффектҳои электрофоретикӣ ва релаксатсионӣ.

Сабаби пайдошавии эффекти электрофоретикӣ дар он аст, ки ҳангоми ба самти муқобил ҳаракат кардани ионҳои муқобил-заряднок онҳо ҳамдигарро бо қувваи кулонӣ мекашанд.

Ҳар як ион дар муҳити ба самти муқобилравона ҳаракат мекунад, ки он қувваи соиши иловагиро ҳосил мекунад. Камшавии барқгузаронӣ ба қувваи соиши электрофоретикӣ мутаносиб аст.

Зимни ҳаракат иони марказӣ аз дохили атмосфераи ионӣ баромада дар самти ҳаракаташ бефосила атмосфераи ионии нав ҳосил мекунад. Ин раванди вайроншавии атмосфераи кӯҳна ва пайдошавии атмосфераи ионии нав хеле тез, лекин дар фосилаи муайяни вақт ба амал меояд. Бинобар ин симметрияи атмосфераи ионӣ вайрон мешавад, чунки дар ақиби ионӣ ҳаракаткунанда зичии заряд зиёд буда, дар пеши он хеле кам аст. Асимметрияи атмосфераи ионӣ низ қувваи ба ҳаракати ион монеъшавандаро ҳосил мекунад, ки он эффекти асимметрия ё ин ки эффекти релаксатсия номида шудааст.

Зимни зиёд кардани шиддатнокии майдони барқӣ суръати ҳаракати ионро чунон тез кардан мумкин аст, ки барқгузаронии эквивалентӣ λ ба қимати ҳудудӣ - λ_{∞} баробар мешавад. (эффекти Вин).

Барқгузаронии электролитҳо зимни баланд кардани басомади ҷараёни тағйирёбандаи барқӣ низ меафзояд, ки ин ҳодисаро

эфекти басомадҳои баланд, ё ин ки дисперсияи барқгузаронӣ меғӯянд.

Онзагер ба таври назариявӣ муодилаи вобастагии микдори байни барқгузаронии эквивалентӣ ва ғализати маҳлуло исбот намуд, ки аз он эфектҳои электрофоретикӣ ва релаксациониرو ҳисоб кардан мумкин аст.

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \left[\frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot \lambda_{\infty} + \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta} \right] \sqrt{C} \quad (\text{VII.26})$$

Дар ин муодила

$\left[\frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot \lambda_{\infty} \right]$ - эфекти релаксационӣ буда,

$\left[\frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta} \right] \sqrt{C}$ - эфекти электрофоретикӣ мебошад.

ε - доимии диэлектрикии ҳалқунанда;

η - часпакии ҳалқунанда;

T - ҳарорати маҳлул ва C - ғализати маҳлули электролит мебошад.

Ин муодила ба муодилаи эмпирикии Колрауш $\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$ мувофиқ меояд ва исботи ҳуби назарияи электростатикӣ электролитҳо мебошад.

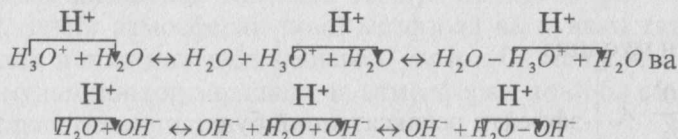
§ VII.3 ҲАРАКАТНОКӢ ВА АДАДИ ГУЗАРОНИШИ ИОНҲО

Дар маҳлули электролитҳо ионҳо бетартибона ҳаракат мекунанд. Агар аз байни ин маҳлул чараёни барқро гузаронем, ҳаракати ионҳо самти муайяно мегиранд. Ҳар қадаре градиенти

потенциал зиёд бошад $\left(\frac{d\varphi}{dl} \right)$ - афтиши потенциал дар 1 см маҳлул дар самти майдони барқӣ), суръати ҳаракати ион дар майдони барқӣ ҳамон қадар зиёд мешавад.

Суръати мутлақи ионҳо дар маҳлули беҳад рақик дар миқёси $4 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сон}$ тағйир меёбад. Суръати ҳаракати ионҳои гидроксоний H_3O^+ ва гидроксил OH^- аз ҳама зиёд аст.

($\mathcal{D}_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,625 \cdot 10^{-3}$; $\mathcal{D}_{\text{OH}^-} = 2,048 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сон}$ дар 25°C) Сабаби чунин суръати хеле зиёди ғайриоддии ин ионҳо дар он аст, ки ионҳои H_3O^+ ва OH^- ба таври эстафетӣ ҳаракат мекунанд. Яъне дар байни ионҳои H_3O^+ ва молекулаҳои об, инчунин OH^- ва об мубодилаи протон ба амал меояд.



Ин равнд хеле тез мегузарад ва вақти зисти ионҳои H_3O^+ ва OH^- ҳамагӣ 10^{-11} сония мебошад.

Механизми таъсири H_3O^+ ва OH^- бо молекулаҳои об чунин, ки протонҳо аз H_3O^+ ба як молекулаи оби наздиктарин мегузарад. Яъне протон масофаи то катод бударо тай накарда, танҳо то молекулаи ҳамсоя мегузарад. Дар мавриди OH^- баръакс, чунин менамояд, ки ионҳо ба самти анод ҳаракат мекунанд. Ҷараёни барқро дар маҳлули электролитҳо ионҳо мегузаронанд, лекин азбаски суръати мутлақи ҳаракати катион ва анионҳо дар маҳлул яқсон нест, ҳиссаи зиёди ҷараёнро ҳамеша ионҳои серҳаракат мегузаронанд. Бузургие; ки ҳиссаи қувваи барқи ионҳои навъи мазкур гузаронидаро ифода менамояд, адади гузарониш номида шудааст ва барои катионҳо бо t_+ ва анионҳо бо t_- ишора карда мешавад. Миқдори ҷараёни барқе, ки ионҳои навъи i аз буриши кундалангии маҳлул мегузаронанд, бо муодилаи

$$q = \frac{Z_i F C_i V_i S}{1000} \quad (\text{VII.27})$$

муайян карда мешавад.

Дар ин муодила: Z_i – валентноқӣ ; C_i – ғализати ион, г-ион/л; V_i – суръати мутлақи ионҳои i , $\frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{сон}}$; S – масоҳати буриши кундалангӣ, см^2 ; τ – вақт, сон. Адади гузарониши ин ион t_i – бо таносуби зерин ифода меёбад.

$$t_i = \frac{qi}{q} \quad (\text{VII.28})$$

q - миқдори барқи бо ҳама ионҳои маҳлул гузаронидашуда мебошад. Барои маҳлули электролитҳои қавӣ ба ҷои муодилаи (VII,28) навишта метавонем, ки

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} \quad \text{ва} \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-} \quad (\text{VII.29})$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad \text{аст.} \quad (\text{VII.30})$$

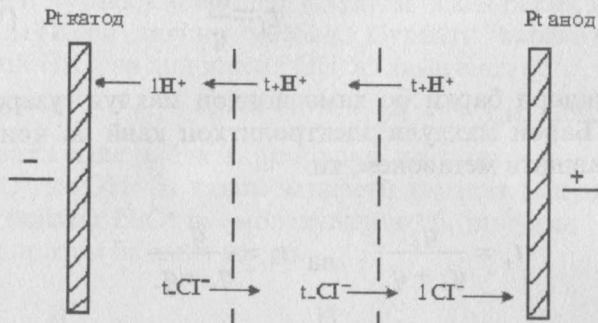
аз тарафи дигар

$$t_+ = \frac{g_+}{g_+ + g_-} \quad \text{ва} \quad t_- = \frac{g_-}{g_+ + g_-} \quad \text{аст.} \quad (\text{VII.31})$$

Фарқи суръати ҳаракати катион ва анион сабаби миқдори гуногуни барқро гузаронидани онҳо мешавад. Лекин ин электро-нейтралӣ (нисбат ба барқ хунсоии) маҳлулро вайрон намекунад, балки ғализати электролитро дар соҳаи катодӣ тағйир медиҳад. Алоқаи байни адади гузарониш, ҳаракатнокии ионҳо ва тағйирёбии миқдори электролитро дар соҳаи катодӣ ва анодӣ тавассути тартибдиҳии баланси материалии раванди электролиз муайян кардан мумкин аст (расми VII.1).

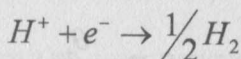
Дар расм схемаи электролизи тезоби HCl бо электродҳои платинагӣ оварда шудааст.

Ҷазои байни электрод шартан ба се соҳа ҷудо карда шудааст: катодӣ, мобайнӣ ва анодӣ. Агар аз байни маҳлул як фарадей барқ гузаронем, мувофиқи қонуни Фарадей дар электродҳо як г-экв-ӣ водород ва хлор ҷудо мешавад.

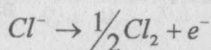


Расми VII.1. Схемиа електролизи тезоби HCl

Дар катод



Дар анод



Дар ин вақт аз байни маҳлул t_+ грамм-эквивалент катионҳо (H^+) аз анод ба катод ва t_- грамм-экв анионҳо (Cl^-) аз катод ба анод мегузарад. Катионҳо, аз буриши кундалангии маҳлул t_+ фарадей барқро аз анод ба катод, анионҳо бошанд, ба самти муқобил t_- фарадей барқро мегузаронанд. Ҳамагӣ катион ва анионҳо $t_+ + t_- = 1$ Фарадей ё худ F кулон барқро мегузаронанд.

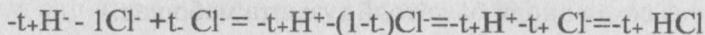
Дар соҳаи катодӣ аз маҳлул дар катод 1 г-экв ионҳои гидроген ҷудо мешавад. Аз соҳаи мобайнӣ аз байни диафрагма ба соҳаи катодӣ t_+ г-экв ионҳои H^+ (t_+H^+) мегузарад ва аз соҳаи катодӣ ба мобайнӣ t_- г-экв ионҳои хлор (t_-Cl^-) меравад. Дар натиҷа дар соҳаи катодӣ чунин баланси материалии ионҳои H^+ ва Cl^- -ро (бо г-экв-ҳо) ҳосил мекунем:

$$-1H^+ + t_+H^+ - t_-Cl^- = -(1-t_+)H^+ - t_-Cl^-$$

Азбаски $t_+ + t_- = 1$ аст, мебинем, ки $1-t_+ = t_-$ мешавад, онгоҳ дар соҳаи катодӣ дар натиҷаи аз байни электролизёр гузаштани 1 Фарадей барқ миқдори HCl ба t_- г-эквивалент кам мешавад.

$$-(1-t_+)H^+ - t_-Cl^- = -t_-HCl$$

Дар соҳаи анодӣ аз маҳлул ба анод 1 грамм-экв ионҳои хлор ҷудо мешавад. Аз соҳаи мобайнӣ ба соҳаи анодӣ t_+ г-экв ионҳои Cl^- мегузарад ва аз соҳаи анодӣ ба мобайни t_+ г-экв меравад. Дар натиҷа баланси материалии ионҳои H^+ ва Cl^- дар соҳаи анодӣ ҷунин мешавад:



Яъне, ҳангоми аз электролизёр гузаштани 1 Фарадей барқ миқдори HCl дар соҳаи анодӣ ба t_+ г-экв кам мешавад.

Дар соҳаи мобайнии электролизёр миқдори HCl бе тағйир мемонад, чунки аз диафрагмаҳо ба самтҳои муқобил миқдори як хелаи H^+ ва Cl^- мегузарад.

$$-t_+\text{H}^+ + t_+\text{H}^+ + t_+\text{Cl}^- - t_+\text{Cl}^- = 0$$

Агар ҳангоми аз байни электролизёр гузаштани q кулон ҷараёни барқ миқдори HCl дар соҳаҳои катодӣ ба Δm_k г-экв ва анодӣ ба Δm_a г-экв кам шавад, аз таносуби $t_i = \frac{q_i}{q}$ меёбем, ки

$$t_- = \frac{F}{q} \Delta m_k; \quad t_+ = \frac{F}{q} \Delta m_a \quad \text{ва} \quad \frac{t_-}{t_+} = \frac{\Delta m_k}{\Delta m_a} \quad (\text{VII.32.})$$

аст.

Ҳамин тавр, аз рӯи тағйирёбии миқдори электролит дар соҳаҳои катодӣ ва анодӣ зимни электролиз, адади гузарониши ионҳоро муайян кардан мумкин аст. Ин усули муайянкунии адади гузарониш-усули Гитторф номида шудааст. Муодилаи (VII.32)-ро ҳангоми дар электродҳои инертӣ ҷудо шудани катион ва анион истифода мебаранд.

Адади гузарониши бо усули Гитторф муайяншуда ҳақиқӣ намебошанд, чунки ин усул солвататсияи ионҳоро ба назар намегирад. Бинобар ин адади гузарониши бо ин усул муайяншуда адади гузарониши зоҳирӣ номида мешавад.

Адади гузарониши ҳақиқӣ миқдори барқи бо ҳалқунанда (дар намуди қабаи солватӣ) гузаштаре ба назар мегирад.

$$\tau_+ = t_+ + \frac{x_2}{x_1} y \quad \text{ва} \quad \tau_- = t_- - \frac{x_2}{x_1} y \quad (\text{VII.33})$$

Дар ин ифодаҳо: τ_+ ва τ_- адади гузарониши ҳақиқии катион ва анион; x_2 ва x_1 ҳиссаи моли намак ва ҳалқунанда; y -адади моли оби аз соҳаи анодӣ ба катодӣ гузашта мебошад.

Ба ғайр аз усули Гитторф адади гузарониширо инчунин бо усулҳои сарҳади ҳаракаткунанда ва ҷенкунии К.М.Б. - ии занҷири гальвании ғализатӣ муайян мекунанд.

§VII.4. КОНДУКТОМЕРИЯ

Ҷен кардани барқгузаронии маҳлули электролитҳо (усули кондуктометрия) барои ҳалли як қатор масъалаҳо имкон медиҳад.

1. **Барқгузаронӣ ҳамчун усули таҳлили физиکیю кимиёӣ.** Вобаста ба табиати таъсири мутақобилаи молекулаҳои компонентҳо диаграммаи таркиб-барқгузаронӣ шакли гуногуни геометриво ташкил медиҳад, ки зимни таҳлили онҳо дар бораи равандҳои дар маҳлулҳо суратгиранда маълумот ҳосил карда мешавад.

2. **Титронии кондуктометрӣ.** Ин усул ба ивазшавии ионҳои суръати ҳаракаташон гуногун дар натиҷаи титронӣ асос ёфтааст. Масалан зимни титронии тезобу ишқорӣ азбаски ҳаракатнокии ионҳои ҳидроген ва ҳидроксил назар ба ҳаракатнокии катиони филиз ва дигар анионҳо ба дараҷа зиёд аст, дар нуқтаи нейтралитатсия қатшавии қатҳаттаи титронӣ ба амал меояд.

3. **Муайян намудани дараҷа ва собитии тафкики электролити заиф.** Ин усул ба ҷен кардани барқгузаронии маҳлулҳои ғализаташон гуногун ва сохтани вобастагии графیکی $\frac{1}{\lambda}$ аз $\lambda \cdot c$ асос ёфтааст.

Азбаски
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (\text{VII.34})$$

аст ва $K_T = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)}$ мебошад, аз ин муодила ёфтани мумкин аст,

ки

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty}^2 \cdot K_T)} \quad (\text{VII.35})$$

Дар координатаҳои $1/\lambda = f\lambda_c$ ин ифода хати ростро медахад. Порчаи дар тири ордината буридашуда ба $1/\lambda$ баробар буда, аз кимати тангенс кунчи майлқунии хати рост $-1/\lambda \cdot K_T$ собитаи тафқиқи электролити заиф K_T ҳисоб карда мешавад.

Мафҳумҳои асосӣ

- Барқгузаронии ҳос** - барқгузаронии чунин маҳлулест, ки дар байни электродҳои сатҳашон 1 см^2 ва масофаи байнашон 1 см буда, ҷойгир аст. Бузургии $\frac{1}{\rho} = \chi$ (χ -каппа) - барқгузаронии ҳоси электролит мебошад. Ченаки $\chi = 1/O_m = O_m^{-1}$ аст.
- Барқгузаронии эквивалентӣ** - барқгузаронии чунин маҳлулест, ки $1z$ -экв модда дошта, дар байни электродҳои аз ҳамдигар дар масофаи 1 см дуристода қарор дорад. Ченаки $\lambda = \frac{\text{см}^2}{\text{ом} \cdot z - \text{экв}}$ аст.
- Ҳаракатнокии ионҳо ё ин ки барқгузаронии ионӣ** - ҳосили зарби $F \cdot \varrho_+ = U = \lambda_+$ ва $F \cdot \varrho_- = V = \lambda_-$ ҳаракатнокӣ, ё ин ки барқгузаронии ионӣ, яъне λ_+ ва λ_- мебошад.
- Дарачаи тафқиқ** - нисбати молекулаҳои ба ионҳо ҷудошудаи электролит ба миқдори умумии молекулаҳо мебошад. Дарачаи тафқиқро аз нисбати барқгузаронии маҳлул дар ғализати муайян ва барқгузаронии он дар маҳлули беҳад рақик муайян кардан мумкин аст. Яъне: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ мебошад.
- Зариби барқгузаронӣ** - бо муодилаи $f_{\bar{r}} = \frac{\varrho_+ + \varrho_-}{\varrho_{+\infty} + \varrho_{-\infty}}$ ифода мегардад ва он таъсири мутақобилаи ионҳоро дар маҳлул ифода менамояд.
- Атмосфераи ионӣ** - ҷамшавии ионҳои муқобил заряднок дар атрофии як иони шартан марказӣ қабулшуда мебошад.

