

7-MARUZA. KIMYOVIY KINETIKA.

Termodinamika therme –issiqlik , dinamis-harakat soʻzlaridan kelib chiqqan boʻlib, issiqlik harakatini oʻrganadi.

Termodinamika –issiqlik taʼsiri ostida jarayonlarning oʻtishini oʻrganadi, termodinamikaning 2 ta asosiy va 1 ta xususiy qonuni bor.

Termodinamika- sistemaning dastlabki va oxirgi holatlariga asoslanib, turli jarayonlarning oʻtishini va muvozanat holatini oʻrganadi.

1931 yilda Fauler nolinci qonunga taʼrif berdi va bu qonun termik muvozanat qonuni deyiladi va quyidagicha taʼrif beriladi:

Agar ikki sistema uchinchi sistema bilan termik muvozanatda boʻlsa, ular oʻzaro termik muvozanatda boʻladi.

Termodinamikaning nolinci qonuni sistemaning muhim xossasini tushuntiradi. Bu temperatura bilan oʻlchanadi yoki sistemaning energetik holatini xarakterlaydi.

Termodinamika-temperatura, issiqlik hamda ishni bir-biriga oʻtishini oʻrganadigan fandır. SHunga muvofiq u yunoncha– «terme» (issiqlik) va «dinamik» (kuch, ish) soʻzlari majmuidan tashkil topgan. «Termodinamik» soʻzi birinchi marta 1849 yilda Tomson tomonidan Sadi Karno taklif etgan va ish bajaruvchi issiqlik mashinasini xarakterlash uchun sifat tarzida ishlatgan. 1854 yilda Tomson «termodinamika» soʻzini «issiqlik- ish» maʼnosida qoʻlladi.

Kimyoviy termodinamika quyidagi masalalarini oʻrganadi:

1. Kimyoviy muvozanat va fazalar muvozanati sharoitlari.
2. Reaksiyalarni oʻzidan - oʻzi oʻtish sharoitlari.
3. Kimyoviy reaksiya paytida turli xil turdagi energiyalarning oʻzaro bir-biriga aylanishi.

Termodinamika asosan deduktiv fan boʻlib, turli masalalar va formulalarni tushunish va amalda qoʻllash nuqtai nazaridan uning birinchi va ikkinchi qonunlarini sinchiklab oʻrganib chiqish gʻoyat katta ahamiyatga ega. SHuni unutmaslik kerakki, termodinamik tenglamalarga kiradigan koʻpchilik kattaliklarni fizikaviy maʼnosi va oʻlchov birliklari bordir. Matematik ifodalarga fizik maʼno berishning sababi termodinamikada bevosita oʻlchab boʻlmaydigan kattaliklarning mavjudligidadir. Termodinamikani faqatgina turli formulalar ketma-ketligi sifatida oʻrganib boʻlmaydi.

Termodinamika fanining oʻrganadigan obʼektlari termodinamik sistemalaridir. Termodinamik sistema deb, tashqi muhitdan amalda yoki xayolda ajratib olingan va muayyan chegara sirtiga ega boʻlgan hamda oʻzaro bir-biriga issiqlik va mexanik taʼsir koʻrsatadigan jismlar yigʻindisiga aytiladi. Sistemalar ikki turli: ochiq va yopiq boʻlishi mumkin. YOpiq sistema deganda atrofdagi muhit bilan modda almashmaydigan sistemalariga aytiladi. Bunda faqatgina energiya almashinuvi mumkin. Agar energiya almashinuvi ham boʻlmasa, bunday sistemaga izolyasiyalangan sistema deyiladi. YOpiq sistemalariga ichida suyuqlik boʻlgan ogʻzi kavshavlangan ampula, gaz bilan toʻldirilgan ballon va hokazolar misol boʻladi.

