

52

atSano-standant
mensbudyrobl

ISBN 978-9943-348-81-3



9 789943 348813

FIZIKAVIY KIMYO

fanidan

laboratoriya va amaliy mashg'ulotlar

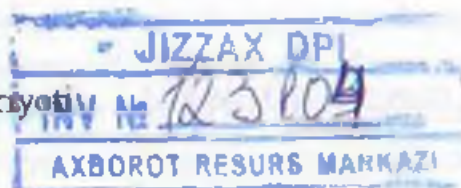
X.S.Talipova A.S.Sidikov
O.S.Bohqulova J.S.Qayumov

FIZIKAVIY KIMYO

fanidan
laboratoriya va amaliy mashg'ulotlar



«Sano-standart» nashriyoti
Toshkent – 2015



UO'K: 544(075)

KBK:24.5ya722

F58

Fizikaviy kimyo / o'quv qo'llanma. Nashrga tayyorlovchilar
X.S.Talipova A.S.Sidikov O.S.Bohoqulova J.S.Qayumov. – Toshkent.
Sano-standart nashriyoti, 2015. –254 b.

«Fizikaviy kimyo» fani bo'yicha laboratoriya ishlarini olib borish uchun mo'ljallangan ushbu o'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasining «Ta'lim to'g'risidagi» va «Kadrlar tayyorlash milliy dasturi ta'g'iridagi» qonunlaridan kelib chiqib, Toshkent kimyo-texnologiya institutining an'anaviy, fizikaviy va kolloid kimyo kafedrasining ko'p yillik boy tajribasi va o'qitish an'analari, shuningdek institutning qo'llanmalar yaratish yo'riqnomasi asosida tuzilgan.

O'quv qo'llanmada fizikaviy kimyo fanini chuqur o'tganish va fandan laboratoriya ishlarini tushungan holda olib borish uchun qisqacha nazariy ushlar berib o'tilgan hamda ularning natijalarini hisoblash yo'llari ham bayon etilgan. Shuni ta'kidlash lozimki, hozirgi kunda har bir pedagogdan ta'lim jarayonida talabani faollashtiradigan interaktiv metodlardan foydalanish, ularni mustaqil bilim olishga, fikr yuritishga da'vat etish g'oyasi ilgari surilmoqda. Shu munosabat bilan ushbu o'quv qo'llanmada yangi pedagogik texnologiyalarning ha'zirlarini bajarilish shartlari o'z aksini topgan.

Har bir mavzudan so'ng o'zini – o'zi nazorat etish va muhokama qilish uchun 10 ta nazariy savollar, test savollari, kimyoviy iboralar berilgan bo'lib, ular talabalarni mustaqil ishlashda yuqori samara beradi. Kitob oxirida berilgan glossariy hamda fizik kimyoviy kattaliklar jadvallari talabalarga tezkorlik bilan fanga oid atamalarni, ayrim ta'rif va qoidalarni bilib olishlariga va masala yechishlarida imkon yaratadi.

«Fizikaviy kimyo fanidan laboratoriya va amaliy mashg'ulotlar to'plami» keng qamrovli o'quv qo'llanma bo'lib, unda O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining bakalavriatining 5320400 – Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha), 5321300 – Neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi, 5630100 – Ekologiya va atrof-muhit muhofazasi (kimyoviy va oziq-ovqat ishlab chiqarish tarmoqlari bo'yicha), 5640100-Hayotiy faoliyat xavfsizligi, 5320500 – Biotexnologiya (tarmoqlar bo'yicha), 5321000 – Oziq-ovqat texnologiyasi (mahsulotlar turlari bo'yicha), 5111000 – Kasb ta'limi (kimyoviy va oziq-ovqat texnologiya yo'nalishlari bo'yicha), 5320500 – Texnologik jarayonlar va ishlab chiqarishni avtomatlashtirish (tarmoqlar bo'yicha), 5320300 – Texnologik mashinalar va jihozlar (tarmoqlar bo'yicha) ta'lim yo'nalishlarini dasturlaridagi mavzularni muvaffaqiyatli o'zlashtirish uchun mashqlar va masalalar yechish bo'yicha misollar keltirilgan.