7. **Эффекти катафоретикӣ** - сабаби пайдошавии эффекти электрофоретикӣ дар он аст, ки ҳангоми ба самти муқобил ҳаракат кардани ионҳои муқобилзаряд ҳамдигарро бо қувваи кулонӣ мекашанд.
8. **Эффекти релаксатсия** – дар натиҷаи асимметрияи атмосфераи ионӣ қувваи ба ҳаракати ион монеъшавандаро ҳосил мешавад, ки он эффекти асимметрия ё ин ки эффекти релаксатсия номида шудааст.
9. **Адади гузарониши ионҳо** - бузургие, ки ҳиссаи қувваи барқи ионҳои навъи мазкур гузаронидаро ифода менамояд ва барои катионҳо бо t_+ ва анионҳо бо t_- ишора карда мешавад.
10. **Кондуктометрия** – ин усули физикию кимӣ мебошад, ки ба ченкунии барқгузаронии маҳлули электролитҳо асос ёфтааст.

Саволҳои санҷишӣ

1. Барқгузаронӣ чист ва он чанд хел мешавад?
2. Барқгузаронии маҳлулҳо аз кадом омилҳо вобаста мебошад?
3. Суръати ҳаракати ионҳо ба кадом формула ифода мегардад?
4. Ҳаракатнокии ионҳо шарҳ диҳед.
5. Муодилаи Колраушро барои вобастагии барқгузаронии эквивалентӣ аз ғализат нависед.
6. Эффекти электрофоретикӣ ва релаксатсия ба чӣ вобаста аст?
7. Адади гузарониш чист?
8. Сабаби суръати ғайриоддӣ зиёди ионҳои ҳидроген ва ҳидроксил дар чист?
9. Схемаи электролизи HCl-ро бо электродҳои платинагӣ шарҳ диҳед.
10. Усули Гитторф барои муайян кардани адади гузаронишӣ ионҳо.

Саволҳои тестӣ

1. Барқгузаронӣ дар маҳлулҳои беҳад рақӣқ бо формулаи зерин ҳисоб карда мешавад:
 - а) $\lambda_{\infty} = F(v_+ + v_-)$; б) $\lambda_{\infty} = F(v_+ - v_-)$; в) $\lambda = \frac{F}{h}(v_+ + v_-)$;

$$\text{г) } \lambda = F/(v_+ + v_-); \quad \text{д) } -\lambda_\infty = \frac{\lambda}{F(v_+ + v_-)}.$$

2. Муодилаи Колпрауш ба таври зерин ифода мегардад:

$$\text{а) } \lambda_c = \lambda_\infty - a \cdot \sqrt{c}; \quad \text{б) } \lambda_c = \lambda_\infty + a\sqrt{c}; \quad \text{в) } \lambda_c = \lambda_\infty + a \cdot c;$$

$$\text{г) } \lambda_c = \lambda_\infty a/c.$$

3. Дараҷаи тафкики электролитҳои заифро ба формулаи зерин ҳисоб кардан мумкин аст:

$$\text{а) } \alpha = \lambda/\lambda_\infty; \quad \text{б) } \alpha = \lambda \cdot \lambda_\infty; \quad \text{в) } \alpha = \lambda_\infty - \lambda; \quad \text{г) } \alpha = \lambda_\infty/\lambda;$$

$$\text{д) } \alpha = \lambda_\infty + \lambda.$$

4. Адади гузарониши катион бо формулаи зерин ифода мегардад:

$$\text{а) } t_{+} = \frac{v_+}{v_+ + v_-}; \quad \text{б) } t_{+} = \frac{v_-}{v_+ + v_-}; \quad \text{в) } t_{+} = \frac{v_+}{v_+ - v_-}; \quad \text{г) } t_{+} = \frac{v_-}{v_+ - v_-};$$

$$\text{д) } t_{+} = \frac{v_+}{v_+ \cdot v_-}.$$

5. Адади гузарониши анион бо формулаи зерин ифода мегардад:

$$\text{а) } t_{-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-}; \quad \text{б) } t_{-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-}; \quad \text{в) } t_{-} = \frac{v_+}{v_+ - v_-}; \quad \text{г) } t_{-} = \frac{v_-}{v_+ - v_-};$$

$$\text{д) } t_{-} = \frac{v_+}{v_+ \cdot v_-}.$$

6. Қувваи ионии маҳлули 0,15 молярии NaCl ҳисоб карда шавад.

$$\text{а) } 0,17; \quad \text{б) } 0,15; \quad \text{с) } 0,22; \quad \text{г) } 0,30; \quad \text{д) } 0,25.$$

7. Фаъолияти ионҳои маҳлули 0,5 молярии NaNO₃ ҳисоб карда шавад.

$$\text{а) } 0,22; \quad \text{б) } 0,34; \quad \text{в) } 0,55; \quad \text{г) } 0,15; \quad \text{д) } 0,41.$$

8. pH-и маҳлули 0,2н H₂SO₄ ҳисоб карда шавад.

$$\text{а) } 1,0; \quad \text{б) } 1,5; \quad \text{в) } 2,1; \quad \text{г) } 1,7; \quad \text{д) } 2,2.$$

9. Ғализати ионҳои ҳидрогенро дар маҳлули CH₃COOH, ки pH-аш баробари 4,7 аст, ҳисоб карда шавад.

$$\text{а) } 1,82 \cdot 10^{-5}; \quad \text{б) } 1,99 \cdot 10^{-5}; \quad \text{в) } 1,90 \cdot 10^{-5}; \quad \text{г) } 1,89 \cdot 10^{-5}; \quad \text{д) } 2,01 \cdot 10^{-5}.$$

10. Барқгузаронии эквивалентии маҳлули беҳад рақиқи хлориди сезий CsCl ҳисоб карда шавад. Барқгузаронии эквивалентии λ сезий ва хлор дар 25°C мутаносибан 7,720 и 7,685 м²/Ом·кг-эқв мебошад.

$$\text{а) } 15,355 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{кг-эқв}^{-1} \cdot \text{м}^2; \quad \text{б) } 19,5200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{кг-эқв}^{-1} \cdot \text{м}^2;$$

$$\text{в) } 21,250 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{кг-эқв}^{-1} \cdot \text{м}^2; \quad \text{г) } 25,513 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{кг-эқв}^{-1} \cdot \text{м}^2;$$

$$\text{д) } 24,1300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{кг-эқв}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

11. Дараҷаи тафкики тезоби атсетат CH₃COOH дар маҳлули 1М ҳисоб карда шавад. Барқгузаронии ин маҳул 1,32 Ом⁻¹·кг-эқв⁻¹.

- m^2 ва барқгузаронии эквивалентии маҳлули беҳад рақиқи он $39,10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{кг}\text{-экв}^{-1}\cdot\text{м}^2$ аст.
- а) 0,0315; б) 0,0510; в) 0,0415; г) 0,0135; д) 0,0518.
12. Адади гузарониши катион дар маҳлули беҳад рақиқи KCl ҳисоб карда шавад. Маълум аст, ки $\lambda_{\text{K}^+}=7,35 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{кг}\text{-экв}^{-1}\cdot\text{м}^2$ мебошад.
- а) 0,489; б) 0,511; в) 0,505; г) 0,470; д) 0,450.
13. Муковимати маҳлули сульфати натрий дар зарфи электролит $2,86 \text{ Ом}$ мебошад. Масоҳати электродҳо $5,38 \text{ см}^2$ ва масофаи байни онҳо $0,82 \text{ см}$ аст. Барқгузаронии хоси маҳлул муайян карда шавад.
- а) $5,218 \text{ См/м}$; б) $5,328 \text{ См/м}$; в) $5,620 \text{ См/м}$; г) $5,520 \text{ См/м}$; д) $4,999 \text{ См/м}$.
14. Барқгузаронии эквивалентии маҳлули беҳад рақиқи хлориди рубидий дар 25°C $15,333 \text{ м}^2/\text{Ом}\cdot\text{кг}\text{-экв}$ буда, барқгузаронии эквивалентии хлор дар маҳлули беҳад рақиқ $7,685 \text{ м}^2/\text{Ом}\cdot\text{кг}\text{-экв}$ аст. Адади гузарониши хлор муайян карда шавад.
- а) 0,4972; б) 0,4599; в) 0,4675; г) 0,4755; д) 0,4566.
15. Адади гузарониши анион дар маҳлули беҳад рақиқи KCl ҳисоб карда шавад. Маълум аст, ки $\lambda_{\text{K}^+}=7,35 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{кг}\text{-экв}^{-1}\cdot\text{м}^2$, $\lambda=14,99 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{кг}\text{-экв}$ мебошад.
- а) 0,511; б) 0,415; в) 0,458; г) 0,520; д) 0,515.

Адабиёт

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1988. – 495 с.
2. Даниэльс Ф. и Ольберти Р. Физическая химия. - М.: Мир, 1978. – 545 с.
3. Кочергин С.М. и др. Краткий курс физической химии.-М.: Высшая школа, 1978. – 312 с.
4. Исмоилова М. А.; Камилов Х.Ч. Маҷмуи масъала ва машқҳо аз фанни кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: Эр-граф, 2010. – 141 с.
5. Исмоилова М. А.; Камилов Х. Ч. Курси мунтахаби кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: Ирфон, 2007. – 133 с.

БОБИ VIII РАВАНДҲОИ ЭЛЕКТРОДӢ ВА ЭЛЕМЕНТИ ГАЛВАНӢ

§ VIII.1. ПАЙДОИШИ ПОТЕНСИАЛИ ЭЛЕКТРОДӢ

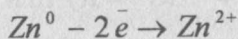
Хангоми ба об ғутонидани филиз дар сатҳи он дар натиҷаи аз панҷараи кристаллӣ канда шуда ба маҳлул гузаштани ион-атомҳо заряди манфӣ пайдо шуда, маҳлули назди филиз мусбат заряднок мешавад. Дар маҳлулҳои обии намаки ин филиз низ чунин ҳодиса ба амал меояд.

Дар сарҳади филиз-маҳлул қабати дучандаи электрикӣ ташкил меёбад.

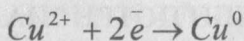
Ионҳои назди филиз буда барои гузаштани ионҳо аз филиз ба маҳлул монеъ шуда, зимни зиёдшавии он раванди баракс – ба филиз гузаштани ионҳо сар мешавад. Ин раванд то барқарор шудани мувозинати электрокимияӣ давом мекунад. Ҷаҳиши потенциали барқӣ, ки дар сарҳади филиз-маҳлул пайдо мешавад, потенциали электродӣ номида шудааст.

Андозаи потенциали электродӣ аз табиати филиз ва энергияи панҷараи кристаллии он вобаста мебошад. Энергияи панҷараи кристаллӣ чӣ қадаре зиёд бошад, эҳтимолияти ба маҳлул гузаштани ион-атомҳо ҳамин қадар кам аст. Ду филизи қобилияти ба маҳлул додани ион-атомҳояшон гуногунро ба маҳлули намакҳояшон ғутонида элементи галваниро ташкил додан мумкин аст, ки дар он энергияи кимияӣ ба энергияи барқ табдил меёбад.

Масалан, руҳ ва мисро ба маҳлули намаки $ZnSO_4$ ва $CuSO_4$ андозем, дар сатҳи ин филизҳо заряди (-) пайдо мешавад. Лекин, азбаски руҳ аз мис фаъолтар мебошад, заряди манфии сатҳи руҳ нисбат ба мис зиёдтар аст. Ин ду маҳлулро бо купрукчан намакин пайваस्त намуда электродҳои мис ва руҳинро бо занҷираи беруна пайвандем, гузаштани ҷараёни барқро мушоҳида мекунем. Электронҳо аз руҳ ба мис мегузаранд. Мувозинат вайрон мешавад. Барои барқарор шудани мувозинат дар электроди руҳин ион-атомҳо боз ба маҳлул мегузаранд, яъне руҳ оксид мешавад.



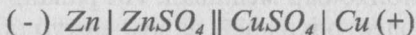
Дар электроди мисин барои нейтрализатсияи электронҳои барзиёдати пайдошуда аз маҳлул ионҳои мис ба сатҳи электрод мегузарад, яъне мис барқарор мешавад.



Азбаски дар маҳлули ZnSO_4 зиёдати ионҳои Zn^{2+} ва дар маҳлули CuSO_4 зиёдати ионҳои SO_4^{2-} ба амал меояд, ионҳои сулфат ба воситаи купрукча аз маҳлули CuSO_4 ба ZnSO_4 мегузарад ва мувозинат барқарор мешавад.

Ҳамин тавр, дар натиҷаи таомули оксидшавии руҳ ва барқароршавии мис энергияи кимиёӣ ба энергияи барқӣ табдил меёбад.

Элементи галвани мазкурро шартан чунин тасвир кардан мумкин аст:



Дар ин ҷо як хати вертикалӣ сарҳади филиз – маҳлул ва ду хати параллелии вертикалӣ сарҳади ду маҳлулро ифода менамояд.

Ин элементи галванӣ баргарданда номида мешавад, чунки дар мавриди онро ба манбаъи берунаи барқӣ пайваст намудан, самти таомул баракс мешавад, яъне руҳ барқарор ва мис оксид мешавад.

Бинобар ин кори ҷараёни барқӣ падидомада аъзамӣ мебошад.

$$A_m = nFE \quad (\text{VIII. 1})$$

аст.

Дар ин ҷо: n – адади электронҳои дар таомул иштироккунанда;

F – адади Фарадей;

E – қувваи муҳаррики барқии элементи галванӣ мебошад.

Маълум аст, ки дар шароити стандартӣ

$$A_{\max} = -\Delta G^0 = RT \ln K_m \quad (\text{VIII. 2})$$

аст.

Муодилаи изотермаи таомули дар элементи галванӣ чоришаванда

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \text{аст.} \quad (\text{VIII. 3})$$

Аз муодилаҳои (VIII. 1) ва (VIII.3) меёбем, ки

$$nFE = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (\text{VIII. 4})$$

Агар $a_{Zn^{2+}} = a_{Cu^{2+}} = 1$ бошад, пас

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K = E^0 \quad (\text{VIII. 5})$$

аст, ки дар ин ҷо: E^0 - ҚМБ (қувваи муҳарриқи барқии) - стандартӣ мебошад.

Муодилаи (VIII.5) – ро ба муодилаи (VIII.4) гузошта ифодаи қувваи муҳарриқи барқии элементи галваниро меёбем. Аз баски $E > 0$ аст, пас

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad (\text{VIII. 6}) \text{ ме-}$$

бошад.

Муодилаи (VIII. 6) муодилаи Нернст номида шудааст.

Аз баски ҚМБ –и элементи галванӣ ба фарқи потенциали ду электрод φ_+ ва φ_- баробар аст, мувофиқи муодилаи Нернст барои потенциали электродӣ дарёфт мекунем:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (\text{VIII. 7})$$

Дар 25°C , $R = 8,313 \text{ Ҷ/мол}$, $F = 96500 \text{ Кулон}$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{8,313 \cdot 298}{96500 \cdot n} \ln a_{Me^{z+}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \ln a_{Me^{z+}}$$

мебошад.

Зимни $\ln a_{Me^{z+}} = 1$ будан, φ^0 - потенциали стандартни электродӣ мебошад.

Барои электродҳои нисбат ба анион баргарданда потенциали электродӣ (намуди муодилаи Нернст) чунин аст:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_- \quad (\text{VIII. 8})$$

§ VIII.2. ТАСНИФИ ЭЛЕКТРОДҲО

Ҳамаи электродҳо дар асоси доду гирифтӣ ионҳо дар байни электрод ва маҳлул амал мекунанд, бинобар ин нисбат ба катион ё анион баргарданда номида мешавад. Электродҳои навъи якум нисбат ба яке аз ионҳо баргарданда мебошанд.

Электродҳои навъи якум

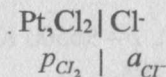
Электродҳои нисбат ба катион ё нисбат ба анион баргарданда электродҳои навъи якум мебошанд. Ҳар як филизи ба маҳлули намаки он гутонидашуда электроди навъи якуми нисбат ба катион баргарданда мебошад. Масалан, Ag дар маҳлули AgNO_3 , Cu дар маҳлули CuSO_4 ва ғайра.

Потенциали электроди нисбат ба катион баргарданда бо муодилаи Нернст ифода карда мешавад (VIII,7).

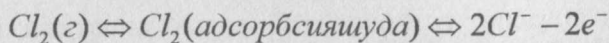
Электроди оксигенӣ ва хлорӣ электродҳои нисбат ба анион баргарданда мебошад. Потенциали электродҳои нисбат ба анион баргарданда бо муодилаи (VIII,8) ифода мегарданд.

Дар ин электродҳо дар таомули электродӣ ба ғайр аз моддаҳои дар маҳлулбуда, боз газҳо иштирок мекунанд. Филизи электрод нофаъол буда, дар таомул иштирок намекунад.

Масалан, схемаи электроди хлорӣ чунин аст:



Зимни бо хлор сер шудани платина чунин мувозинат барқарор мегардад:



Потенсили электроди хлориرو бо чунин муодила ҳисоб кардан мумкин аст:

$$\varphi_{Cl_2} = \varphi_{Cl_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2} \quad (\text{VIII. 9})$$

зимни $P_{Cl_2} = 1$ будан

$$\varphi_{Cl_2} = \varphi_{Cl_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad \text{аст.} \quad (\text{VIII.10})$$

Электродҳои навъи дуҷум ҳам нисбат ба катион ва ҳам нисбат ба анион баргарданда мебошанд. Масъалан, электродҳои каломелӣ ва хлорнукрагин. Ин электродҳо инчунин ҳамчун **электродҳои муқонсаӣ** истифода мешаванд.

$Ag | AgCl | KCl$ электроди хлорнукрагин

$Hg | Hg_2Cl_2 | KCl$ электроди каломелӣ

Электродҳои навъи дуҷум аз филизе иборат мебошанд, ки бо намаки бадҳалшаванда пушида шуда ба маҳлули намаки хуб ҳалшавандаи анионаш бо аниони намаки бадҳалшаванда як хела андохта шудааст.

Электроди хлорнукрагин. Ин электрод иборат аст аз сими (ё лавҳаи) нукрагини бо хлориди нукра рупушшуда, ки ба маҳлули хлориди калии ғализаташ муайян ғутонаида шудааст.