Ochiq sistemalarda atrofdagi muhit bilan ham modda, ham energiya almashinishi mumkin. Ochiq sistemalariga tirik organizmlar misol boʻladi. Sistemaning holati uning barcha fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan xarakterlanadi. Xossalar ikki gruppagacha ekstensiv- massaga proporsional boʻlgan xossalar: ogʻirlik, sistemaning umumiy hajmi va intensiv- massaga bogʻliq boʻlmagan temperatura(T), bosim(R), molyar hajm(V) ajratiladi. Intensiv xossalar oʻziga xos xarakterli boʻlib, holatning termodinamik parametrlari deyiladi. Asosiy termodinamik parametrlarni va ularning funksiyalarini ajrata bilish kerak. Termodinamik parametrlarga bevosita oʻlchab boʻladigan kattaliklar: temperatura, bosim, molyar hajm kiradi. Termodinamik funksiyaga ichki energiya misol boʻla oladi.

Temperatura - molekular issiqlik harakati intensivligining oʻlchovidir. Bosim - sistema va tashqi muhit orasidagi taʼsir natijasidir. Sistemaning chegara sirti yuzasi birligiga perpendikulyar ravishda taʼsir etadigan kuch bilan oʻlchanadi. Temperatura va bosim sistemaning makroskopik kattaliklari boʻlib, bu tushunchalar bitta molekulaga nisbatan qoʻllanilmaydi. Turli parametrlar yigʻindisi sistema holatini ifodalanadi va ular oʻzaro funksional bogʻlangan. Bu bogʻlanish holat tenglamasi bilan aniqlanadi.

$$f(P, V, T) = 0$$

Ideal gazlar uchun bu formula $PV = nRT$ shaklda yoziladi. Bu erda: n- mollar soni; R-gazlarning universal doimiyligi.

Ichki energiya parametr ham bo'lib, sistema holatini xarakterlaydi. Ammo bu kattalik bevosita o'lchanishi mumkin emas. Ichki energiya holat funksiyasi xossalari ega. Sistemaning ichki energiyasi har bir atom yadrosi ichidagi zarrachalarning kinetik va potensial energiyasidan, molekula tarkibidagi atomlar tebranishining kinetik va potensial energiyalaridan, molekuladagi atomlar (yoki atomlar gruppasi) aylanish energiyasi, molekulalarning ilgarilanma harakat va nihoyat, sistemadagi molekulalarning o'zaro ta'sir energiyasidan iborat.

Molekulalararo ta'sir energiyasi ham temperatura ham bosimga bog'liq. Ilgarilanma, aylanma va tebranma harakatlar energiyasi esa faqat temperaturaga bog'liq. YAdro energiya va ko'p holatda elektronlar energiyasi ham amalda temperaturaga bog'liq bo'lmay sistemaning absolyut nol temperaturadagi ichki energiyasi deb qabul qilinishi mumkin. SHunga binoan ideal gaz ichki energiyasi, unda molekulalararo ta'sir yo'qligi sababli, faqat temperaturaga bog'liq: $u = f(T)$ va uning o'zgarishi quyidagi tenglama yordamida hisoblab topilishi mumki:

$$UT_2 - UT_1 = nC_v dT$$

Bu erda UT_2 va UT_1 - mos ravishda T_2 va T_1 temperaturalaridagi ichki energiya qiymati, n - mol soni, S_v - o'zgarish hajmdagi molyar issiqlik sig'im.

Real gazlar uchun molekulalar o'zaro ta'sirining potensial energiyasi hisobga olinishi kerak va shuning uchun uning ichki energiyasi ham temperatura ham bosimga bog'liq:

$$U = f(r, t).$$

SHuning uchun bunday sistemalar ichki energiyasi o'zgarishini hisoblash uchun S_v to'g'risidagi ma'lumotdan tashqari yangi holat tenglama ya'ni R , V va T larning funksional bog'lanishi ma'lum bo'lishi kerak.