Mazkur o'quv qo'llanma, asosan, Toshkent kimyo – texnologiya instituti talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, undan Respublikamizda kimyo, texnika va boshqa turdosh yo'nalishlar bo'yicha ixtisaslashtirilgan kadrlar yetishtirib beruvchi oliy ta'lim muassasalarining barcha talabalari ham foydalanishlari mumkin.

Toshkent kimyo – texnologiya institutining Ilmiy Kengashi qaroriga muvofiq
nashrga tayyorlandi (2015-yil. 29-yanvar 5-sonli majlisi bayonnomasi).

Taqrizchilar:

O'zbekiston Milliy Universiteti "Fizik va kolloid kimyo" kafedrasining professori,
kimyo fanlari doktori **X.I. Akhbarov,**

Toshkent kimyo-texnologiya instituti "Silikat materiallari va kamyob, nodir metallar texnologiyasi" kafedrasini professori, kimyo fanlari doktori **X.T.Sharipov**

UO'K: 551.243(075)

KBK: 24.5ya722

ISBN 978-9943-348-81-3

© «Sano-standart» nashriyoti, 2015

©X.S.Talipova va boshqalar, 2015

“...ta’lim - tarbiya tizimini o’zgartirmasdan turib ongni o’zgartirib bo’lmaydi. Ongni, tafakkurni o’zgartirmasdan turib esa biz ko’zlagan oliy maqsad – ozod va obod jamiyatni harpo etib bo’lmaydi”

I.A. Karimov

KIRISH

Fizikaviy kimyo – kimyoviy jarayonlar va fizikaviy hodisalar orasidagi bog’lanishni o’rganadi, moddalarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi bilan ularning xossalari o’rtasidagi qonuniyatlarni o’rnatadi. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi, mexanizmi, ketish – ketmasligi, muvozanat sodir bo’lish shartlarini hamda jarayonlarning termodinamik va termokimyoviy qonuniyatlarini o’rganadi, natijalarni ko’pincha matematik usulda ifodalaydi.

Fizikaviy kimyo zamonaviy kimyogar texnologlarni dunyo qarashini shakllantirishda, shuningdek, mutaxassislik fanlarini mukammal egallash, texnologik jarayonlarga tadbiq qilishda muhim ahamiyat kasb etadi. Bunda nazariy bilimlarni chuqur o’zlashtirishda, keyingi mustaqil kasbiy faoliyatida kerakli ko’nikmalar orttirishda va yangidan – yangi masalalarni hal qilishda imkoniyat beradigan *laboratoriya mashg’ulotlarining o’rni g’oyat beqiyosdir*. Fizikaviy kimyo faniga oid amaliy ishlarni va tajribalarni ongli ravishda nazariy mazmunini tushunib qilinsa, *bo’lajak bakalavrni bilim darajasini oshiradi, ularni mustaqil ijodiy fikrlashga, olingan natijalarni chuqur tahlil qilishga, jarayonlarga dialektik nuqtai nazardan yondashishga undaydi*. Zero, o’quv jarayonining o’zlashtirish samarasi ko’p jihatdan laboratoriya ishining mazmuni va qo’yilishiga bevosita bog’liqdir.

Qator sabablarga ko’ra fizikaviy kimyo fanining laboratoriya ishlarini bajarish davri ma’ruza materiallarini ketma – ketligi bilan hamohang bo’lavermaydi. Shuning uchun ushbu o’quv qo’llanmada qisqacha fanning nazariy ma’lumotlarini bayoni berilgan. Bu holat laboratoriya ishining mazmunini va mohiyatini

tushunishga yordam berib, ma'ruza materiallarini yanada chuqurroq va atroflicha o'rganishga va fanga qiziqish uyg'otishga xizmat qiladi.

Laboratoriyada ishlash tartibi:

Fizikaviy kimyo laboratoriyasida texnika xavfsizligi tartibi bilan tanishgandan so'ng ishlashga ruxsat beriladi:

- tavsiya qilingan o'quv qo'llanmadan ushbu ishga tegishli fanning bo'limlari bilan atroflicha tanishish;

- ishlatiladigan asbob-uskunalarining tuzilishi va sxemasi bilan tanishish;

- tajribani texnika xavfsizligi qoidalariga rioya qilgan holda bajarish;

- ishni bajarish borasida olingan natijalarga ko'ra hisobot tuzish kerak.