Таомули электродӣ дар электроди хлорнукрагин $Ag, AgCl/Cl^-$ чунин аст:



Агар ин электродро ҳамчун электроди нисбат ба катион баргарданда дида бароем, пас потенциали онро бо муодилаи зерин ҳисоб кардан мумкин аст:

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

Фаъолияти ионҳои нуқра ба ҳосили зарби ҳалшавандагии хлориди нуқра дар ҳар як ҳарорат вобаста мебошад.

Бинобар ин $a_{Ag^+} = \frac{X_{3X_{AgCl}}}{a_{Cl^-}}$ буда,

$$\varphi_{Ag,AgCl/Cl^-} = \varphi_{Ag,AgCl/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \text{ аст. (VIII.11)}$$

Дар ин ҷо: $\varphi_{Ag,AgCl/Cl^-}^0 = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln X_{3X_{AgCl}}$ мебошад.

Потенциали электроди хлорнуқрагин бо формулаи

$$\varphi_{\%} = \varphi_{\%}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \text{ ҳисоб карда мешавад ва дар } 25^{\circ}C, a_{Cl^-} = 1,$$

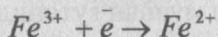
$$\varphi_{\%}^0 = 222 \text{ мВ аст.}$$

Электродҳои оксиду барқарорӣ

Дар элементҳои гальвание, ки мо то ҳол дида баромадем, дар таомулҳои оксидшавӣ ва барқароршавӣ, ки асоси кори элементии гальванӣ аст, масолеҳи худӣ электрод иштирок менамояд.

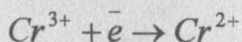
Лекин, боз электродҳои мавҷуданд, ки дар онҳо шакли оксид ва барқароршудаи филиз дар маҳлул дар шакли ионӣ мавҷуданд.

Масалан:



Системаи иборат аз омехтаи маҳлули намаки филиз дар ду дараҷаи оксидшавӣ ва филизи бетарафи ба он ғутонидашуда электроди оксиду барқарориро ташкил медиҳад. Электроди индиферентӣ (бетараф) одатан аз платина, палладий, тилло, нуқра) сохта мешаванд, ва ҳамчун ноқили электронҳо хизмат мекунанд.

Электродҳои оксиду барқарорӣ содда ва мураккабро фарқ мекунанд. Дар электродҳои содда дар таомул танҳо валентнокии ионҳо тағйир меёбад. Масалан:

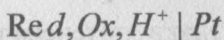


Потенциали электроди оксиду барқарорӣ аз таносуби ғализати шакли оксид ва барқароршудаи филиз вобаста буда, бо формулаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{оксиди}]}{[\text{барқар}]} \quad (\text{VIII. 12})$$

Дар ин ҷо: φ^0 - потенциали нормалии редокс электрод буда, ки дар системае, ки дар он ғализати ҳар ду шакли оксидшавии филиз баробар аст, пайдо мешавад.

Дар электродҳои оксиду барқарории мураккаб таомул бо тағйирёбии валентнокӣ ва таркиби зарраҳои бо ҳам таъсиркунанда мегузарад. Одатан дар чунин таомулҳо ионҳои ҳидроген ва молекулаҳои об иштирок мекунанд. Азбаски фаъолияти об, бидуни маҳдудҳои ғализ доимист, қимати он ба намуди муодилаи потенциали оксиду барқарорӣ таъсир намекунад. Схемаи редокс-электродҳои мураккабро бо тарзи зерин навистан мумкин аст:



Яъне, потенциали редокс-электроди мураккаб функцияи на танҳо ғализатҳои шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда, балки инчунин функцияи фаъолияти ионҳои ҳидроген ҳам мебошад. Масалан, барои системаи перманганат-иони мангани дувалента

$H_2O, H^+, Mn^{2+}, MnO_4^- / Pt$, ки дар он чунин таомули электродӣ

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ мегузарад, потенциали электродӣ чунин навишта мешавад:

$$\varphi_{Mn^{2+}, MnO_4^-} = \varphi_{Mn^{2+}, MnO_4^-}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} \quad (\text{VIII. 13})$$

$$\varphi_{Mn^{2+}, MnO_4^-} = \varphi_{Mn^{2+}, MnO_4^-}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} + \frac{8RT}{5} \ln a_{H^+} \quad (\text{VIII. 14})$$

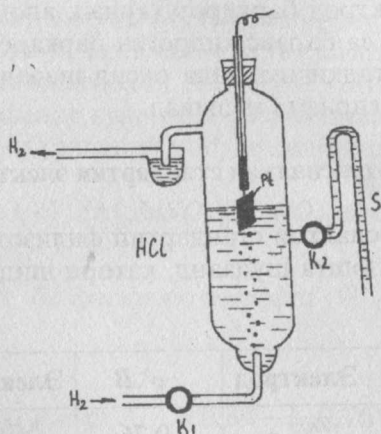
Чӣ тавре, ки мебинем мувофиқи муодилаҳои (VIII.13) ва (VIII.14) потенциали ин система на танҳо аз фаъолияти ионҳои MnO_4^- ва Mn^{2+} балки аз фаъолияти ионҳои ҳидроген дар маҳлул вобаста мебошад.

Системае, ки аз ду электроди оксиду барқарорӣ ташкил шудааст занҷираи оксиду барқарорӣ номида мешавад. Қ.М.Б – и он аз фарқи потенциали редокс электродҳо, аз ин лиҳоз аз потенциали стандартии онҳо ва инчунин аз таносуби ғализати шакли оксид ва барқароршудаи ҳар як электрод вобаста мебошад.

$$E_{\text{занҷ}} = \left(\varphi_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окс}']}{[\text{барк}']} \right) - \left(\varphi_0'' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окс}'']}{[\text{барк}'']} \right) \quad (\text{VIII. 15})$$

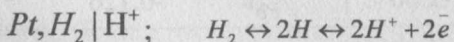
§ VIII.3. ПОТЕНСИАЛИ СТАНДАРТИИ (НОРМАЛИИ) ЭЛЕКТРОДӢ

Азбаски қимати мутлақи потенциали як электроди алоҳи- даро чен намудан ғайриимкон аст, потенциали онро нисбат ба дигар электрод, ки ҳамчун муқоисавӣ гирифта шудааст, чен меку- нанд. Чунин электроди муқоисавӣ – электроди нормалии ҳидро- генӣ мебошад. Вай аз лавҳаи платинагии бо платинаи хока рупӯшшуда, ки ба маҳлули 1н HCl ё H_2SO_4 ғутонида шудааст, иборат мебошад. Дар ҳарорати 298 К бо фишори 1 атм ба зарф гази ҳидрогенро мегузаронанд. (расми VIII.1).



Расми VIII.1. Электроди ҳидрогенӣ.

Молекулаҳои ҳидроген дар лавҳаи платинагин адсорбсия мешаванд ва баъзеи онҳо ба атомҳо тақсим шуда, қисме аз атомҳо дар натиҷаи ионизатсия электронҳояшонро ба лавҳа медиҳанд. Дар натиҷаи ин дар сарҳади платина ва маҳлул қабати дучандаи электрикӣ пайдо мешавад.



Потенсиали дар электроди нормалии ҳидрогенӣ пайдошаванда шартан баробари сифр қабул карда шудааст.

$$\varphi_{H_2/2H^+}^0 = 0$$

Барои муайян намудани потенциали стандартии электрод элементи галвание ташкил медиҳанд, ки он аз электроди тадқиқшаванда, ки ба маҳлули намаки ғализаташ $1g$ -ион/л аст, ғутонида шудааст ва электроди ҳидрогении нормалӣ иборат мебошад. ҚМБ-и онро андозагирӣ менамоянд. Бузургии ба даст омада бо қимати мутлақаш ба потенциали стандартии электроди тадқиқшаванда баробар аст. Агар дар элементи ташкилшуда ҳидроген

оксид ва филизи электрод барқарор гардад, аломати потенциали электродӣ мусбат(+) ва баракс ҳидроген барқарор шуда метали (филизи) электродӣ тадқиқшаванда оксид шавад, потенциали он бо аломати(-) манфӣ гирифта мешавад.

Қатори потенциалҳои стандартӣ электродӣ

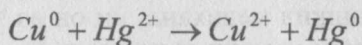
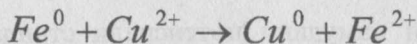
Қиматҳои потенциалҳои стандартӣ филизот, ки бо зиёдшавишон бо тартиб гузошта шудаанд, қатори шиддатнокиро ташкил медиҳанд.

Ҷадвали VIII.1

Электрод	φ^0, B	Электрод	φ^0, B	Электрод	φ^0, B
Li/Li^+	-3.04	Zn/Zn^{2+}	-0.76	$\frac{1}{2}H_2/H^+$	0.00
K/K^+	-2.92	Cr/Cr^{3+}	-0.74	Cu/Cu^{2+}	+0.34
Ca/Ca^{2+}	-2.90	Fe/Fe^{2+}	-0.44	Ag/Ag^+	+0.97
Na/Na^+	-2.71	Cd/Cd^{2+}	-0.40	Hg/Hg^{2+}	+0.85
Mg/Mg^{2+}	-2.36	Ni/Ni^{2+}	-0.25	Pt/Pt^{2+}	+1.19
Al/Al^{3+}	-1.66	Pb/Pb^{2+}	-0.126	Au/Au^{3+}	+1.50
Mn/Mn^{2+}	-1.18				

Аз қатори потенциалҳои стандартӣ электродӣ бармеояд, ки ҳар як филиз аз маҳлули намакҳои филизи пасояндаро хориҷ мекунад.

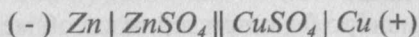
Масалан:



Ҳаминро дар назар гирифта танзим аст, ки ин қоида танҳо дар шароити стандартӣ амал мекунад. Чӣ тавре, ки аз муодилаи Нернст маълум аст, потенциали электрод аз ғализат вобаста ме-

бошад, бинобар ин дар маҳлулҳои ғализаташон гуногун қоидаи дар боло зикр шуда мумкин аст, амалӣ нагардад.

Аз қатори потенциалҳои стандартӣ истифода намуда Қ.М.Б-и элементҳои галвании гуногунро ҳисоб карда метавонем. Масалан, элементҳои галвании мису руҳинро мегирем:



Қ.М.Б-и он ба фарқи потенциали φ_{Cu}^0 ва φ_{Zn}^0 баробар мешавад:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В} \quad (\text{VIII. 16})$$

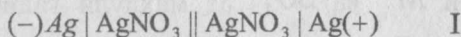
§ VIII.4. ЭЛЕМЕНТҲОИ ГАЛВАНИЙ

Элементҳои галванӣ ба ду гурӯҳ ҷудо мешаванд, кимиёӣ ва ғализатӣ.

1. **Дар элементҳои галвании кимиёӣ** қараёни барқ аз ҳисоби таъомули кимиёӣ ҳосил мешавад. Элементи мису руҳин ба он мисол шуда метавонад.

2. **Элементи ғализатӣ.** Фарқи потенциалҳо инчунин дар байни электродҳои табиатан як хела, ки ба маҳлули ғализаташ гуногуни як намак ғутонида шудаанд, пайдо мегардад.

Масалан:



$$\varphi_1 \quad C_1 < C_2 \quad \varphi_2$$

ва



$$\varphi_1 \quad C_1 < C_2 \quad \varphi_2$$

элементҳои галвании ғализатӣ мебошанд. Дар элементҳои II электродҳои никелӣ ба маҳлулҳои ғализаташон гуногун ғутонида шудаанд. Ҳар ду электрод ҳам ба маҳлул ион – атомҳоро мегузаронанд. Вале дар электроде, ки ба маҳлули рақик ғутонида шуда-

аст, бештар ионҳо ба маҳлул мегузаранд. Бинобарин ин лавҳан никелӣ бештар заряди манфӣ мегирад.

Зимни пайвасти намудани электродҳо электронҳо аз электроди зарядаш манфитар ба электроди заряди манфияш камтар буда мегузаранд. Ин раванд то баробар шудани ғализати ҳар ду маҳлул давом мекунад.

Қ.М.Б – и элементро ба таври зерин ҳисоб мекунад:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1$$

$$\varphi_1 = \varphi_{Ni/Ni^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_1 \quad \varphi_2 = \varphi_{Ni/Ni^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_2 \quad n = 2$$

$$E = \left(\varphi_{Ni/Ni^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_2 \right) - \left(\varphi_{Ni/Ni^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_1 \right) = \frac{0,059}{n} (\lg C_2 - \lg C_1) = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

(VIII. 17)

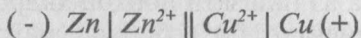
Дар ҳолати умумӣ, зимни $C_2 > C_1$ $E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}$ (VIII. 17a)

Потенсиали диффузионӣ. Дар мисоли болоӣ мо эҳтимолро пайдошавии фарқи потенциалро дар сарҳади ду маҳлул сарфи назар намудем.

Лекин мувофиқи қонуни дуҷоми термодинамика дар мавриди $C_2 > C_1$ будан, худ ба худ моддаҳои ҳалшуда аз маҳлули ғализаташ зиёд ба маҳлули рақиқтар мегузаранд. Дар натиҷаи диффузия ионҳои Ni^{2+} ва SO_4^{2-} аз маҳлули ғализатиаш C_2 ба маҳлули ғализаташ C_1 мегузарад. Азбаски ҳаракатнокии SO_4^{2-} аз ҳаракатнокии Ni^{2+} зиёд аст ($\ell_{SO_4^{2-}} = 80$, $\ell_{Ni^{2+}} = 54 \frac{cm^2}{om \cdot g - \cdot \cdot \cdot}$), пас дар аввал аз байни мембрана ионҳои SO_4^{2-} мегузаранд ва он заряди манфӣ пайдо мекунад. Маҳлули II дар сарҳад заряди мусбатдор мешавад. Бинобар ин дар сарҳади ду маҳлул **ҷаҳиши потенциал ба амал меояд, ки онро потенциали диффузионӣ мегӯянд.**

Қимати потенциали диффузионӣ кам аст, вале он ба қимати ҚМБ – и элемент таъсир мерасонад. Барои бартараф намудани он дар байни маҳлулҳо купруки электролитӣ мегузоранд, ки он бо маҳлули намаки ҳаракатнокии ионҳои якхела (ё ба ҳам наздик) пур карда шудааст.

Мавҷудияти купрукчаи электролитиро дар элементи галванӣ ба ду хати параллелӣ дар байни маҳлулҳо тасвир мекунамд.



Потенсиали диффузионӣ дар чисмҳои биологӣ пайдо мешавад. Ҳангоми захмӣ шудани پوست ё ҳучайра электролитҳо аз берун ба ҳучайра ё баръакс мегузаранд ва дар сарҳади ҷои захм **потенсиали захмӣ** пайдо мешавад, ки моҳиятан потенциали диффузионӣ мебошад.

§ VIII.5. ЭЛЕКТРОДҲОИ ЧЕНКУНАНДА (МУАЙЯНКУНАНДА)

Потенсиали баъзе электродҳо аз ғализати ионҳои ҳидроген дар маҳлул, яъне рН-и маҳлулҳо вобаста мебошанд. Масалан, агар электроди ҳидрогени ғализати ионҳои ҳидрогенаш аз як мол зиёдро ташкил диҳем, дар электрод потенциали мусбӣ ҳосил мешавад, ки ба фаъолияти ионҳои ҳидроген вобаста мебошад. Зимни камшавии ғализат $[H^+] < 1$ мол/л, баръакс электрод манфӣ заряднок мешавад. Бинобар ин потенциали чунин электродро муайян намуда, рН-и маҳлулро ҳисоб намудан мумкин аст. Азбаски қимати $\varphi^0 = 0$ аст, дар байни қимати потенциали электроди ҳидрогенӣ ва рН-и маҳлул, чунин вобастагӣ мавҷуд аст:

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \lg C_{H^+} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg C_{H^+}, \quad (\text{VIII. 18})$$

$$\varphi = 0,059 \lg C_{H^+}$$

мебошад.

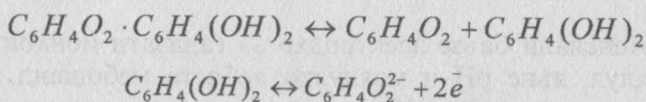
$$\text{аз ин ҷо:} \quad \text{pH} = -\lg[H^+] = -\frac{\varphi}{0,059} \quad (\text{VIII. 19})$$

Вале, электроди ҳидрогениро тайёр намудан душвор буда, онро кам истифода мебаранд. Одатан ҳамчун электродҳои муайянкунанда барои муайян кардани рН-и маҳлулҳо электродҳои хингидронӣ ва шишагиро истифода мебаранд.

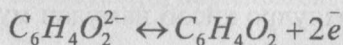
Барои муайян намудани рН-и маҳлулҳо бо усули электрометрии элементи галвани аз электроди муқоисавӣ ва электроди муайянкунанда иборатро ташкил медиҳанд. Потенсиали электроди муайянкунанда аз ғализати ионҳои ҳидроген вобаста мебошанд. ҚМБ ин элементҳо бо асбобҳои махсус рН – метр, милливольтметрҳо чен карда мешаванд.

Электроди хингидронӣ

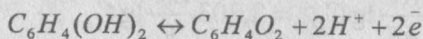
Хингидрон – ин омехтаи хинон $C_6H_4O_2$ ва гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ мебошад. Ҳангоми ҳалшавии хингидрон дар об қисми хеле ками он ба хинон ва гидрохинон тақсим мешавад. Гидрохинон қисман таҷзия мешавад:



Аниони гидрохинон $C_6H_4O_2^{2-}$ дар шароити муайян электронашро гум карда ба хинон табдил меёбад:



Ҳамин тавр мувозинат пайдо мешавад,



ки ҳолати он аз ғализати ионҳои H^+ вобаста мебошад. Потенсиали электроди хингидронӣ баробар аст:

$$\varphi_{x.c.} = \varphi_{x.c.}^0 + 0,0591 \lg C_{H^+} \quad (\text{VIII. 20})$$

Ин электродро танҳо дар маҳлулҳои тезобӣ истифода мекунамд.