Ichki energiya absolyut qiymatini aniqlash mumkin emas. SHuning uchun termodinamikada ichki energiya o'zgarishi aniqlanadi va hisoblanadi. Ichki energiyadan tashqari termodinamikada sistema entalpiyasi deb ataladigan yana bir funksiya muhim rol o'ynaydi. U quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$N = U + RV$$

Fizikaviy ma'nosini tushuntirishda entalpiyani shu sistemani yaratish uchun zarur bo'lgan energiyaning miqdoriga o'xshatadilar. Haqiqatdan ham yuqoridagi tenglamadan ko'rinadiki, bu kattalik qiymati ichki energiya va RV hadining yig'indisiga teng; PV esa V hajmga ega bo'lgan sistemani R bosimdagi muhitga kiritish uchun bajarilishi zarur bo'lgan ishga ekvivalent deb tushuniladi. Entalpiyaning xossalari uning ta'rifidan kelib chiqadi.

1. U , P va V sistema holatini belgilaydi, shuning uchun ham N xuddi shunday xususiyatga ega bo'lishi kerak. Demak, entalpiya ham holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayon yo'liga bog'liq emas;

2. Entalpiyaning absolyut qiymatini o'lchash mumkin emas;

3. Ideal gaz uchun $N = U + nRT$

formuladan, temperatura o'zgarganda:

$$\Delta N = \Delta U + nR\Delta T = C_v dT + nR\Delta T = nC_p dT$$

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

$$\Delta N = nC_p dT$$

tenglama yordamida hisoblanadi.

Issiqlik, ish va energiyaning bir sistemadan ikkinchisiga yoki sistemadan atrofga o'tishini (sistema holatini emas, balki energiya o'tish jarayonini) xarakterlaydi. Agar energiya issiqlik o'tkazuvchanlik orqali o'tsa, bunda issiqlik shaklida energiya o'tish formasi deyiladi, agar energiya o'tishi tashqaridagi mexanik, elektrik va boshqa turdagi kuchlarning engilishi bilan bog'liq bo'lsa, bunda ish to'g'risida gapirish lozim. Issiqlik va ishni bir-biriga taqqoslab quyidagilarni qayd qilish mumkin:

1. Ham issiqlik, ham ishni energiyani o'tkazish formasi deb qarash mumkin.

2. Issiqlik ham, ish ham jarayon bo'lishiga bog'liq bo'lib, bu bog'lanish termodinamik tenglamalarda δQ va δA yozish bilan ta'kidlanadi.

3. Ham issiqlik, ham ish intensivlik faktorining hajmiy faktor o'zgarishiga bo'lgan ko'paytmasi shaklida ko'rsatish mumkin.

$$\delta A = p dv \quad \text{va} \quad \delta Q = T dS$$

Masalan, issiqlikka nisbatan intensivlik xossa rolini temperatura bajaradi, ekstensivlik xossasini - muayyan funksiya $-S$ (entropiya) bajaradi.

Ish - makrofizikaviy, ya'ni muayyan tartibda ish bajaradigan sistemadan boshqa sistemaga energiyani o'tish formasidir. Issiqlik - mikrofizikaviy, ya'ni tartibga ega bo'lmagan, zarrachalarning betartib (issiqlik)

harakati natijasida energiyani almashinish formasidir. Aylanma jarayonlarda ham, aylanma bo'lmagan jarayonlarda ham ishning har bir turi boshqa turga (mexanik ish elektr ishga teskaricha) yoki issiqlikka aylantirilishi mumkin. Lekin shu jarayonda issiqlikning hammasi ishga aylantirilishi mumkin emas. Sistema tomonidan bajariladigan ish musbat ish deyiladi. Sistema ustida bajariladigan ish esa manfiy ish deyiladi. Sistemaga beriladigan issiqlik musbat hisoblanadi.

Termodinamikaning birinchi qonuni bu – energiyani saqlanish qonunining xususiy holdir.

Ta'riflari : 1. Energiya yo'qolmaydi va yo'qdan bor bo'lmaydi.

2. Birinchi turli abadiy dvigatel yaratish mumkin emas.

3. Izolyatsiyalangan sistemada energiyani umumiy miqdori o'zgarmas.

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

Agar sistema tomonidan energiya ajratib chiqarilsa ekzotermik jarayon deyiladi va $-Q$ bilan ifodalanadi.