Ishni bajarishdan avval talaba o'qituvchi suhbatidan o'tadi. Shuning uchun har bir laboratoriya darsiga talaba tayyorgarlik ko'rib kelishi shart. Buning uchun albatta ushbu ishga oid nazariy materiallarni o'zlashtirib olish tavsiya etiladi.

Laboratoriya ishi quyidagicha hisobot tarzida rasmiylashtiriladi:

- ishning nomi, maqsadi va bajarilgan kuni ko'rsatilishi lozim;

- tajribani bajarishda qo'llaniladigan asosiy tenglamalar, formulalar aniq va ravshan yozilishi talab etiladi;

- olingan ma'lumotlarni jadvalga yozib, hisoblarni bajarish kerak;

- ishga oid grafik asosida hisoblarni bajarish va grafiklarni to'g'ri tuzish, masshtablarni to'g'ri tanlanishi va javoblarda aniqlik bo'lishini ta'minlash;

- o'lchashdagi xatolarni baholash lozimdir.

Mualliflar

I. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMOKIMYO

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

KIMYOVIIY TERMODINAMIKANING ASOSIY TUSHUNCHALARI

Termodinamika XIX asrning birinchi yarmida **issiqlik texnikasi** fanining nazariy asosi sifatida yuzaga keldi. Dastlab termodinamikaning vazifasi issiqlik (Q) ning mexanik ish (A) ga aylanish qonuniyatlarini o'rganish bo'ldi.

Termodinamika – issiqlik energiyasi bilan boshqa tur energiyalar orasidagi munosabatlarni o'rganadi.

Kundalik turmushda bir turdagi energiya ikkinchi bir boshqa tur energiyaga aylanadi. *Masalan, metall parmalanganda parma qiziydi – mexanik energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylandi; elektr toki motorni harakatga keltiradi – elektr energiyasi mexanik energiyaga aylandi; ko'mir yonganda issiqlik ajralib chiqadi – kimyoviy energiya issiqlik energiyasiga aylandi va h.z.* Ammo bunda bir turdagi energiyaning qancha miqdori ikkinchi turdagi energiyaga aylanganligini bila olmaymiz. Buni bilishda termodinamika yordam beradi.

Demak, termodinamika turli jarayonlarda energiyaning bir turdan ikkinchi turga va sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga o'tishini (*masalan, issiqlikni issiq jismdan sovuq jismga o'tishi*), shuningdek, berilgan sharoitda jarayonlarning o'z-o'zicha borish yo'nalishi va chegarasini o'rganadigan fandir.

Termodinamikaning muhim vazifasi – tartibsiz harakatni iloji boricha tartibli harakatga aylantirish, issiqlik yordamida qanday qilib ko'p ish bajarish mumkin – shuni hal qilish.

Termodinamikaning bir qancha qonunlari mavjud. Ularni yaxshi tushunish uchun ba'zi bir terminlar, tushunchalar va qiymatlar bilan tanishib olish lozim. Termodinamikada o'rganiladigan obyekt **sistema** deyiladi.