Электроди хингидронӣ аз пластинкаи платинагини ба маҳлули таҳқиқшаванда ғутонидашуда иборат аст. Ба даруни маҳлул каме хингидрон андохтан лозим аст.

Дар 18°C потенциали нормалии электроди хингидронӣ $\varphi_{x.e.}^0 = 0,704\text{В}$ аст ва $\varphi = 0,704 - 0,059\text{pH}$ буда,

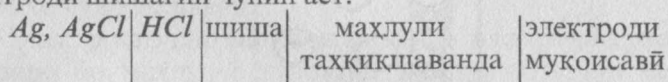
аз ин ҷо:

$$\text{pH} = \frac{0,704 - \varphi}{0,059}. \quad (\text{VIII. 21})$$

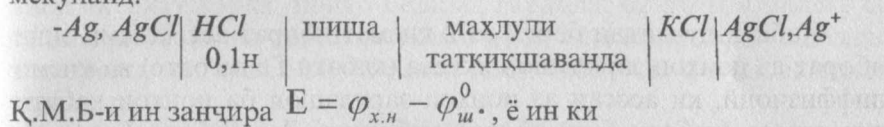
мебошад.

Электроди шишагин

Электроди шишагин аз зарфи шишагине иборат аст, ки дар дарунаш маҳлули 1н HCl андохта шуда ба он электродҳои хлорнукрагин ғутонида шудааст. Схемаи элементи галванӣ бо электроди шишагин чунин аст:



Потенсиали электроди шишагинро тавассути чен намудани Қ.М.Б-и занҷирае, ки аз электроди муқоисавӣ (каломелӣ ё хлорнукрагин) ва электроди шишагин ташкил ёфтааст, муайян мекунанд.



$$E = \varphi_{x.n} - \varphi_{ш.}^0 + \frac{2,3RT}{F} \text{pH} \quad (\text{VIII. 22})$$

аст.

Потенсиали электроди шишагин бо формулаи

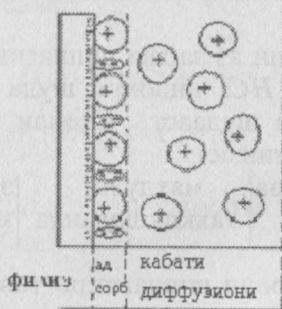
$$\varphi_{ш.} = \varphi_{ш.}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\varphi_{и.} = \varphi_{и.}^0 + \frac{2,3RT}{F} pH \quad (\text{VIII. 23})$$

ифода мегардад. Лекин азбаски потенциали электроди шишагин ба таркиби шиша вобаста буда, қимати $\varphi_{и.}^0$ муайян нест, бинобар ин электроди шишагинро бо маҳлулҳои буферии рН-шон муайян калибровка карда оро меёбанд.

§ VIII.6. СОХТИ ҚАБАТИ ДУЧАНДАИ БАРҚӢ

Хосияти сарҳади ҷудошавии филиз – маҳлул ба сохти қабати дучандаи барқӣ иртибот дорад. (расми VIII. 2).



Расми VIII. 2 Сохти қабати дучанди барқӣ

Қабати дучандаи барқӣ аз 2 қисмат иборат аст. Қисми зичи иборат аз ионҳои зарядашон якхела (қабати Гелмголтс) ва қисми диффузионӣ, ки асосан аз ионҳои зарядашон ба ионҳои қабати зич якхела (қабати Гуи) иборат мебошад. Дар қабати Гелмголтс ионҳо ба сатҳи филиз хеле наздик ҷойгир шуда бо қувваҳои асарии электростатикӣ нигоҳ дошта мешаванд. Дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ионҳои филиз дар маҳлул паҳн гардида қабати диффузиониро ташкил медиҳанд. Заряди қабати Гелмголтс аз заряди сатҳи филиз кам аст, лекин қабати дучанда электронейтралӣ аст, чунки зарядҳои қабати диффузионӣ низ дар ҷуброни заряди сатҳи филиз иштирок мекунанд. Тағйирёбии потенциали барқӣ дар қабати Гелмголтс хаттӣ буда, дар қабати диффузионӣ ба таври экспоненсиалӣ то ба сифр кам мешавад. Ҷаҳиши байни фазаҳои

потенциал ба маҷмӯи ҷаҳиши потенциал дар қабати Гелмголтс ва ҷаҳиши потенциал дар қабати Гуи баробар аст.

Қимат ва аломати заряди потенциал ба зичии заряд дар сатҳи филиз ва ғализати маҳлули электролитӣ алоқаманд аст. Дар маҳлулҳои ғализи электролит қабати диффузионӣ кам шуда заряди қабати маҳлул бо заряди сатҳи филиз яксон мешавад. Сохти қабати дучандаи барқӣ, тақсимшавии ҷаҳиши потенциал дар қабати назди электродӣ, қимат ва аломати потенциали барқӣ ба хусусиятҳои таомулҳои электродӣ ва суръати чунин таомулҳо хеле таъсир мерасонад.

§ VIII.7. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Яке аз равандҳои дар амал истифодашавандаи электрохимӣ электролиз мебошад.

Электролиз – таҷзияи моддаҳои кимиёӣ бо таъсири ҷараёни барқ мебошад, ки дар натиҷаи он дар электродҳо маҳсули таҷзияи моддаҳо ҷудо мешаванд.

Электролиз дар зарфҳои махсус – электролизёрҳо мегузарад, ки онро бо маҳлул ё ғудохтаи электролитӣ пур мекунанд. Ба электролит ду электроди бо қутбҳои манфӣ ва мусбати манбаи ҷараёни барқи доимӣ пайвастро меандозанд. Ҷараёни аз байни электролит ҷоришуда дар катод(-) ва анод(+) таомулҳои кимиёиро ба амал меорад. Катионҳо(+) ба катод ва анионҳо(-) ба анод ҳаракат карда, ионҳо безаряд гардида, ба атом ё молекула табдил меёбанд ва дар электродҳо ҷудо мешаванд. Қонуниятҳои электролиз аз тарафи М. Фарадей (соли 1833 - 1834) муайян карда шудааст.

Мувофиқи қонуни якуми Фарадей миқдори массаи моддаи (m) зимни электролиз дар электрод ҷудошуда ба миқдори барқи (q) аз байни электролит гузашта мутаносиб аст:

$$m = k \cdot q \quad (\text{VIII.24})$$

Дар ин ҷо: k - зарби мутаносибист, ки он ба миқдори моддаи (γ) дар электрод зимни гузаштани 1 Кл барқ ҷудошуда, баробар аст. Онро эквиваленти электрохимӣ меноманд. Миқдори барқ бо кулон (Кл) чен карда мешавад, ки он ба ҳосили зарби нерӯи барқ (бо ампер) ба вақт (бо сония) баробар мебошад.

$$q = I \cdot \tau \quad (\text{VIII. 25})$$

q – ро ба муодилаи (VIII.25) гузошта ҳосил мекунем:

$$m = kI\tau \quad (\text{VIII.26})$$

Мувофиқи қонуни дуҷоми Фарадей зимни аз байни маҳлул ё ғудохтаи моддаҳои гуногун гузаштани миқдори якхелаи барқ дар электродҳо миқдори ба эквиваленти кимиёӣ мутаносиби моддаҳо ҷудо мешаванд.

Масалан, агар миқдори як хелаи барқро аз ваннаҳои электролитии бо маҳлулҳои HCl , CuSO_4 ва AgNO_3 пур карда шуда гузаронида, массаи моддаҳои дар катод ҷудошударо муайян кунем, маълум мешавад, ки аз ҳама кам ҳидроген ($\text{Э}_\text{H}=1$) ҷудо шуда, аз ҳама зиёд нуқра таҳшин мешавад ($\text{Э}_\text{Ag}=107,88$).

Барои ҷудошавии 1г-эқв-и ҳар гуна модда аз байни электролит миқдори якхелаи ҷараёни барқро гузарондан лозим аст (96500 Кл).

Аз таносуби $\text{Э}:96500=\text{K}:1$ эквиваленти электрокимиёро муайян кардан мумкин аст.

$$\text{K}=\text{Э}/96500$$

Қимати K -ро ба ифодаи (VIII.26) гузошта формулаи умумии қонуни якум ва дуҷоми Фарадейро меёбем.

$$m = \frac{\text{Э}}{96500} \cdot I\tau \quad (\text{VIII.27})$$

Миқдори моддаи зимни электролиз дар электродҳо ҷудо шуда ба миқдори ҷараёни барқи аз байни электролит гузашта ва эквиваленти кимиёии модда мутаносиби рост аст.

§ VIII. 8 КИНЕТИКАИ РАВАНДҲОИ ЭЛЕКТРОДӢ

Раванди гузаштани ҷараёни барқ аз сарҳади филиз-маҳлули электролит ғайримувозинатӣ буда, ба вақти гузаштани ҷараён алоқаманд аст.

Кинетикаи равандҳои электродӣ ё худ кинетикаи электрокимияӣ равандҳои электродиро вобаста ба нерӯи барқ, яъне равандҳои ғайримувозинатии дар электродҳо дар воҳиди вақт ба амалояндаро меомӯзад.

Дар кинетикаи электрокимияӣ ҳамаи қонунҳои кинетикаи кимияӣ амал мекунанд (энергияи фаъолноқшавӣ, вобастагии суръат ба ҳарорат ва ғайра).

Мусаллам аст, ки ҷараёни барқ дар ду маврид пайдо мешавад: зимни қори элементи галванӣ ва зимни раванди электролиз.

Суръати равандҳои электрокимияӣ аз Қ.М.Б. ва аз шароити диффузияи ионҳо вобаста мебошад.

Ҷараёни барқ дар сатҳи электродҳо тағйиротҳо ба амал меорад, ки онҳо ба бисёр омилҳо ва пеш аз ҳама ба нерӯи ҷараёни барқ иртибот доранд.

Тағйирёбии ҳолати барқии электрод (потенсиали он, зичии заряди қабати дучандаи барқӣ) бо таъсири ҷараёни барқӣ аз сарҳади ҷудошавии фазаҳо гузаранда, **қутбиши (поляризация) электрод** номида шудааст. Зимни қутбиши электрод потенциали электрод нисбат ба қимати он дар ҳолати мувозинатӣ, ки бидуни таъсири ҷараёни барқ буд, тағйир меёбад. Вай зимни тағйирёбӣ дар ҳолати мувозинатии ба ҳамин шароит мутобиқ электрод бо маҳлул мемонад, ё ин ки потенциал ғайримувозинатӣ мешавад. Дар мавриди дуҷум ҳодисаи фавқулшиддатро мушоҳида мекунем.

Зимни мувозинати динамикӣ дар байни электрод ва маҳлул суръати гузаштани зарраҳои заряднок дар самтҳои муқобил яксон мешавад. Миқдори барқӣ дар ин шароит дар воҳиди вақт аз электрод ба маҳлул ва баракс гузашта ҷараёни мубодила номида шудааст.

Қутбиши ғализатӣ

Қутбиши электрод ду навъ мешавад: ғализатӣ ва электрокимияӣ.

Қутбиши ғализатӣ бо сабаби кам шудани ғализати ионҳои потенциалмуайянкунанда дар сатҳи электрод пайдо мешавад.

Ҳамчун мисол раванди электролизи маҳлули AgNO_3 -и ғализаташ C^0 г-мол/л-ро зимни ҳузури миқдори барзиёдати KNO_3 дар маҳлул дида мебароем. Ба сифати катод сими нукрагин ва анод лавҳаи платинагии сатҳаш калонро мегирем.

Дар набудани чараёни барқ потенциали катод бо муодилаи Нернст ифода мегардад:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln C^0 \quad (\text{VIII.28})$$

Зимни ба электродҳо аз манбаи берунаи барқ гузаштани як миқдори ками фарқи потенциалҳо барқароршавии ионҳои нукра то фیزیки нукра сар мешавад. Дар ин маврид бо гузаштани чараёни барқ ғализати ионҳои нукра дар назди катод кам мешавад, вале дар дигар қисми маҳлул ва дар сатҳи анод бетағйир мемонанд. Градиенти ғализат пайдо мешавад, ки дар натиҷаи он диффузияи ионҳои нукра аз ҳаҷми маҳлул ба самти сатҳи электрод сар мешавад. Потенсиали катод қимати ба ғализати нави ионҳои нукра дар назди электрод мувофиқояндаро дорад мешавад.

$$\varphi^1 = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln C^s \quad (\text{VIII.29})$$

Бо гузаштани чараёни барқ градиенти ғализат меафзояд, омадани ионҳо аз ҳаҷми маҳлул ба сатҳи электрод дар натиҷаи диффузия зиёд мешавад. Чунин ҳолате барқарор мегардад, ки миқдори ионҳои барқароршаванда ва ионҳои аз ҳаҷми маҳлул ба электрод оянда яксон мешавад. Дар ин шароит нерӯи барқи аз байни маҳлул гузаранда ба миқдори γ -ионҳои (n_i) зимни диффузия дар воҳиди вақт ба назди электрод расанда вобаста мешавад.

$$n_i = D \cdot S \frac{C^0 - C^s}{l} \quad (\text{VIII.30})$$

Дар ин ҷо: D -зариби диффузия, l -ғафсии қабати диффузионӣ, S -масоҳати сатҳи электрод аст.

Барои нерӯи чараёни барқро ёфтани n_i -ро ба ZF зарб мезанем:

$$I = ZFDS \frac{C^0 - C^s}{l} \quad (\text{VIII.31})$$

Бо зиёдшавии қувваи ҷараён қимати C^s кохиш меёбад ва зимни расидани қувваи ҷараён ба як қимати ҳудудӣ, ки **ҷараёни ҳудудии диффузия** I_d ном дорад, C^s масовӣ ба сифр мешавад.

$$I_0 = FDS \frac{C^0}{l} \quad (\text{VIII.32})$$

Аз муодилаҳои (VIII.31) ва (VIII.32) меёбем:

$$C^s = C^0 \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{VIII.33})$$

Ин қимати C^s -ро аз (муодилаи (VIII.33) ба муодилаи (VIII.30) мегузorem, аз натиҷаи ҳосилшуда муодилаи (VIII.25)-ро тарҳ намуда, лағжишии потенциало, ки бо сабаби қутбиши ғализатӣ ба амал меояд, меёбем.

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{ZF} \ln\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{VIII.34})$$

Бузургиҳои $\Delta\varphi$ -и ҳар ду электрод Қ.М.Б-и қутбиши ғализатро ташкил медиҳад, ки он ба муқобили фарқи потенциалоҳои амнан ба беруна ба ваннаи электролитӣ таъсирнамуда равона аст, бинобар ин барои гузаштани электролиз фарқи потенциали ба ваннаи электролитӣ додашаванда аз миқдори ба электролиз зарурбада бояд ба ҳамин бузургӣ зиёд бошад.

Қутбиши электрокимия

Таҷзияи моддаҳо бо таъсири ҷараёни барқ танҳо дар ша-роитҳои муайян ба амал меояд. Ноқилҳои навъи дуум аз ноқилҳои навъи якум бо он фарқ мекунанд, ки дар ин ноқилҳо зимни гузаштани ҷараёни барқӣ таҷзияи моддаҳо танҳо баъд аз гузаштани шиддати муайяне сар мешавад, ки ин хилофи қонунҳои Ом аст.

$$I = \frac{E}{R} \quad (\text{VIII.35})$$

Зимни ба электродҳо гузоштани шиддати муайяни ҷараёни барқ ва оҳиста-оҳиста зиёд кардани он қувваи ҷараён хеле кам тағйир меёбад. Танҳо баъди як қимати муайяне гирифтани шиддати барқ, қувваи ҷараёни барқ якбора меафзояд ва электролиз сар мешавад. Ҳамчун мисол электролизи маҳлули тезоби гидрогенхлоридро дида мебароем.

Агар ду электроди платинагиро ба маҳлули HCl андохтаи электродҳоро ба манбаи ҷараёни барқ пайвандем, дар лаҳзаи аввал ($E=0$) потенциали ҳар ду электроди платинагин баробар мебошанд. Зимни додани ҳатто миқдори хеле ками шиддат аз манбаи беруна дар байни электродҳо барқ ҷорӣ мешавад. Электронҳо аз як электрод ба дигар электрод мегузаранд. Вале азбаски электронҳо бевосита аз электрод ба маҳлул гузашта наметавонанд, дар назди электродҳо таомулҳои электрокیمیёӣ мегузаранд. Дар натиҷаи ин таомулҳо дар як электрод таъдоди электронҳо кам шуда дар дигар электрод зиёд мешавад.

Як электрод манфӣ (-) ва дигаре (+) мусбат заряднок мешавад. Қабати дучандаи барқӣ тағйир меёбад, дар байни электродҳо фарқи потенциал пайдо мешавад, ки ба муқобили фарқи потенциали манбаи беруна равон шудааст. Оҳиста-оҳиста вай ба фарқи потенциалли беруна баробар мешавад ва ҷараёни барқ қатъ мегардад. Кутбиши хеле зиёд дар филизҳои бетарафи (Pt, Pd, Au, Hg) ба маҳлули намакҳои ишқорӣ ғутонидашуда мушоҳида мешавад, дар ин маврид дар сатҳи филиз қабати дучандаи барқӣ ҳосил намешавад.

Зимни ба ин электрод додани заряди муайяне аз манбаи беруна, зичии заряд дар сатҳи филиз меафзояд, вале ҳеҷ гуна раванди электрокیمیёӣ ба амал намеояд. Чунин намуди электродҳо электродҳои ба таври идеалӣ кутбишаванда мебошанд.

Кутбиши электродҳо зимни мавҷудияти равандҳои электрокیمیёӣ кам мешавад, вале ҳар қадаре мубодилаи электронҳо дар байни электроди филизӣ ба маҳлул осонтар бошад, кутбиш ҳамонқадар кам аст. Ба баландшавии шиддат раванди заряднокшавӣ ва тағйирёбии потенциал бештар мегардад. Ин раванд то пайдошавии равандҳои электрокیمیёӣ, ки бо доду гирифтани электронҳо мегузаранд, давом мекунад. Онҳо электролиз оғоз шуда, аз байни маҳлул ҷараёни доимии кутбиши электрокیمیёӣ ҷорӣ мешавад.