Agar sistema aylanma jarayon natijasida holatiga qaytib kelsa, unda sistemaga berilgan issiqlik va bajarilgan ish o'zaro teng bo'ladi. Sistema tomonidan bajarilgan ishni A bilan belgilansa, $+A$ sistema bajargan ish,

$-A$ sistema ustida tashqi kuchlar ta'siri ostida bajarilgan ish.

$$A = F \quad F = P$$

Quyida sistemaning ichki energiyasi o'zgarishi keltirib chiqariladi. Bundan issiqlik va ish orasidagi farq har qanday sistema uchun doimiy bo'lib, o'zgarish yo'liga bog'liq emasligi kelib chiqadi.

Demak $(Q-A)$ sistemani muayyan xossasining o'zgarishini ifodalaydi, bu xossa ichki energiya deyiladi.

Ichki energiya o'zgarishi

Bu tenglamatermodinamika birinchi qonunining matematik ifodasini ko'rsatadi.

sistemaga berilgan issiqlik ichki energiya oshishi va sistemaning ish bajarishiga sarflanadi.

ichki energiya kamayishi hisobiga ish bajarilishi va issiqlik ajralib chiqishi deyiladi.

Agar $A=0$ bo'lsa, (akkumulyator) ichki energiya issiqlik energiyasiga aylanadi.

Agar $Q=0$ bo'lsa ichki energiya bajarilgan ishga sarflanadi.

Agar sistemada cheksiz kichik o'zgarish sodir bo'lsa, u holda birinchi qonun shaklida yoziladi va birinchi qonunning matematik ifodasining differensial ko'rinishi deyiladi. Kinetik va potensial energiyadan tashqari energiyalarning hamma turlari ichki energiya deyiladi.

Ichki energiya turlari :

- molekullar orasidagi taassurot energiyasi;
- molekuladagi atomlarning o'zaro bog'lanish energiyasi;
- atom va molekullarning ilgarilanma, tebranma harakat energiyasi;
- yadro energiyasi;
- atomlarning yadrolaridagi harakat energiyasi.

$$E = E_{ilg} + E_{ayl} + E_{tebr} + E_{yad} + E_e$$

Ichki energiyani absolyut qiymatini hisoblab topish mumkin emas, faqat uning o'zgarishini hisoblab topish mumkin. Sistemalar asosan tashqi bosim ta'siri ostida ish bajaradi va sistemaga ta'sir etgan kuch bo'ladi. Bu erda F - ta'sir etgan kuch; R – tashqi bosim; S - sirt yuza.

II.2. Termodinamika birinchi qonunining turli jarayonlarga tatbiqi.

1) Izotermik jarayon. (temperatura o'zgarmas)

Gazlarning holat tenglamasidan foydalanib, izotermik jarayonda bajarilgan ish hisoblanadi.

Bu tenglamadant izotermik jarayonda bajarilgan ish temperaturaga

to'g'ri proporsional bo'lib, hajmning o'zgarishiga bog'liq. bo'ladi. Sistemaning ichki energiyasi o'zgarishi nolga teng bo'ladi. bo'ladi. Sistemaga berilgan issiqlikning hammasi sistema tomonidan ish bajarishga sarflanadi.

2) Izoxorik jarayon.

izoxorik jarayon natijasida ish bajarilmaydi. Izoxorik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikning hammasi ichki energiya oshishiga o'tadi.

. Bu erda $-Q$ o'zgarmas hajmda sistema temperaturasi da ko'tarish uchun sarf bo'lgan issiqlik miqdori bo'lib, issiqlik sig'imi deyiladi.

- o'zgarish hajmdagi issiqlik sig'imi.

Ichki energiya hajm bo'yicha funksiya bo'lmaganligi uchun bo'ladi. 1 mol modda uchun ichki energiya o'zgarishi.

3) Izobarik jarayon.

4) Adiabatik jarayon.

1) Izoterma: 2) Izoxora 3) Izobara 4) Adiabata

Bu rasmda to'rtala jarayon grafik shaklda keltirilgan bo'lib, adiabatik jarayonda sistemaning temperaturasi izotermaga qaraganda pastroq bo'ladi.

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