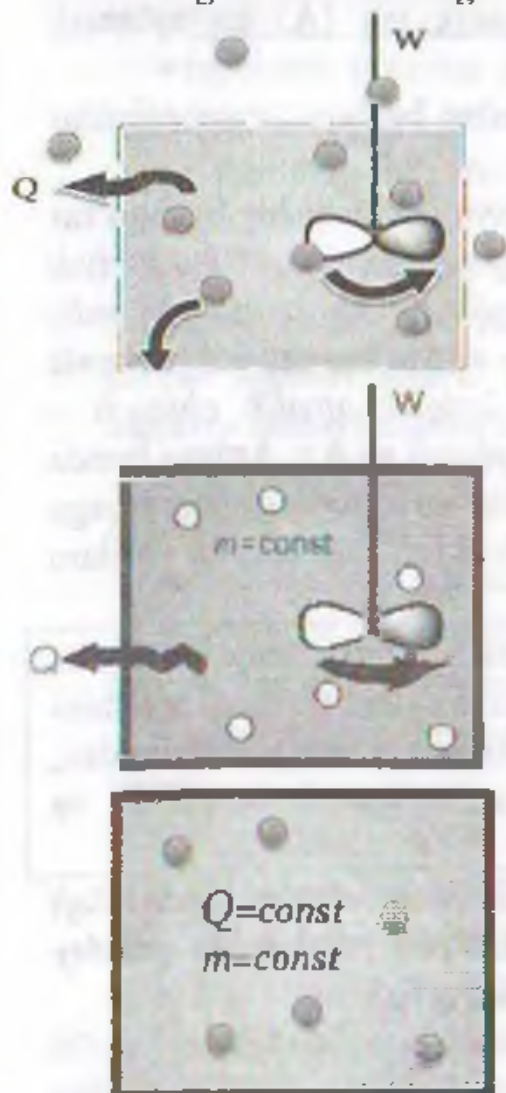
Sistema – termodinamik jihatdan o'rganish uchun tashqi

muhitdan ajratib olingan, doimo bir-biri bilan o'zaro munosabatda bo'lgan jism yoki jismlar guruhi.

Tashqi muhit – sistema bilan to'g'ridan-to'g'ri yoki juz'iy aloqada bo'lgan hamma narsa. U shunday katta o'lchamga egaki, u tomondan issiqlik berilishi yoki olinishi uning haroratiga ta'sir etmaydi.

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

Tashqi muhit bilan ta'sirlashishiga qarab sistemalar **ochiq, yopiq, izolirlangan sistemalarga** bo'linadi.



1. **Ochiq sistema** – tashqi muhit bilan ham modda, ham energiya almashadi;

masalan: ochiq kolbadagi eritma; sanoat miqyosida qo'llaniladigan nasos, issiqlik almashtirgich, yig'gich (bunker), aralashtirgich, filtrlar ham ochiq sistemaga misol bo'ladi.

2. **Yopiq sistema** – tashqi muhit bilan modda almashmaydi, energiya almashadi;

misol: usti yopiq kolbadagi eritma; hosim ostida ishlovchi vakuum – qurilma, uskuna va boshqa massa almashishi sodir bo'lmaydigan qurilmalar.

3. **Izolirlangan sistema** – tashqi muhit bilan modda ham, energiya ham almashmaydi. Amalda bunday sistema bo'lmaydi.

Lekin qisqa vaqt ichida termosni izolirlangan sistema deb qarash mumkin.

Sistemalar gomogen va geterogen bo'ladi.

Gomogen sistema bitta fazadan, geterogen sistema bir necha

fazadan iborat bo'ladi.

Faza – geterogen sistemaning chegara sirt bilan ajralgan va hamma nuqtalarida bir xil fizikaviy xossaga ega qismi.

Sistemaning holati deganda uning barcha fizik va kimyoviy xossalari va termodinamik parametrlari yig'indisi tushuniladi.

Sistemaning holatini xarakterlash uchun ko'pincha P , T , V va modda konsentratsiyasidan foydalaniladi. Termodinamik parametrlar – *intensiv* va *ekstensiv* parametrlarga bo'linadi.

Intensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog'liq bo'lmasdan, sistemalar kontaktda bo'lganda tenglashadigan parametrlar (T , P , ρ , C , μ) – ular sistemaning asosiy holat parametrlari hisoblanib, sistemaning sifat xarakteristikalarini birlashtiradi.

Ekstensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog'liq bo'lgan parametrlar (m , V , C_{sig} , U , H , S , ΔG , ΔF) – sistemaning holat funksiyalari hisoblanadi.

Termodinamik parametrlar *tashqi* va *ichki* parametrlarga ham bo'linadi. Odatda, P (bosim) va T (harorat) sistemaga nisbatan tashqi parametrlar hisoblanadi.