Сабаби номумкинии истифодаи қонуни Ом барои электролитҳо дар пайдошавии Қ.М.Б. кутбиши электродҳо мебошад.

Бинобар ин барои ноқилҳои навъи дуум ин қонунро чунин навиштан мумкин аст,

$$I = \frac{E - E_k}{R} \quad (\text{VIII.36})$$

ки дар ин ҷо: E_k -Қ.М.Б-и кутбишӣ мебошад ва қимати ҳудудии ин бузургиро бо муодилаи Нернст ҳисоб кардан мумкин аст.

$$E_k = \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0 + \frac{RT}{Z_+ F} \ln a_+ + \frac{RT}{Z_- F} \ln a_- \quad (\text{VIII.37})$$

Фарз карда мешавад, ки $C^S = C^0$ аст.

Масалан, зимни электролизи маҳлули HCl Қ.М.Б.-и кутбиш бояд ба Қ.М.Б-и элементи галвании хлорухидрогенӣ баробар бошад. Қимати ҚМБ-и ин элемент аз ғализати маҳлул ва шароити ихроҷи ҳидроген (H_2) ва хлор (Cl_2) вобаста мебошад. Зимни ба як атм баробар будани фишори газҳо, ва $a_{\text{HCl}}=1$ (дар набудани фавқулшиддати хоричшавии H_2 ва Cl_2)

$$E_k = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 - \varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+}^0 = 1,36 - 0 = 1,36 \text{ В} \text{ мебошад.}$$

Ҳамин тавр, таҷзияи моддаҳо зимни электролиз танҳо дар шиддати маҳз ба ҳамин электродҳо ва электролит хос ба амал меояд, ки он аз ғализати маҳлули электролит вобаста аст.

Шиддати таҷзия

Қимати асғарии фарқи потенциалҳо, ки онро барои саршавии электролиз дар байни электродҳо таъмин кардан лозим аст, **шиддати таҷзия** номида мешавад. Ин бузургӣ ба маҷмӯи потенциалҳои безарядшавии ионҳо дар электродҳо баробар аст.

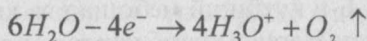
Қимати шиддати таҷзия бо шакл, андоза, ҷӣ гунагии сатҳи электродҳо алоқаманд аст. Қимати асғарии шиддати таҷзия бояд ба Қ.М.Б-и кутбиш баробар бошад.

Шиддати таҷзияи тезобҳои оксигендор ва ишқорҳои ғализаташон миёна дар электроди платинагин ба ҳам наздиканд.

Чунки дар ин маврид дар электродҳо H_2 ва O_2 хориҷ мешаванд. Дар маҳлули тезобҳо дар катод ҳидроген бо схемаи зерин ҷудо мешаванд.

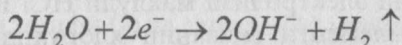


Дар анод бошад, оксиген дар натиҷаи бевосита тақсимшавии об бо схемаи зерин ҷудо мешавад:

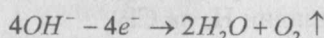


Дар маҳлули ишқор на ионҳои филиз, балки безарядшавии ионҳои H_3O^+ дар катод ба амал меояд.

Азбаски гализати ионҳои H_3O^+ дар маҳлули ишқорӣ хеле кам аст, ҷудошавии H_2 бо схемаи зерин сурат мегирад:



Дар анод бошад, оксиген ба таври зерин ҷудо мешавад:



Ҳамин тавр, зимни электролизи маҳлулҳои обии тезобҳо, ишқорҳо ва намакҳои филизҳои ишқорӣ ва ишқорзаминӣ ягона раванди дар электродҳо ба амалоянда ин **таҷзияи об** мебошад.

Фавкулшиддати

Ҳангоми қутбиши электрокимиёии электродҳо электролиз танҳо ҳамон вақт сар мешавад, ки фарқи потенциали аз манбаи беруна ба ячeyкаи электролитӣ додашуда аз Қ.М.Б-и қутбиш саҳл зиёдтар бошад. Лекин дар бисёр мавридҳо барои саршавии электролиз қимати фарқи потенциали ба электролизёр дода шаванда бояд аз ҚМБ-и қутбишӣ хеле зиёд бошад. Ин бузургии фарқи потенциалҳо **шиддати тақсимшавӣ** мебошад. Фарқи байни шиддати тақсимшавӣ ва маҷмӯи потенциалҳои мувозинатии электродҳо **фавкулшиддат** номида шудааст.

Фавкулшиддати анод баробар аст ба

$$\eta_a = \varphi - \varphi_a \quad (\text{VIII.38})$$

Дар ин ҷо: η_a -фавкулшиддати анод; φ -потенсиали барои чудошавии анион сарфшаванда; φ_a -потенсиали мувозинатии анод мебошад.

Фавкулшиддати катодро бо формулаи зерин ҳисоб кардан мумкин аст:

$$\eta_k = \varphi - \varphi_k \quad (\text{VIII.39})$$

Дар ин ҷо: мутаносибан η_k -фавкулшиддат ва φ_a -потенсиали мувозинатии катод буда; φ -потенсиали чудошавии; φ_k катион мебошад.

Қимати фавкулшиддат ба зичии ҷараёни барқӣ, яъне суръати раванди электродӣ иртибот дорад ва он ба муодилаи Тафел ифода карда мешавад.

$$\eta = a + b \lg i \quad (\text{VIII.40})$$

Дар ин муодила i -зичии ҷараёни барқ, ки бо A/cm^2 (ампер/ cm^2) чен карда мешавад; a - собитаест, ки ба зичии ҷараёни барқӣ вобаста аст ва агар $i=1A/cm^2$ бошад, пас a ба фавкулшиддат баробар мешавад, b -собитаи аз намуди раванди электрохимияӣ вобаста мебошад. Агар $Z=1$ бошад, b ба 0,116 Вольт баробар мешавад.

Мафҳумҳои асосӣ

1. **Потенсиали электродӣ** - ҷаҳиши потенциали барқӣ, ки дар сарҳади филиз-маҳлул пайдо мешавад.
2. **Элементи галванӣ** – ин таҷҳизоти аз ду электроди ба маҳлули намакҳои ҳуди ҳамин филиз андохташуда мебошад, ки дар он энергияи таомули кимиёӣ ба энергияи барқӣ табдил меёбад.

3. **Кутбиши электродҳо** - тағйирёбии ҳолати барқии электрод (потенсиали он, зичии заряди қабати дучандаи барқӣ) бо таъсири ҷараёни барқи аз сарҳади ҷудошавии фазаҳо гузаранда.
4. **Қабати дучанди барқӣ** – қабати аз ионҳо манфӣ ва мусбат заряднок, ки дар сарҳади филиз-маҳлул ташкил ёфтааст.
5. **Электролиз** - таҷзияи моддаҳои кимиёӣ бо таъсири ҷараёни барқ мебошад, ки дар натиҷаи он дар электродҳо маҳсули таҷзияи моддаҳо ҷудо мешаванд.
6. **Фавкулшиддат** - фарқи байни шиддати тақсимшавӣ ва маҷмӯи потенциалҳои мувозинати электродҳо фавкулшиддат номида шудааст.
7. **Шиддати таҷзия** - қимати асгарии фарқи потенциалҳо, ки барои саршавии электролиз дар байни электродҳо таъмин кардан лозим аст ва ин бузургӣ ба маҷмӯи потенциалҳои безарядшавии ионҳо дар электродҳо баробар аст.
8. **Ҷараёни мубодила** – ин миқдори барқи дар воҳиди вақт аз электрод ба маҳлул ва баръакс гузаштани ҷараёни барқ зимни мувозинати динамикӣ дар байни электрод ва электролит мебошад.

Саволҳои санҷишӣ

1. Потенсиали электродӣ чист?
2. Қ.М.Б. элементи галванӣ чӣ тавр пайдо мешавад?
3. Потенсиали электродӣ аз кадом омилҳо вобаста мебошад?
4. Қатори потенциалҳои стандартӣ.
5. Элементҳои галваники кимиёӣ ва ғализатӣ.
6. рН-и маҳлулҳоро чӣ тавр чен кардан мумкин аст?
7. Электролиз. Қонуни якум ва дуҷуми Фарадей.
8. Кутбиши электрокимиёӣ ва ғализатӣ.
9. Электродҳои навъи якум, дуҷум ва оксиду барқарорӣ.
10. Сохти қабати дучандаи барқӣ.
11. Фавкулшиддат чист?
12. Шиддати тақсимшавӣ чист?

Саволҳои тестӣ

1. Муодилаи Нернст барои ҳисоб кардани потенциалҳои электродҳои нисбат ба катион баргарданда чунин аст:

$$\text{а) } \varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \lg a_+; \text{ б) } \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \lg a_+; \text{ в) } \varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln a_+$$

$$\text{г) } \varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \lg a_+; \text{ д) } \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \lg a_+$$

2. Электроди Ag, AgCl/Cl⁻ ин аст:

- а) электроди нукрагин; б) электроди хлорин;
 в) электроди шишагин; г) электроди хлорнукрагин;
 д) чавоби дуруст нест.

3. Қ.М.Б-и элементи галваний (-) Zn/ZnSO₄//CuSO₄/Cu (+)
 C=0,1M C=0,1M

дар 25^oC баробар аст ба:

- а) 1,100 мВ; б) 1,135 мВ; в) 1,120 мВ; г) 0,995 мВ; д) 1,150 мВ.

4. Қ.М.Б элементи гализатии (-) Zn/ZnSO₄//ZnSO₄ (+)
 m₁=0,01 m₂=0,1

дар 25^oC баробар аст, ба:

- а) 0,0235 мВ; б) 0,0350 мВ; в) 0,0236 мВ; г) 0,0720 мВ;
 д) 0,0245 мВ.

5. Қ.М.Б-и занҷираи аз электродҳои хлорнукрагин ва ҳидрогенӣ ташкилёфта дар 22^oC 309,5 мВ аст. рН-и ин маҳлул баробар аст ба:

- а) 1,09; б) 2,05; в) 1,06; г) 2,25; д) 1,05.

6. Потенсиали электроди ҳидрогении ба оби муқаттар ғутонадашуда дар 25^oC баробар аст, ба

- а) -0,450 В; б) -0,442 В; в) -0,413 В; г) -0,434 В; д) -0,415 В.

7. Аз байни маҳлули сульфати мис дар давоми 30 дақиқа ҷараёни барқи қуввааш 1,56 амперро гузарониданд. Дар катод чунин миқдори мис ташкин шуд:

- а) 0,150г; б) 0,160г; в) 0,149г; г) 0,170г; д) 0,148г.

8. Зимни элетролизии маҳлули FeCl₃ бо ҷараёни қуввааш 5 ампер 0,2 г оҳан ҷудо шуд. Барои ин чунин вақт сарф мешавад:

- а) 9190 сон; б) 9200 сон; в) 9199 сон; г) 9202 сон;

д) ҷавоби дуруст нест.

9. Потенсиали электроди мисин дар маҳлули 1M CuCl₂ дар 25^oC баробар аст ба:

- а) 0,34В; б) +0,45В; в) -0,15В; г) -0,75В; д) 0,43В.

10. Потенсиали электроди руҳин дар маҳлули сульфати руҳ -0,822В мешавад, фаъолияти ионҳои руҳ дар маҳлул чӣ гуна аст?

а)0,02; б)0,01; в)0,03; г)0,05; д)0,04.

Адабиёт

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. - 495 с.
2. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии 3-е изд. -М.: Бином, 2010. - 407 с.
3. Исмоилова М.А., Камилов Х.Ч. Курси мунтахаби кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. - Душанбе: Ирфон, 2007. - 133 с.
4. Кочергин Г.А. и др. Краткий курс физической химии. - М.: Высшая школа, 1978.- 312 с.
5. Исмоилова М.А., Камилов Х.Ч. Маҷмӯи масъала ва машқҳо аз фанни кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. - Душанбе : Эр-граф , 2010. -141 с.

ЗАМИМА

Муҳимтарин собитаҳои физикино-кимиёӣ

Ҷадвали 1

Бузургии собитаҳо	Ифода намоӣ	Қимат	Воҳидҳо	
			СИ	СГС
1	2	3	4	5
Суръати рӯшноӣ дар ҳоло (вакуум)	c	2,99795	10^8 м/сон	10^{10} см/сон
Заряди элементарӣ	e	1,60210	10^{-19} К	10^{-20} см ^{1/2} · Г ^{1/2}
Адади Авогадро	N_A	6,02252	10^{23} мол ⁻¹	10^{23} мол ⁻¹
Масса оромии: электрон	m_e	9,1091	10^{-31} кг	10^{-28} Г
протон	m_p	1,67252	10^{-27} кг	10^{-24} Г
Адади Фарадей	F	9,64870	10^4 К/Г- эқв	10^3 см ^{1/2} · Г ^{1/2} / Г- эқв
Собитаи Планк	h	6,6256	10^{-34} Ҷ · сон	10^{-27} эрг · сон
Собитаи универ- салии газ	R	8,3143	10^0 Ҷ/мол · град	10^7 эрг/мол · град
Собитаи Болтсман	k	1,38054	10^{-23} Ҷ/град	10^{-16} эрг/град
Таъсирпазирии диэлектрикӣ дар ҳоло	ϵ_0	8,8542	10^{-12} Ф/м	1
Адади Пи	π	3,1416	-	-

Муҳимтарин воҳиди СИ ва таносуби онҳо бо воҳидҳои дигар системаҳои мавҷуда

Ҷадвали 2

Бузургӣ	Воҳиди СИ			Таносуб бо воҳидҳои дигар системаҳо
	ифода-намоӣ	андоза-ноқӣ	номгӯӣ	
1	2	3	4	5
Дарозӣ	l	м	метр	1 м=10дм=100см=10 ¹⁰ А°=1,09 ярд
Масса	m	кг	килограмм	1 кг=1000г=2,205 фунт
Вақт	t	с	сония	1 соат=60 дақиқа=3600 сония
Ҳаҷм	V	м ³	метри мукааб	1 литр(л)=10 ⁻³ м ³ =1,057 кварта
Неру	E	Ҷ	Ҷоул	1 калория (кал)=4,184Ҷ(Ҷ=Н·м)
Кувва	F	кг·м·сон ⁻²	Ньютон	1 Н = 1·10 ⁵ дина (дн)
Фишор	P	Па	Паскал кг·м ⁻¹ сон ⁻²	1Па = 1Н/м ² 1атм=1,013·10 ⁵ Па=760мм·сут·сим
Муқовимати электрикӣ (барқӣ)	R	ом	ом	-
Барқгузаронӣ	L	См	сименс	-

Потенциалҳои стандартии электродӣ дар маҳлулҳои обӣ дар 25°C

Ҷадвали 3

Электрод	Таомулҳо	ϕ^0 , В
Электродҳои нисбат ба катион баргарданда		
Li/Li ⁺	Li / Li ⁺ + e	-3,05
K/K ⁺	K / K ⁺ + e	-2,92
Mg/Mg ²⁺	Mg / Mg ²⁺ + 2e	-2,37
Zn/Zn ²⁺	Zn / Zn ²⁺ + 2e	-0,76
Cd/Cd ²⁺	Cd / Cd ²⁺ + 2e	-0,40
Ni/Ni ²⁺	Ni / Ni ²⁺ + 2e	-0,25
Pb/Pb ²⁺	Pb / Pb ²⁺ + 2e	-0,13
1/2H ₂ (Pt/H ⁺) (газ)	1/2H ₂ /H ⁺ + e	0,00
Cu/Cu ²⁺	Cu / Cu ²⁺ + 2e	0,34
Ag/Ag ⁺	Ag / Ag ⁺ + e	0,80
Электродҳои нисбат ба анион баргарданда		
Cl ₂ (газ)Pt/Cl ⁻	Cl ⁻ / 1/2Cl ₂ + e	1,36
O ₂ (газ)Pt/OH ⁻	4OH ⁻ / O ₂ + 4e	0,40
Электродҳои оксиду барқарорӣ		
Cr ²⁺ /Cr ³⁺	Cr ²⁺ / Cr ³⁺ + e	-0,41
Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	Sn ²⁺ / Sn ⁴⁺ + 2e	0,15
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe ²⁺ / Fe ³⁺ + e	0,77
Mn ²⁺ /MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺ / MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e	1,51
Ag, AgCl/Cl ⁻	AgCl + e / Ag + Cl ⁻	0,222
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e / 2Hg + 2Cl ⁻	0,244

Ҷадвали зарифҳо барои гузаштан аз системаи CGSE ба системаи СИ

Ҷадвали 4

Номи бузургӣ	Системаи CGSE	Системаи СИ	Зарифи гузариш
Ғализат (C)	г/мл	кг/м ³	10 ³
	г/100 мл	кг/м ³	10
	мол/л	кмол/м ³	1
	ммол/л	кмол/м ³	10 ⁻³
Ғализати қисмӣ (п)	Зарра/см ³	Зарра/м ³	10 ⁶
Ҳаҷм (V)	мл	м ³	10 ⁻⁶
	л	м ³	10 ⁻³
Масса (m)	г	кг	10 ⁻³
Масса молекулӣ (M)	г/мол	кг/кмол	1
Андозаи миёнаи зарраҳои коллоидӣ (r)	ммк	м	10 ⁻⁹
	мк	м	10 ⁻⁶
Зарифи диффузия (D)	см ² /сон	м ² /сон	10 ⁻⁴
Сатҳи хос (S _{хос})	см ² /см ³	м ² /м ³	10 ²
	см ² /г	м ² /кг	10 ⁻¹
Фишор (P)	мм.сут.сим	Н/м ²	133,3
	дина/см ²	Н/м ²	10 ⁻¹
Кувва (F)	дина=г·сон ² /см	Нютон=кг·сон ² /м	10 ⁻⁵
Часпакӣ (η)	пуаз= г/см·сон	кг/м·сон	10 ⁻¹
	пуаз= дина·сон/см ²	Н·сон/м ²	10 ⁻¹
Зичӣ (ρ)	г/см ³	кг/м ³	10 ⁻²
Суръати ҳаттӣ (U)	см/сон	м/сон	10 ⁻²
Суръати ҳаҷмӣ (v)	см ³ /сон	м ³ /сон	10 ⁻⁶
Кашиши сатҳӣ (σ)	эрг/см ²	Ҷ/м ²	10 ⁻³
	дина/см	Н/м	10 ⁻³
Адсорбсия (τ)	мол/см ²	кмол/м ²	10
	мг/г	кг/кг	10 ⁻³
Ҳаҷми молӣ (v)	см ³ /мол	м ³ /кмол	10 ⁻³
Доимии диэлектрикӣ (ε)	-	8,85·10 ⁻¹² фарад/м	-