Ichki energiya (U) – sistemaning umumiy energiya zaxirasini xarakterlaydi. Unga energiyaning barcha turlari – *zarrachalarning ilgarilanma va aylanma harakat energiyalari, o'zaro tortilish va itarilish energiyalari, atomlarning tebranish energiyasi, ichki molyar, elektronlarning qo'zg'alish energiyalari, yadro ichidagi energiyalar, nurlanish energiyalari kiradi. Ichki energiyaning qiymati modda tabiatiga, uning massasiga, holat parametrlariga bog'liq.*

Odatda 1 mol modda uchun hisoblanadi va molyar ichki energiya deyiladi, J/mol larda o'lchanadi.

U holat funksiyasi bo'lib, uning mutlaq qiymatini o'lchab bo'lmaydi, faqat sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi o'zgarishi

$$U_2 - U_1 = \Delta U \text{ o'lchanadi.}$$

Ichki energiya harorat funksiyasidir. Harorat qancha yuqori bo'lsa, ichki energiya ham shuncha ortadi ($\Delta U > 0$). Ichki energiya hatto absolyut «0»da ham nolga teng bo'lmaydi, ya'ni molekulalar

harakati to'xtamaydi. Shuning uchun ham ichki energiyaning mutlaq qiymatini aniqlab bo'lmaydi. *Sistemaning to'liq energiyasini aniqlash uchun uni barcha energiyalardan xolis qilish lozim. Bu mumkin emas.*

Entalpiya (H) – doimiy bosimdagi sistemaning energiyasi bo'lib, ichki energiya va potensial energiyalar yig'indisiga teng:

$$H=U+PV$$

Entalpiya ham holat funksiyasi bo'lib, sistemaning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishdagi o'zgarishi o'lchanadi. Shuning uchun

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1.1)$$

o'lchov birligi J/mol.

$$\text{Demak,} \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.2)$$

doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlarda ajralgan issiqlik sistema **issiqlik saqlamini (entalpiya) kamayish** o'lchovidir.

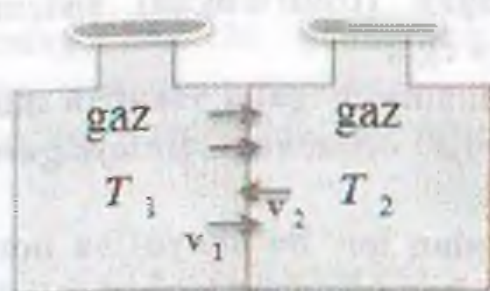
Entalpiya – bu ham energiyaning bir turi, aniqrog'i sistema energiyasidir; u tashqi muhit bilan ham modda almashinuvida, ham energiya almashinuvida bo'ladi. Sistema energiyasini birinchi bo'lib 1872-yilda Gibbs issiqlik funksiyasi, keyinchalik **Kamerling-Onnes** (1909) entalpiya deb atadi. Grekcha **enthalpo-isitaman** degan ma'noni anglatadi.

Entalpiya – termodinamik sistema energiyasini to'liq xarakterlaydi, uni ochiq hamda yopiq sistemalar uchun ham qo'llash mumkin. U ichki energiyaning barcha xossalarini o'zida namoyon qiladi va sistemaning ichki energiyasi va hajmga bog'liq bo'lgan tashqi energiyaning (**potentsial energiya**) yig'indisiga tengdir.

Kimyoda ko'pincha reaksiyalar ochiq idishda olib boriladi. Shuning uchun bosim doimiyligidagi (**P=const**) jarayon, hajm doimiyligidagi (**V=const**) jarayonlarga nisbatan ko'proq uchraydi.

Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar, fizikaviy jarayonlar issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan boradi.

Issiqlik va ish (Q, A) – energiyaning sistemadan tashqi muhitga berilishi va aksincha, energiyaning tashqi muhitdan sistemaga uzatilishi issiqlik va ish ko'rinishida sodir bo'ladi.



$$T_1 > T_2 \quad v_1 > v_2$$

Agar ikkita har xil haroratli yopiq sistema bir-biriga tekkizilsa, ma'lum vaqtdan so'ng ikkala qismdagi gaz molekulalarining energiyasi tenglashadi, $T_1 = T_2$ bo'lib qoladi.

Molekulalarning tartibsiz harakati natijasida energivaning sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga berilishi issiqlik deb ataladi.