Таносуби байни воҳидҳои гуногуни энергия

Ҷадвали 5

Воҳидҳо	Эрг/молекула	Ҷ/мол	кал/мол	ЭВ/молекула	л·атм/мол	см ⁻¹
эрг/молекула	1	$6,02 \cdot 10^{16}$	$1,4396 \cdot 10^{16}$	$6,2420 \cdot 10^{11}$	$5,9404 \cdot 10^{14}$	$5,03848 \cdot 10^{15}$
Ҷ/мол	$1,6602 \cdot 10^{-17}$	1	0,2390	$1,0363 \cdot 10^{-5}$	$9,8690 \cdot 10^{-3}$	$8,3590 \cdot 10^{-3}$
кал/мол	$6,9465 \cdot 10^{-17}$	4,1840	1	$4,3360 \cdot 10^{-5}$	$4,1292 \cdot 10^{-2}$	0,3497
эв/молекула	$1,6021 \cdot 10^{-12}$	96495	23063	1	$9,5160 \cdot 10^2$	8066
л·атм/мол	$1,6835 \cdot 10^{-15}$	101,325	24,2172	$1,0509 \cdot 10^{-3}$	1	8,4765
см ⁻¹	$1,9862 \cdot 10^{-16}$	11,931	2,8593	1,2398	0,1180	1

Қиматҳои собитан универсалии газӣ (R) дар воҳидҳои гуногун

Ҷадвали 6

Воҳидҳо	Ҷ/мол·дараҷа	эрг/мол· дараҷа	л·атм/ мол· дараҷа	кал/ мол· дараҷа	кг·см/мол· дараҷа
R...	8,3143	$8,3143 \cdot 10^7$	0,082057	1,98725	0,8478

Собитаҳои криоскопӣ ва эбулиоскопии баъзе ҳалқунандаҳо

Ҷадвали 7

Ҳалқунанда	Собитаҳо	
	криоскопӣ	эбулиоскопӣ
Об	1,86	0,52
Бензол	5,1	2,61
Хлороформ	4,9	3,8
Тезоби атсетат	3,9	3,1
Спирти этил	-	1,04

Зариби фаъолияти электролитҳои кавӣ дар 25°C

Ҷадвали 8

С, ммол/1000 электролит	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
CdCl ₂	0,304	0,228	0,164	0,100	0,067	0,040
CuCl ₂	0,577	0,510	0,457	0,413	0,420	0,468
FeCl ₂	0,620	0,520	0,475	0,452	0,508	0,797
ZnCl ₂	0,578	0,518	0,465	0,396	0,340	0,290
AgNO ₃	0,793	0,734	0,657	0,536	0,430	0,316
Cu(NO ₃) ₂	...	0,512	0,461	0,427	0,456	0,610
Zn(NO ₃) ₂	...	0,530	0,487	0,471	0,533	0,814
CuSO ₄	0,270	0,154	0,104	0,062	0,042	-
ZnSO ₄	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043	0,035
HCl	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009

Алифбон юнонӣ

Хуруфоти чопӣ	Хуруфоти дастнавис	Номи харфҳо	Хуруфоти чопӣ	Хуруфоти дастнавис	Номи харфҳо
Α α	Α α	άλφα	Ν ν	Ν ν	ни (ню)
Β β	Β β	βέτα	Ξ ξ	Ξ ξ	кси
Γ γ	Γ γ	γάμμα	Ο ο	Ο ο	óмикрон
Δ δ	Δ δ	δέλτα	Π π	Π π	пи
Ε ε	Ε ε	έψιλον	Ρ ρ	Ρ ρ	ро
Ζ ζ	Ζ ζ	ζέτα	Σ σς	Σ σς	сигма
Η η	Η η	эта	Τ τ	Τ τ	тау
Θ υ	Θ υ	тэта	Υ υ	Υ υ	ипсилон
Ι ι	Ι ι	иόта	Φ φ	Φ φ	фи
Κ æ	Κ æ	κάππα	Χ χ	Χ χ	хи
Λ λ	Λ λ	λάμδα	Ψ ψ	Ψ ψ	пси
Μ μ	Μ μ	ми (мю)	Ω ω	Ω ω	омéга

**БАРНОМАИ НАМУНАВӢ АЗ ФАННИ КИМИӢ
ФИЗИКӢ ВА КОЛЛОИДӢ
(СИЛЛАБУС)**

**ДОНИШГОҲИ ТЕХНОЛОГИИ ТОҶИКИСТОН
ФАКУЛТЕТИ МУҲАНДИСӢ-ТЕХНОЛОГӢ
КАФЕДРАИ КИМИӢ**



СИЛЛАБУС

аз фанни «КимиӢ физикӢ ва коллоидӢ»
барои донишчӯени равияи 1-910101-«Технологияи
маҳсулот ва ташкили хуроки омма»

ҲамагӢ	2 кредит		
Курс	2		
Лексия	1 кредит	Семестр	3
Машғулиятҳои		Имтиҳон	3
Озмоишӣ	1 кредит		
КМД	9 кредит	ҲамагӢ дарсҳои аудиторӣ	30 кредит- соат

ДУШАНБЕ – 2011 С.

Силлабус дар асоси стандарти таълимии маълумоти касбии Ҷумҳурии Тоҷикистон, ки аз тарафи Вазорати маорифи ҚТ аз 11 июня 2004 с. тасдиқ шудааст, барои донишчӯёни ДТТ таҳия гардидааст (барои донишчӯёни ихтисоси 1-910101).

Барномаи корӣ дар ҷаласаи кафедраи Кимиё муҳокима ва тасдиқ шуд.

Мудири кафедра _____ Суратмачлиси № _____ н.и.к., дотсент Икромӣ М.Б.

Аз тарафи Кумитаи барномаҳои таълимии Факултети Муҳандисӣ-технологӣ қабул гардид.

Суратмачлиси № _____ аз «_____» _____ соли 2011
Раиси кумита _____ н.и.т., дотсент Курбонов Ф.Б.

Силлабус дар ҷаласаи Шӯрои илмӣ-методии Донишгоҳи технологияи Тоҷикистон муҳокима гардидааст.

Суратмачлиси № _____ аз «_____» _____ соли 2011

Раиси Шӯрои илмӣ - методии ДТТ н.и.и. дотс. Тошматов М.Н.

Тартибдиҳандагон: н.и.к., дотсент Исмоилова М.А. _____
н.и.к., дотсент Камилов Х.Ҷ. _____

Офис: Кафедраи Кимиё

Тел 2345672

факс _____

СИЛЛАБУС

A	<i>Номи фан</i>				Рақами курс
	<i>Кимиёи физикӣ ва коллоидӣ</i>				2
Забони таълим	Шакли назорати ниҳой	Ному насаби омӯзгорон			Миқдори кредитҳо
		<i>Исмоилова М.А. Дарси лексионӣ</i>			
<i>Тоҷикӣ</i>	Имтиҳон	<i>Исмоилова М.А. Камилов Х.Ч Дарси озмоишӣ</i>			Семестри 3 – 2 қр
Намуди фан	Сол ва нимсолаи таҳсил	Рӯзҳо, вақт ва ҷои гузаронидани дарсҳо			
		Рӯз, ҳафта	Вақт	Ҷой	Намуди дарс
Ҳатмӣ	<i>Сол –2, нимсолаи 3</i>				
		<i>Мувофиқи қадвали машғулиятҳо</i>			

B	Мақсад ва вазифаи курс
<p>Мақсади асосии фан ба донишҷӯён омӯзонидани асосҳои назариявӣ ва таҷрибавии усулҳои татқиқот, барои ҳисобкунии равандҳои физикию кимиёӣ дар истеҳсолот ва аз нав коркарди маводи хурока</p>	

B	<p>Вазифаи курс: Омӯзонидани асосҳои кимиёи физикӣ ва коллоидӣ, татбиқи он дар истеҳсолоти маводи хурока. Татбиқи амалии дониши кимиёи коллоидӣ дар технологияи истеҳсоли маводи хурока.</p>
----------	---

Самтҳои фан: *Курси кимиёи физикӣ ва коллоидӣ ба донишҷӯёни ихтисоси равияи 1-910101 – Технологияи маҳсулот ва ташиқи хуроки омма пешниҳод мешавад.*

Шарҳи мухтасари курс: *Асосҳои термодинамика ва термокимиё. Назарияи маҳлӯлҳо: мувозинатҳои ҷазавӣ ва аҳамияти онҳо дар истеҳсолоти маводи хурока. Протсессҳои (равандҳои) электрокимиёӣ: кинетикаи кимиёӣ: катализ ва аҳамияти катализ дар истеҳсолоти маводи хурока.*

Ҳодисаҳои сатҳӣ: *равандҳои адсорбсия ва абсорбсия. Системаҳои дисперсӣ. Эмулсияҳо, суспензияҳо, хоқаҳо, гелҳо ва аэрозолҳо. Барои фанни мазкур 2 кредит ҷудо шудааст.*

Фанҳои пешакӣ (рӯйхати фанҳои дигар, ки барои омӯхтани фанни мазкур лозиманд):

Барои омӯзиши фанни «Кимиёи физикӣ ва коллоидӣ» чунин фанҳоро аз худ намудан зарур аст: кимиёи ғайриузвӣ, кимиёи узвӣ, кимиёи таҳлилӣ, физика ва математика (риёзиёт).

Г	Маводи таълимӣ-методӣ аз фан
1	Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия - М: Высшая школа, 1990.- 487с .
2	Кульман А.Г. Физическая и коллоидная химия. - М: Пищепромиздат, 1965.- 340с.
3	Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Курси мунтахаби кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: «Ирфон», 2007. -133с.
4	Камиллов Х.Ч., Исмоилова М.А. Икромӣ М.Б. Методические указания к самостоятельному изучению курса физической и коллоидной химии. – Душанбе: ТУТ, 2008. - 36с.
5	Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Корҳои амалӣ аз кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе, Эр-граф 2008.- 80с.
6	Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Супоришҳои тестӣ аз фанни «Кимиёи физикӣ ва коллоидӣ». – Душанбе: 2009.- 20с.
7	Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Маҷмӯи масъала ва машқҳо аз фанни «Кимиёи физикӣ ва коллоидӣ». – Душанбе: 2010.- 141с.
8	Исмоилова М.А., Камиллов Х.Ч. Конспекти лексияҳо аз фанни «Кимиёи физикӣ ва коллоидӣ». Китобхонаи электронӣ. Донишгоҳи технологии Тоҷикистон – Душанбе: 2011.

Ҳафта	Соат	Д	Машғулиятҳои лексиявӣ, амалӣ ва озмоишӣ, мундариҷа, микдори соатҳо	Адабиёт
			Ҳафтаҳои таҳсили марҳилаи 1	
1	2		Лексияи 1 Муқаддимаи кимиёи физикӣ ва коллоидӣ. Қонунҳои асосии термодинамика ва термохимия. Мувозинати кимиёӣ.	1,2,3,6,8
2	1		Лексияи 2 Маҳлулҳои ғайри электролитҳо. Тарзҳои ифодаи ғализати маҳлулҳо, маҳлулҳои идеалӣ. Қонунҳои Раул ва Коновалов. Криоскопия ва эбулиоскопия.	1,2,3,6,8
	1		Лексияи 3 Мувозинат дар системаҳои дукомпонента. Буғронии моеъҳо. Қонуни тақсимшавӣ ва экстраксия.	1,2,3,6,8
3	2		Лексияи 4 Кинетикаи таомулҳои кимиёӣ. Катализ Аҳамияти катализ дар истеҳсолоти маводи хурока.	1,2,3,6,8
	1		Лексияи 5 Маҳлули электролитҳо. Муайян намудани собитҳои тафқиқи электролитҳо.	1,2,3,6,8
4	1		Лексияи 6 Ҳосили зарби ионҳои об. рН-и маҳлулҳо. Маҳлулҳои буферӣ. Ғунҷоиши буферӣ.	1,2,3,6,8
	2		Лексияи 7 Элементҳои галванӣ. ҚМБ-и элементҳои галванӣ. Таснифи электродҳо ва элементҳои галванӣ.	1,2,3,6,8
6	2		Лексияи 8 Ҳодисаҳои сатҳӣ ва адсорбсия. Адсорбсия дар адсорбентҳои сахт. Адсорбсияи ионивазкунанда.	1,2,3,6,8
7	Ж		Назорати марҳилавии якум	

	<p>Саволҳо:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Асосҳо термодинамикаи кимиёӣ. 2. Қонуни якум ва дуҷуми термодинамика. 3. Маҳдули ғайриэлектродитҳо. Қонунҳои Раул, Коновалов. 4. Ғализати маҳдудҳо. 5. Маҳдули электродитҳо. Фаъолият ва зарби фаъолият. 6. Барқгузаронии маҳдули электродитҳо. 7. Ҳосили зарби ионҳои об. рН –и маҳдудҳои буферӣ. 8. ҚМБ–и элементҳои галванӣ. Потенциалҳои электродӣ. 9. Кинетикаи кимиёӣ. Қонуни асари массаҳо. 10. Муодилаҳои собитҳои таомулҳои тартиби якум ва дуҷум. 11. Катализ. Назарияҳои катализи ҳомогенӣ ва ҳетерогенӣ. 12. Нақши катализ дар технологияи маводи хӯрока. <p>Тестҳо: 1-44 ҚМ: 1-8</p>			
	<p>Маҳаки холгузорӣ</p>	Меъёрӣ холҳо	ХОЛҲО	РОКЕҲ
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Иштирок дар машқулиятҳо 2. Мавҷудияти консепти лексияҳо ва дафтари озмоишӣ, амалӣ 3. Ҳимояи корҳои озмоишӣ, амалӣ 4. Иҷроиши корҳои мустақилона 5. Санҷиши дониш 6. Ҷамъ. 	0-25 0-25 0-30 0-20 0-38 0-138		
	<p>Ҳафтаҳои таҳсили марҳилаи 2</p> <p>Лексияи 9</p>			
8	<p>1 Системаҳои дисперсӣ. Дарёфт ва тозакунии маҳдудҳои коллоидӣ. Ҳосиятҳои электрикӣ ва оптикӣ маҳдудҳои коллоидӣ. Ҳодисаи коагулятсияи маҳдудҳои коллоидӣ.</p>	1,2,3,6,,8		

	1	Лексияи 10 Моддаҳои сатҳан ғаёол, истифодаи МСФ дар саноати хурукворӣ. Пайвастиҳои баландмолекулаӣ. Нимколлоидҳо, гелҳо ва яхниҳо.	1,2,3,6, 8
9	2	Кори озмоишии 1 Муайян намудани тавсифоти термодинамикии таомулҳои кимиёӣ .	5.7.8
		Кори озмоишии 2 Омӯзиши тақсимшавии тезоби атсетат дар ду ҳалқунанда. Интихобан як кор иҷро карда мешавад.	5.7.8
10	2	Кори озмоишии 3 Муайян намудани суръати таомули иодонидани атсетон.	5.7.8
		Кори озмоишии 4 Муайян намудани суръати вайроншавии пероксиди ҳидроген. Интихобан як кор иҷро карда мешавад.	5.7.8
11	2	Кори озмоишии 5 Тайёр намудани маҳлулҳои буферӣ, муайян намудани рН ва ғунҷоиши буферии онҳо.	5.7.8
		Кори озмоишии 6 Муайян намудани ҚМБ-и элементҳои мису рӯхин.	5.7.8
		Кори озмоишии 7 Муайян намудани ғализати тезоб дар мева ва сабзавотҳо бо усули титронии потенсиометрӣ. Интихобан як кор иҷро карда мешавад.	5.7.8
12	2	Кори озмоишии 8 Омӯзиши адсорбсияи тезоби атсетат аз маҳлулҳо дар сатҳи ангишти ғаёол.	5.7.8
		Кори озмоишии 9 Таҳлили седиментатсионии системаҳои дисперснокиашон дағал. Интихобан як кор иҷро карда мешавад.	5.7.8

13	1	Кори озмоишии 10 Дарёфти маҳлулҳои коллоидии гидроксиди Fe (III) ва AgCl.	5.7.8	
		Назорати марҳалавии дуҷум		
		Саволҳо: 1. Ҳодисаҳои сатҳӣ ва сорбсия. Адсорбсия ва абсорбсия.		
		2. Вобастагии адсорбсия аз ғализати маҳлул. 3. Адсорбсияи электролитҳо. Адсорбсияи ионивазкунанда. 4. Маҳлулҳои коллоидӣ. Усулҳои ҳосил намудани маҳлулҳои коллоидӣ. 5. Хосиятҳои барқӣ, молекула-кинетикӣ ва оптикӣи маҳлулҳои коллоидӣ. 6. Сохти митселлаи коллоидӣ. 7. Коагулятсияи маҳлулҳои коллоидӣ. 8. Мафҳуми остонаи коагулятсия. 9. Моддаҳои сатҳан фаъол. 10. Эмулсия ва суспензия. 11. Гелҳо. 12. Ҳодисаи синерезис. Тестҳо: 45-60 КМ: 9-15		
14	1	Маҳаки холгузорӣ	Меъёрӣ холҳо	Холҳои воқеӣ
		1. Иштирок дар машғулиятҳо 2. Мавҷудияти конспекти лексияҳо ва дафтари озмоишӣ, амалӣ 3. Химояи корҳои озмоишӣ, амалӣ 4. Иҷроиши корҳои мустақилона 5. Санҷиши дониш 6. Ҷамъ.	0-25 0-25 0-30 0-20 0-38 0-138	
15	2	Кори озмоишии 11 Коагулятсияи маҳлулҳои коллоидии: а) гидроксиди охани се Fe(OH) ₃ б) ферросианиди калий бо электролитҳо. Интихобан як кор иҷро карда мешавад.	5.7.8	

16	2	Кори озмоиши 12 Омӯзиши суръати варамкунии ғалладонаҳои гуногун (нахуд, лубиё, наск).		
17		Назорати марҳалавии сеюм	Меъёри холҳо	Холҳои воқеъӣ
		1. Иштирок дар машғулиятҳо.	0-9	
		2. Мавҷудияти консепти лексияҳо ва дафтари корҳои озмоишӣ, амалӣ.	0-9	
		3. Ҳимояи корҳои озмоишӣ, амалӣ.	0-9	
		4. Иҷроиши корҳои мустақилона.	0-10	
		5. Санҷиши дониш.	0-12	
		6. Ҷамъ.	0-49	
	Е	Натиҷаҳои назорати марҳилавӣ	Меъёри холҳо	Холҳои воқеъӣ
		1. Назорати васатии яқум	0-138	
		2. Назорати васатии дуюм	0-138	
		3. Назорати васатии сеюм	0-49	
		4. Назорати ниҳой	0-251	
		5. Холҳои маъмури	0-25	
		6. Ҷамъ	0-600	
		7. Баҳо		

Мавзӯи 1. Муқаддима. Система ва муҳити берун. Ҳолати агрегатии моддаҳо. Газҳои идеалӣ ва реалӣ (воқеӣ). Моеъҳо. Моддаҳои ҷомид.