Barcha termodinamik funksiyalar holat funksiyasi bo'la olmaydi. Issiqlik jarayonga bog'liq va u *holat funksiyasi emas*. Issiqlik jarayonni olib borish yo'liga bog'liq bo'lib, *jarayon funksiyasidir*.

Termodinamikada tashqi muhitdan sistemaga berilgan issiqlik *musbat(+)*, sistema tashqi muhitga bergan issiqlik *manfiy (-)* qiymatli bo'ladi. Issiqlikning o'lchov birligi – **Joul (J)**.

TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI

Termodinamikaning birinchi qonuni massalar saqlanish qonunidan kelib chiqadi. Bu qonunni umumiy tarzda 1748-yilda **M.V.Lomonosov** tomonidan ta'riflangan.

Massalar saqlanish qonuniga binoan «*Tabiatning barcha hodisalarida energiya yo'qolib ketmaydi va yo'q narsadan bor bo'lmaydi, u faqat bir shakldan boshqa shaklga qat'iy ekvivalent tarzda o'tishi mumkin*».

Termodinamika I qonunining bir qancha ta'riflari mavjud. Ammo ularning hammasi bir maqsadni – energiyani yo'qolmasligini va o'zaro bir-biriga o'tishining qat'iy ekvivalent ekanligini ifodalaydi.

XIX asrda R.Mayer, G.Gelmgolts, D.Djoul ishlarida bu qonun yanada rivojlantirildi.

1. G.Gelmgolts (1847 yil) ta'rif:

a) alohida olingan (izolirlangan) sistemaning energiyasi o'zgarishsiz qoladi.

b) birinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas (ya'ni tashqaridan energiya olmasdan ishlaydigan mashina qurib bo'lmaydi).

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

Bu ta'rifga binoan yozish mumkin:

$$Q = \Delta U + A$$

(1.3)

Q – sistemaga berilgan issiqlik miqdori.

ΔU – sistema ichki energiyasining o'zgarishi.

A – sistema tomonidan bajarilgan ish.

Bu formula termodinamikaning I qonunning matematik ifodasi. Agar sistemaga berilgan issiqlik (Q) cheksiz kichik bo'lsa, o'zgarishlar ham cheksiz kichik bo'lib, bu ifoda quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

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

(1.4)

Agar $A = P\Delta V$ bo'lsa, $\delta Q = dU + PdV$

(1.5)

Termodinamik jarayonlar uchun I qonunni tadbqiq etsak:

1. $T = \text{const}$ - izotermik jarayonda gaz ideal bo'lsa,

$\Delta U = 0$ bo'ladi va $Q = A = P\Delta V$ kelib chiqadi, ya'ni sistema berilgan issiqlik hisobiga ish bajaradi.

2. $V = \text{const}$ - izoxorik jarayonda $\Delta V = 0$

$A = P\Delta V = 0$ va $Q = \Delta U$ bo'ladi, ya'ni sistemaga berilgan issiqlik uning ichki energiyasi o'zgarishiga sarf bo'ladi.

3. $P = \text{const}$ - izobarik jarayonda

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Bundan

$$(U_2 + PV_2) = H_2$$

$$(U_1 + PV_1) = H_1$$

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

ya'ni sistemaga berilgan issiqlik uning entalpiyasi o'zgarishiga sarflanadi.

4. $Q = \text{const}$ va $S = \text{const}$ - adiabatik jarayonda $A = -\Delta U$

Sistema ichki energiyasining kamayishi hisobiga ish bajaradi.

Termodinamikaning birinchi qonunidan shunday xulosa chiqarish mumkin: energiya sarflamay turib ish bajarib bo'lmaydi. Abadiy ishlaydigan dvigatelning bo'lishi mumkin emas.

TERMOKIMYO

Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar va shuningdek fizikaviy jarayonlar issiqlik ajralishi (*ekzotermik*) yoki yutilishi (*endotermik*) bilan boradi.

O'zgarmas hajm yoki o'zgarmas bosimda borayotgan qaytmas jarayonlarda doimiy haroratda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlikning maksimal miqdori shu **jarayonning issiqlik effekti** deyiladi.

Kimyoviy reaksiyadagi issiqlik effektini o'rganuvchi termodinamikaning bir bo'limi – **termokimyodir**.