Мавзӯи 2. Термодинамикаи кимиёӣ. Энергияи дохилӣ ва қор. Параметрҳои термодинамикаи ҳолати система. Функсияҳои ҳолат. Қонуни 1-уми термодинамика. Гармои таомул (эффекти гармӣ). Энталпия. Энтропия. Тасвияи риёзии қонуни 2-ми термодинамика. Потенциалҳои термодинамикӣ ва самти таомулҳои кимиёӣ.

Мавзӯи 3. Мувозинатҳои кимиёӣ ва фазавӣ

Мувозинатҳои кимиёӣ. Қонуни амали моддаҳо. Қимати миқдории майлқунии мувозинат бо тағйирёбии ҳарорат ва фишор. Қоидаи фазаҳои Гиббс.

Мавзӯи 4. Маҳлули ғайриэлектродитҳо. Таркиби маҳлулҳо. Бузургҳои парсиалӣ. Қонуни Раул. Қонунҳои Коновалов Ҳарорати ҷомешавии маҳлулҳои рақик. Ҳарорати ҷӯшиши маҳлулҳои рақик. Фишори осмосӣ.

Мавзӯи 5. Кинетикаи таомулҳои кимиёӣ

Кинетика ва механизми таомулҳои кимиёӣ. Таъсири ҳарорат ба суръати таомулҳои кимиёӣ. Муодилаи Аррениус. Энергияи фаъолноқшавии таомул. Назарияҳои кинетикаи кимиёӣ.

Мавзӯи 6. Катализ

Равандҳои каталитикӣ ва катализаторҳо. Катализи ҳомогенӣ ва ҳетерогенӣ. Назарияҳои катализ. Катализи ферментативӣ ва аҳамияти он дар саноати маводи хӯроқа (дар саноати нонпазӣ ва шаробсозӣ).

Мавзӯи 7. Маҳлули электродитҳо.

Электродитҳои қавӣ ва заиф. Электродитҳои заиф. Дараҷаи тафқик. Собитаи тафқик. Фаъолноқӣ, ҳосили зарби ионҳои об. Мафҳуми рН. Маҳлулҳои буферӣ. Баргузарони маҳлули электродитҳо.

Мавзӯи 8. Равандҳои электрокимиёӣ

Потенциалҳои электродӣ. Элементҳои галванӣ ва КМБ – и элементҳои галванӣ. Ҷен намудани КМБ – и элементҳои галванӣ. Таснифи электродҳо. Электродҳои навъи 1-ум ва 2-ум. Электродҳои оксиду барқарорӣ. Электролиз. Манбаи кимиёии ҷараёни барқӣ. Кинетикаи равандҳои электродӣ.

Мавзӯи 9. Ҳодисаҳои сатҳӣ

Тарангии (кашиш) сатҳӣ. Адгезия ва когезия. Таршавии сатҳи моддаҳои сахт. Адсорбсия. Адсорбсия дар сарҳади ҳисми сахт ва газ. Назарияҳои адсорбсия. Муодилаи Фрейндлих. Аҳамияти адсорбсия дар саноати маводи ҳӯроқа.

Мавзӯи 10. Системаҳои дисперсӣ – коллоидӣ. Усулҳои ҳосил намудани коллоидҳои лиофобӣ.

Тавсифоти умумии системаҳои дисперсӣ. Усулҳои физикӣ ва кимиёии ҳосил намудани маҳлулҳои коллоидӣ

Мавзӯи 11. Ҳосиятҳои молекулаӣ – кинетикӣ, оптикӣ ва электрикӣ системаҳои дисперсӣ. Седиментатсия. Тоza намудани маҳлулҳои коллоидӣ. Сохти митселла. Қабати дучандаи электрикӣ ва ҳодисаи электрокинетикӣ.

Мавзӯи 12. Устуворӣ ва коагулятсияи коллоидҳои лиофобӣ
Устувории кинетикӣ ва агрегативии маҳлулҳои коллоидӣ. Коагулятсияи маҳлулҳои коллоидӣ. Дзетта – потенциал. Назарияи коагулятсия бо электролитҳо. Кухнашавии золҳо. Пептизатсия.

Мавзӯи 13. Системаҳои микрохетерогенӣ
Суспензияҳо. Эмулсияҳо. Кафкҳо. Аэрозолҳо. Хоқаҳо, ва ҳосиятҳои физикию кимиёии онҳо.

Мавзӯи 14. Маҳлулҳои моддаҳои баландмолекулаӣ МБМ
Тавсифоти умумии маҳлулҳои МБМ. Ҳосиятҳои электрикӣ, молекулаӣ – кинетикӣ ва оптикӣ МБМ.

Мавзӯи 15. Гелҳо. Яҳнҳо. Нимколлоидҳо. Ҳосиятҳои физикию – кимиёии онҳо.

Саволнома

1. Мафҳум ва истилоҳоти асосии термодинамикаи кимиёӣ.
2. Қонуни якуми термодинамика. Энталпия.
3. Қонуни Гесс.
4. Қонуни дуҷуми термодинамика, энтропия.
5. Маҳлулҳо. Қонунҳои Раул ва Коновалов.
6. Ҳосиятҳои умумии маҳлулҳо. Гализати маҳлулҳо.
7. Ҳосияти маҳлули электролитҳо.
8. Қонуни рақиқкунии Оствалд.
9. Электролитҳои заиф ва қавӣ. Маҳлулҳои буферӣ.
10. Электрогузаронии маҳлули электролитҳо.
11. Маҳлулҳои буферӣ.
12. Мафҳуми рН- маҳлулҳо.
13. Потенциали электродӣ, муодилаи Нернст.

14. Элементҳои галвании кимиёӣ ва ғализатӣ.
15. Таснифи электродҳо.
16. Суръати таомулҳои кимиёӣ.
17. Қонуни амали массаҳо.
18. Молекулнокӣ ва тартиби таомулҳо.
19. Таомулҳои тартиби яқум ва дуҷум.
20. Вобастагии суръати таомул аз ҳарорат.
21. Катализи ҳомогенӣ ва ҳетерогенӣ.
22. Ҳодисаҳои сатҳӣ ва адсорбсия.
23. Адсорбсия дар сарҳади газ-моеъ, муодилаи Гиббс.
24. Адсорбсия дар сатҳи ҷисми ҷомид. Муодилаҳои Фрейндлих ва Лэнгмюр.
25. Адсорбсияи электролитҳо.
26. Системаҳои коллоидӣ.
27. Хосиятҳои молекулаӣ- кинетикии системаҳои коллоидӣ.
28. Хосиятҳои оптикии маҳлулҳои коллоидӣ.
29. Хосиятҳои электрокинетикии маҳлулҳои коллоидӣ.
30. Сохти митселла.
31. Усулҳои ҳосил кардани маҳлулҳои коллоидӣ.
32. Усулҳои тоза намудани маҳлулҳои коллоидӣ.
33. Коагулятсияи маҳлулҳои коллоидӣ бо электролитҳо.
34. Эмулсияҳо.
35. Суспензияҳо. Кафкҳо. Аэрозолҳо.
36. Гелҳо.

Мавзӯҳои кори мустақилонаи донишҷӯён

1. Муқаддимаи кимиёи физикӣ ва коллоидӣ.
2. Термодинамикаи кимиёӣ.
3. Мувозинатҳои кимиёӣ ва фазаӣ.
4. Маҳлули ғайриэлектролитҳо.
5. Кинетикаи таомулҳои кимиёӣ.
6. Катализ.
7. Маҳлули электролитҳо.
8. Равандҳои электрокимиёӣ.
9. Ҳодисаҳои сатҳӣ.
10. Системаҳои дисперсӣ – коллоидӣ.
11. Хосиятҳои молекулаӣ – кинетикӣ, оптикӣ ва барқии системаҳои дисперсӣ.
12. Устуворӣ ва коагулятсияи коллоидҳои лиофобӣ.

13. Системаҳои микрохетерогенӣ.
14. Маҳлулҳои моддаҳои баландмолекулярӣ МБМ.
15. Гелҳо. Яхҳои. Нимколлоидҳо.

Корҳои амалӣ

Мавзӯи 1. Термохимия

1. Муайян намудани собитҳои калориметр.
2. Таъини гармии нейтрализатсия.
3. Дарёфти зарби ҳароратии элементҳои галванӣ ва ҳисоби бузургҳои термодинамикӣ.

Мавзӯи 2. Мувозинати хетерогенӣ

1. Омӯзиши ҳалшавии фенол дар об.

Мавзӯи 3. Қонуни тақсимшавӣ

1. Омӯзиши тақсимшавии тезоби сирко дар об ва бензол

Мавзӯи 4. Маҳлули ғайриэлектродитҳо

1. Муайян намудани ғализати сахароза бо усули рефрактометрия.

Мавзӯи 5. Кинетикаи кимиёӣ ва катализ

1. Омӯзиши суръати таомули иодонидани атсетон.
2. Омӯзиши суръати таъзияи пероксиди ҳидроген бо тариқи газометрӣ.

Мавзӯи 6. Маҳлули электродитҳо

1. Муайян намудани рН-и маҳлулҳои буферӣ бо усули коло-риметрӣ ва потенциометрӣ.
2. Муайян намудани ғунҷоиши буферӣ.

Мавзӯи 7. Қувваи муҳарриқи барқ

1. Ченкунии КМБ-и элементҳои галванӣ мису рӯҳин.
2. Муайян намудани потенциали электродии электродҳо вобаста ба ғализати маҳлул.
3. Титронии потенциометрӣ.
4. Бо усули потенциометрӣ муайян кардани ғализати тезоб дар мева ва сабзавот.

Мавзӯи 8. Ҳодисаҳои сатҳӣ ва адсорбсия

1. Муайян намудани адсорбсияи тезоби сирко аз маҳлули обӣ дар сатҳҳои ангишти ғабол.

Мавзӯи 9. Ташкилшавӣ ва коагулятсия маҳлулҳои коллоидӣ

1. Дарёфти маҳлули коллоидии канифол ва сулфур бо тариқи конденсатсия.
2. Дарёфти золи ҳидроксиди оҳани (III) бо таомули ҳидролиз.

Мавзӯи 10. Коагулятсияи маҳлулҳои коллоидӣ

1. Муайян намудани остонаи коагулятсияи золи хидроксиди оҳан.

Мавзӯи 11. Системаҳои микроҳетерогенӣ

1. Муайян намудани андозаи зарраҳои фазаи дисперсии суспензия.
2. Муайян намудани таъсири химояи коллоидӣ ба устувории кинетикии суспензия.
3. Дарёфти эмулсияҳо.

Мавзӯи 12. Гелҳо ва яхниҳо

1. Варамкунии желатин дар маҳлули электролитҳо.
2. Омӯзиши раванди варамкунии лубиё, нахӯд ва дигарҳо дар шароити гуногуни таҷриба ва ҳисоби дараҷаи варамкунии.

Ж	Омили таълим
	<p>Силлабусҳо аз ҳар як фанн бояд 5 нусха чоп карда шавад, як нусхаи он ба донишҷӯён барои нусхагирӣ дода мешавад. Нусхаи электронӣ силлабус ба китобхонаи донишгоҳ пешкаш карда мешавад.</p> <p>Машғулиятҳои лексионӣ ба таври анъанавӣ ва қисман ба таври мувоҳида мегузаранд. Чуқуртар назарияи фанро донишҷӯ бояд мустақилона аз худ намояд. Бо ин мақсад ба ихтиёри Шумо конспекти лексияҳо ва рӯйхати адабиёт барои худомӯзӣ пешниҳод мегардад.</p>
	<p>Дар машғулиятҳои амалӣ омӯзгор бо донишҷӯён доир ба мавзӯ мисолҳо кор мекунад. Сипас дар ҳамин мавзӯ донишҷӯ бо истифода аз [4] супоришҳоро иҷро менамояд. Дар аснои назоратҳои марҳилаи ниҳой омӯзгор иҷрои супоришҳоро таҳлил намуда, кори донишҷӯро бо ҳолҳо баҳогузорӣ мекунад.</p> <p>Ҳангоми машғулияти озмоишӣ донишҷӯ бо истифода аз дастуралмал дар зери назорати омӯзгор кори озмоиширо мустақилона иҷро менамояд. Сипас аз рӯи натиҷаи он ҳисобот тайёр мекунад ва онро дар назди омӯзгор ҳимоя менамояд.</p>

Муҳокима ва эълони натиҷаҳои фосилавӣ бояд дар муддати 3-рӯз гузаронида шавад. Ҳар як омӯзгор уҳдадор аст, ки то саршавии назорати фосилавӣ варақаҳои баҳогузорино аз маркази бақайдгирӣ гирад.

Гузаронидани назорати фосилавӣ хатман аз рӯи чадвал гузаронида шуда, рӯзи дигар ба маркази бақайдгирӣ баргардонида шавад. Барои муҳокима ва эълонҳои натиҷаҳои фосилавӣ ва имзогузорӣ дар варақаҳои баҳогузорино 3-рӯз вақт ҷудо карда мешавад.

Дар ҳолати рози набудани яке аз тарафҳо ба комиссияи апеллятсионӣ бо ариза ба таври хатгӣ пешниҳод карда шавад.

Донишҷӯӣ вазифадор аст, ки кори семестриро дар назди муаллим ҳимоя кунад. Раванди ҳимоя аз он иборат аст, ки донишҷӯӣ мустақилона рафти ҳалли ҳар як супоришро дар ҳузури муаллим фаҳмонад. Дар ҳолате, ки супориш навишташударо донишҷӯӣ ҳимоя карда натавонад, ҳолҳои барои кори семестрӣ пешбинишуда ба 20 ҳол кам карда мешаванд. Донишҷӯӣ инчунин барои иштирок дар дарсҳо ва босаводона тартиб додани конспектҳои лексияҳо ҳол гирифта метавонад. Санчиҳои марҳалавӣ (имтиҳонҳои хурди марҳалавӣ) дар шакли хатгӣ иҷро карда мешаванд. Муаллим ҳуқуқ дорад, ки донишҷӯиро ба сӯҳбат даъват намуда, ҳолҳои ниҳони санчиҳои марҳалавиро ба ӯ гузорад. Ҳамаи супоришҳо аз ин курс бояд дар мӯҳлатҳои муқарраршудаи чадвали семестрӣ

анҷом дода шаванд. Корҳое, ки дертар аз ин мӯҳлатҳо супорида мешаванд, ҳолҳои нисбатан камтарро ноил мешаванд, ки ба натиҷаҳои ҷамъбастии курс таъсир мекунад. Дарсшиканиҳо бе сабабҳои узрнок – талоши шуморо барои таълим гирифтани инъикос намуда, ҳангоми баҳогузорӣ ба инобат гирифта мешаванд.

Ҳангоми дар синфхона қарор доштан донишҷӯӣ бояд телефони дастии худро хомуш намояд. Риоя накардани ин қоида маънои талаботи ахлоқиро риоя накарданро дорад.

Низоми баллгузорӣ ва ҳарфгузори баҳои донишҷӯӣ

Давра	Маҳаки баҳогузорӣ	Бо ифодаи фоизӣ (аз 600 ҳол)	Ҳолҳои имконпазир на бештар
I	<p>Иштироки фаълоне дар машғулиятҳо (мунтазам навиштани конспект, ҳалли мисолҳои таъҷилӣ, зуҳури худташабусӣ)</p> <p>Ҳангоми дарсшиканӣ</p> <ul style="list-style-type: none"> • 0 соат (1 соат = 50 дақиқа) • то 3 соат • аз 4 то 6 соат • аз 7 ва бештар соат – донишҷӯӣ ба комиссияи экспертии мустақил барои қабул намудани қарор раво-на карда мешавад. 	8,3	0 – 50
	<p>Пешакӣ супоридани корҳои семестрӣ ҳангоми пеш гузаштан аз вақти супоридани корҳои контролӣ то 3 рӯз ва риояи яке аз шартҳои зерин:</p>	8,3	0 – 50
	<p>а) иҷрои вазифаҳо бо истифодаи компютер ва ё иҷрои вазифаҳо бо забони хориҷӣ,</p> <p>б) тайёр намудани презентатсия дар мавзӯи корҳои семестрии донишҷӯ. Дар вақти муайяншуда супоридани корҳои семестрӣ - иҷрои вазифаҳо бо истифодаи компютер ва ё иҷрои вазифаҳо бо забони хориҷӣ ва ё тайёр намудани презентатсия дар мавзӯи корҳои семестрии донишҷӯӣ.</p> <p>Қафомонӣ аз ҷадвали супоридани корҳои семестрии донишҷӯӣ.</p> <ul style="list-style-type: none"> • на бештар аз як руз – натиҷаҳои ба даст овардаи донишҷӯӣ 10 ҳол кам карда мешавад 		50
			На беш аз 40 Ҳоли умумӣ тарҳи 10

	<ul style="list-style-type: none"> • то 3 рӯз – натиҷаҳои ба даст овардаи донишҷӯӣ 20 ҳол кам карда мешавад. • бештар аз 3 рӯз – донишҷӯӣ ба комиссияи экспертии мустақил барои қабул намудани қарор равона карда мешавад 		Холи умумӣ тарҳи 20 Комиссияи экспертии мустақил
	Назорати фосилавӣ	6,3	0 – 38
	Холҳои умумии давраи якум	23	0 – 138
	Иштироки фаълоне дар машғулиятҳо (мунтазам навиштани конспект, ҳалли мисолҳои таъҷилӣ зуҳури худташабусӣ) Ҳангоми дарсшиканӣ 0 соат (1 соат = 50 дақиқа) <ul style="list-style-type: none"> • то 3 соат • аз 4 то 6 соат • аз 7 ва бештар соат - донишҷӯӣ ба комиссияи экспертии мустақил барои қабул намудани қарор равона карда мешавад 	8,3	0 – 50
II	Пешакӣ супоридани корҳои семестрӣ ҳангоми пешгузаштан аз вақти супоридани корҳои контролӣ то 3 рӯз ва риояи яке аз шартҳои зерин: а) иҷрои вазифаҳо бо истифодаи компютер ва ё иҷрои вазифаҳо бо забони хоричӣ б) тайёр намудани презентатсия дар мавзӯи корҳои семестрии донишҷӯӣ. Дар вақти муайяншуда супоридани корҳои семестрӣ	8,3	0 – 50 50 50
	- иҷрои вазифаҳо бо истифодаи компютер ва ё иҷрои вазифаҳо бо забони хоричӣ ва ё тайёр намудани презентатсия дар мавзӯи корҳои семестрии донишҷӯӣ		
	Қафомонӣ аз ҷадвали супоридани		на беш аз

	<p>корҳои семестрии донишҷӯӣ</p> <ul style="list-style-type: none"> • на бештар аз як рӯз - натиҷаҳои ба даст овардаи донишҷӯӣ 10 ҳол кам карда мешавад • то 3 рӯз - натиҷаҳои ба даст овардаи донишҷӯӣ 20 ҳол кам карда мешавад • беш аз 3 рӯз - донишҷӯӣ ба комиссияи экспертии мустақил барои қабул намудани қарор раво на карда мешавад 		40	Комиссияи экспертии мустақил
	Назорати фосилавӣ	6,3	0 – 38	
	Ҳолҳои умумии давраи дуҷум	23	0 – 138	
	Иштироки фаъолона дар машғулиятҳо (мунтазам навиштани конспект, ҳалли мисолҳои таъҷилии зуҳури худташабусӣ) Ҳангоми дарсшиканӣ 0 соат (1 соат = 50 дақиқа)	8,3	0 – 25	25 на бештар аз 20 на бештар аз 10
	<ul style="list-style-type: none"> • то 3 соат • аз 4 то 6 соат • аз 7 ва бештар соат - донишҷӯӣ ба комиссияи экспертии мустақил барои қабул намудани қарор раво на карда мешавад 			Комиссияи экспертии мустақил
III	<p>Пешакӣ супоридани корҳои семестрӣ ҳангоми пешгузаштан аз вақти супоридани корҳои контролӣ то 3 рӯз ва риояи яке аз шартҳои зерин:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ иҷрои вазифаҳо бо истифодаи компютер ва ё иҷрои вазифаҳо бо забони хориҷӣ ва ё тайёр намудани презентатсия дар мавзӯи корҳои семестрии донишҷӯӣ. <p>Қафомонӣ аз чадвали супоридани корҳои семестрии донишҷӯӣ</p> <ul style="list-style-type: none"> • на бештар аз як рӯз — натиҷаҳои ба даст овардаи донишҷӯӣ 10 ҳол кам 	4,1	0 – 24	

карда мешавад • то 3 рӯз - ба донишҷуй ҳол дода намешавад • беш аз 3 рӯз - донишҷуй ба комиссияи экспертии мустақил барои қабул намудани қарор равона карда мешавад		0 Комиссияи экспертии мустақил
Ҳолҳои умумии давраи сеюм	12,1	0 - 49
Ҷамъи 1+2+3	54,1	0 - 325
Назорати финалӣ дар асоси супоридани имтиҳони финалӣ ва бо назардошти алтернативии омилҳои зерин бо розигии тарафайни омузгор ва донишҷӯӣ	41,9	0 - 251
Комитети ҳатмӣ		0 - 30
а) аз ҷониби донишҷӯ пешниҳод шудани конспекти хуб тартиб додашуда аз лексияҳои фанни мазкур (машғулиятҳои амали, дарсҳои озмонӣ, дарсҳои семинарӣ ва ғ.), дар ҳолати муқобил 0 ҳол		10
б) тайёр намудани маводҳо барои намоиши корҳои семестрӣ, дар ҳолати муқобил 0 ҳол.		30
Компоненти интиҳобӣ, яъне хоҳиш ва розигии омузгор.		
а) тайёр намудани макетҳо ё барномаҳо ва ё дигар қомебиҳо, ки дар аз рӯй ихтисоси интиҳобшуда истифода бурадан мумкин аст		25
б) иштирок кардани донишҷӯ дар корҳои илмӣ-тадқиқотии истеъдодҳо		20
в) иштирок дар олимпиадаҳо ва гирифтани ҷойҳои муқофотӣ		40
ҷои 1-ум		30
ҷои 2-ум		20
ҷои 3-ум		
Ба барномаи ҷустуҷӯӣ ва дастгирии истеъдодҳо ҳамроҳ кардани донишҷӯӣ		30
Ҳоли маъмурӣ, ки аз ҷамъи ду компонент ҳосил шудааст (а+б)	4	0 - 24
а) иштирок дар чорабиниҳо (шамбегиҳо, якшанбегиҳо, барномаҳои умумифакултетии		аз 0 то 12 ҳол

рушд) ҳангоми иштироки бетанаффус – 12 хол, хангоми дар як чорабинӣ иштирок накардан – 0 хол		аз 0 то 12 хол
б) иштирок дар КВН, мусобиқаҳои варзишӣ, маҳфилҳо бо хоҳиш (дар якҷоягии деканатҳо, бо Маркази ба қайдгирӣ муқаррар карда мешавад).		
Ҳамагӣ	0 - 100	0 – 600

Ифодаи баҳо бо ҳарф	Ифодаи баҳо бо балл	Диапазони ҷаобгӯи баллҳо	Баҳо аз рӯи низоми анъанавӣ
A	10	551-600	Аъло
A-	9	501-550	
B+	8	451-500	Хуб
B	7	401-450	
B-	6	351-400	
C+	5	326-350	Қаноатбахш
C	4	301-325	
C-	3	251-300	
D	2	201-250	
D-	1	151-200	
F	0	1-150	Ғайриқаноат бахш

МУНДАРИЧА

	Пешгуфтор	3
	Муқаддима	5
БОБИ I		
§ I.1.	Ҳолатҳои агрегатии моддаҳо	7
§ I.2.	Газҳои идеалӣ ва воқеӣ (реалӣ)	7
	Қонунҳои асосии газҳои идеалӣ	7
	Газҳои воқеӣ (реалӣ)	10
§ I.3.	Ҳолати моеъгии моддаҳо	13
	Часпакии моеъ	14
§ I.4.	Моддаҳои ҷомид	16
	Намудҳои панҷараи кристаллӣ	16
	Мафҳумҳои асосӣ	19
	Саволҳои санҷишӣ	21
	Саволҳои тестӣ	21
	Адабиёт	23
БОБИ II		
	Асосҳои термодинамикаи кимиёӣ ва термокимӣ	24
§ II.1.	Мафҳум ва истилоҳоти асосии термодинамика	24
§ II.2.	Гармо ва қор	26
§ II.3.	Қонуни сифрии термодинамика	28
§ II.4.	Қонуни якуми термодинамика	29
	Энергияи дохилии система	29
§ II.5.	Эффекти гармии равандҳои кимиёӣ	32
	Қонуни Гесс	32
§ II.6.	Гармиғунҷоиш	35
	Вобастагии гармиғунҷоиш бо ҳарорат	35
§ II.7.	Вобастагии эффекти гармии таомулҳо ба ҳарорат	37
§ II.8.	Қонуни дуюми термодинамика	37
§ II.9.	Мафҳуми энтропия	39
	Энтропияи равандҳои баргарданда ва барнагарданда	39

§ П.10.	Қиматҳои стандартии энтропия	4
	Тағйирёбии энтропия дар равандҳои мухталиф	42
§ П.11.	Тавзеҳи эҳсоияи энтропия	43
§ П.12.	Потенциалҳои изобарӣ-изотермӣ ва изохорӣ-изотермӣ	43
§ П. 13.	Равандҳои кимиёӣ дар системаҳои бисёркомпонента. потенциалҳои кимиёӣ	48
§ П.14.	Термодинамикаи таомулҳои кимиёӣ ва мувозинати кимиёӣ	49
	Муодилаи Гиббс – Гелмголтс	49
§ П.15.	Принсипи (қоидаи) мувозинати муҳаррик	53
	Мафҳумҳои асосӣ	54
	Саволҳои санҷишӣ	55
	Саволҳои тестӣ	56
	Адабиёт	61

БОБИ Ш

	Мувозинати ҳетерогенӣ ва гузаришҳои фазаӣ	61
§ Ш.1.	Мувозинат дар системаи ҳетерогенӣ	61
§ Ш.2.	Исботи қоидаи фазаҳо	64
§ Ш.3.	Гузариши фазавии чинси якум	65
	Муодилаи Клаузиус – Клапейрон	65
§ Ш.4.	Тадбиқи қоидаи фазаҳои Гиббс ба системаҳои як компонента	69
§ Ш.5.	Мувозинати кристалл – ғудохта дар системаҳои ду ва секомпонента	73
§ Ш.5.1.	Таҳлили физикию кимиёӣ	73
§ Ш.5.2.	Таҳлили термикӣ. сохтани диаграммаи таркиб – ҳарорати кристаллизатсия (ғудозиш)	74
§ Ш.6.	Системаҳои дукомпонента	76
§ Ш.7.	Омехтаи бинарии чомид	77
§ Ш.8.	Диаграммаи ҳолати система бо пайвасти конгруентӣ ва инконгруентӣ	79
§ Ш.9.	Системаҳои секомпонента	81
	Мафҳумҳои асосӣ	82

	Саволҳои санҷишӣ	83
	Саволҳои тестӣ	84
	Адабиёт	86

БОБИ IV

	Маҳлулҳо	87
§ IV.1.	Ҳосиятҳои умумии маҳлулҳо	87
§ IV.2.	Тарзи ифодаи ғализати маҳлулҳо	87
§ IV.3.	Маҳлулҳои идеалӣ, қонуни Раул ва майлкунӣ аз он	88
	Маҳлулҳои воқеӣ (реалӣ)	90
§ IV.4.	Тақтири маҳлулҳои моеъ	91
§ IV.5.	Қонунҳои Коновалов	94
§ IV.6.	Тақсимшавии модда дар ду ҳалқунандаи омехтанашаванда	95
§ IV.7.	Маҳлули газҳо дар моеъҳо	99
§ IV.8.	Ҳосияти маҳлули ғайриэлектrolит	100
§ IV.9.	Диффузия ва осмос дар маҳлулҳо	102
	Осмос	103
§ IV.10.	Инҳилолияти (ҳалшавандагии) ҳамдигарии моеъҳо	104
	Мафҳумҳои асосӣ	105
	Саволҳои санҷишӣ	106
	Саволҳои тестӣ	106
	Адабиёт	108

БОБИ V

	Кинетикаи кимиёӣ	109
§ V.1.	Кинетикаи мусаввар	109
	Суръати таомулҳои кимиёӣ. Қонуни амали массаҳо	109
§ V.2.	Таснифоти кинетикии таомулҳо	112
	Молекулнокӣ ва тартиби таомулҳо	112
§ V.3.	Таомулҳои барнагарданандаи тартиби сифрӣ	114
§ V.4.	Таомули барнагарданандаи тартиби якум	115
§ V.5.	Таомулҳои барнагарданандаи тартиби дуҷум	118
§ V.6.	Таомулҳои барнагарданандаи тартиби n-ум	120

§ V.7.	Усулҳои муайянкунии тартиби таомулҳо	121
§ V.8.	Муайянкунии тартиби таомул бо даври нимтаксимшавӣ	122
§ V.9.	Усули Вант – Гофф (дифференсионалӣ)	123
§ V.10.	Кинетикаи таомулҳои мураккаб	124
§ V.10.1.	Таомулҳои баргардандаи тартиби якум	125
§ V.10.2.	Таомулҳои баргардандаи тартиби дуҷум	127
§ V.10.3.	Таомулҳои параллелӣ	129
§ V.10.3.	Таомулҳои пай дар пай	131
§ V.10.4.	Таомулҳои алоқаманд (пайваст)	135
	Назарияи таомулҳои занҷирӣ	137
§ V.10.5.	Усули ғализатҳои квазистатсионии Боденштейн	137
§ V.11.	Вобастагии суръати таомули кимиё ба ҳарорат	139
§ V.12.1.	Назарияи бархуриҳои ғайбӣ	142
	Назарияҳои кинетикаи кимиё	
	Назарияи бархуриҳои бинарӣ барои ҳисоб кардани собитҳои суръати таомули элементарии бимолекулӣ	145
§ V.12.2.	Назарияи комплексиҳои ғайбӣ	147
	Ҳисоб кардани собитҳои суръати таомули бимолекулӣ дар асоси назарияи комплексиҳои ғайбӣ	151
	Ҳисобкунии бузургҳои термодинамикӣ	152
§ V.13.	Катализ	154
	Катализи ҳомогенӣ	154
	Ҳосиятҳои катализатор	156
§ V.14.	Назарияҳои катализ	157
	Назарияи адсорбсионии катализи ҳетерогенӣ	158
	Назарияи мултиплетии Баландин	158
	Назарияи ансамблҳои ғайбӣ	159
	Назарияи электронӣ-кимиёии катализ	160
	Мафҳумҳои асосӣ	160
	Саволҳои санҷишӣ	161
	Саволҳои тестӣ	162
	Адабиёт	165

БОБИ VI		
	Кимиёи барқӣ	166
§ VI.1.	Хосияти маҳдули электролитҳо	167
	Коэффитсиенти (зариби) Вант-Гофф	168
§ VI.2.	Электролитҳои заиф	170
§ VI.3.	Қонуни рақиқшавии Оствалд	171
§ VI.4.	Фаъолият ва зариби фаъолият	172
	Кувваи ионӣ	172
§ VI.5.	Тафкики об	173
	Ҳосили зарби ионҳои об	173
	Нақши ионҳои ҳидроген дар табиат	177
§ VI.6.	Маҳлулҳои буферӣ	177
	Ғунҷоиши буферӣ	179
	Мафҳумҳои асосӣ	179
	Саволҳои санҷишӣ	180
	Саволҳои тестӣ	180
	Адабиёт	181
БОБИ VII		
	Барқгузаронии маҳдули электролитҳо	182
§ VII.1.	Барқ гузаронии хос ва эквивалентӣ	182
§ VII.2.	Вобастагии барқгузаронии электролитҳои заиф ва қавӣ ба ғализати электролит	187
	Асосҳои назарияи барқгузаронии Дебай - Онзагер	187
§ VII.3.	Ҳаракатнокӣ ва адади гузарониши ионҳо	189
§ VII.4.	Кондуктомерия	194
	Мафҳумҳои асосӣ	195
	Саволҳои санҷишӣ	196
	Саволҳои тестӣ	196
	Адабиёт	198

БОБИ VIII

	Равандҳои электродӣ ва элементи галванӣ	199
§ VIII.1.	Пайдоиши потенциали электродӣ	199
§ VIII.2.	Таснифи (классификация) электродҳо	202
	Электродҳои навъи якум	202
	Электродҳои оксиду барқарорӣ	204
§ VIII.3.	Потенциали стандартӣ (нормалии) электродӣ	206
	Қатори потенциалҳои стандартӣ электродӣ	208
§ VIII.4.	Элементҳои галванӣ	209
§ VIII.5.	Электродҳои ченкунанда (муайянкунанда)	211
	Электроди хингидронӣ	212
	Электроди шишагин	213
§ VIII.6.	Сохти қабати дучандаи барқӣ	214
§ VIII.7.	Электролиз	215
§ VIII.8.	Кинетикаи равандҳои электродӣ	216
	Қутбиши гализатӣ	217
	Қутбиши электрокیمیёвӣ	219
	Шиддати таҷзия	221
	Фавқушиддатӣ	222
	Мафҳумҳои асосӣ	223
	Саволҳои санҷишӣ	224
	Саволҳои тестӣ	224
	Адабиёт	226
	Замима	227

Исмоилова М.А., Камитов Х.Ч

КИМИЁИ ФИЗИКӢ

Хуруфчини компютерӢ
Тураева Г.Н.

Ба чопаш 02.08.2011 имзо шуд. Андозаи 60x84¹/₁₆. Қоғази офсетӢ.
Чопи офсетӢ. Гарнитурани Times New Roman Tj. ЧузӢи чопии шартӢи 16,25.
Теъдоди нашр 100 нухса. Супориши №109.

ҶДММ “ЭР-граф”.
734036, Душанбе, кӯчаи Р. Набиев, 218.
Тел: +992 (37) 881-15-16. E-mail: r-graph@mail.ru.

26004