Termokimyo – kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlarini; moddalarning bir agregat holatdan ikkinchisiga o'tishidagi issiqlik effektlarini, bir kristall holatdan boshqasiga o'tishdagi energiya effektini; modda hamda sistemalar issiqlik sig'irlarini o'rganadi.

Termokimyoning ahamiyati katta. Uning yordamida turli texnologik jarayonlarning issiqlik balansi hisoblanadi. Ishlab chiqarish qurilmalarining sovutish, isitish bo'yicha apparatlari xarakteristikasi belgilanadi.

Doimiy hajmdagi jarayonlarning issiqlik effekti ichki energiya «U» ning kamayish o'lchovidir. Doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlardagi ajralgan issiqlik entalpiya «H» ning kamayish o'lchovidir. Demak, issiqlik effekti o'zgarmas bosim ($Q_p = \Delta H$) va o'zgarmas hajmda o'rganiladi ($Q_v = \Delta U$).

Kimyoviy reaksiyalarda ΔH , ΔU moddaning dastlabki holatiga va reaksiya mahsulotiga bog'liq. Termokimyoviy reaksiyalarda issiqlik effekti ΔH orqali, yoki sistema entalpiyasi (issiqlik saqlami)ning o'zgarishi orqali ifodalanadi.

Issiqlik effektini ko'rsatish bilan yoziladigan reaksiya tenglamalari *termokimyoviy tenglamalar deyiladi*, masalan:



Jarayonda issiqlik yutilsa **endotermik**, issiqlik ajralib chiqsa **ekzotermik jarayon** deyiladi.

Ekzotermik jarayonlarda dastlabki moddalarning ichki energiyasi mahsulotlar energiya zaxirasidan katta bo'ladi, ya'ni $\Delta U = U_1 - U_2$

$U_1 > U_2$; $H_1 > H_2$ va $\Delta U < 0$; $\Delta H < 0$ bo'ladi.

(*misol*: oksidlanish, gidratlanish, galogenlash, polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari)

Endotermik jarayonlarda aksincha, issiqlik yutilishi hisobiga hosil bo'lgan moddalarning ichki energiyasi ortadi,

$U_1 < U_2$; $H_1 < H_2$ va $\Delta U > 0$; $\Delta H > 0$ bo'ladi.

(*misol*: qaytarilish, degidratlanish, piroliz, gidroliz reaksiyalari)

O'z-o'zidan ma'lumki, reaksiya vaqtida issiqlik ajralsa (+Q bo'lsa), sistemaning issiqlik saqlami kamayadi (-ΔH bo'ladi).

$$Q = -\Delta H$$

Agar reaksiya vaqtida issiqlik yutilsa (-Q), sistemaning issiqlik saqlami esa ortadi (+ΔH), bundan

$$-Q = \Delta H \text{ kelib chiqadi.}$$

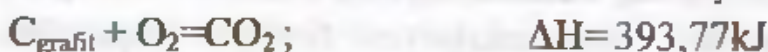
Turli reaksiyalar issiqlik effektini bir - biri bilan solishtirish qulay bo'lishi uchun issiqlik effektlari **standart sharoitda** (**harorat 298K va bosim 101,325 kPa**) 1mol modda uchun o'lchanadi va standart issiqlik effekti deyiladi - ΔH^0 bilan belgilanadi. Jarayonning xarakteriga qarab issiqlik effektlari turlicha bo'ladi, masalan - $\Delta H^0_{\text{h.b.}}$; $\Delta H^0_{\text{yonish}}$; $\Delta H^0_{\text{parch.}}$; $\Delta H^0_{\text{erish.}}$ va h.z.

Misolalar:

- **Hosil bo'lish issiqlik effekti** - $\Delta H^0_{\text{h.b.}}$;



- **Yonish issiqlik effekti** - $\Delta H^0_{\text{yonish}}$;

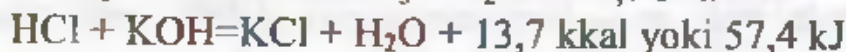




- **Parchalanish issiqlik effekti** - $\Delta H^0_{\text{parch.}}$;



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



Neytrallanish issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan kislota va asosning tabiatiga bog'liq bo'lib, modda xiliga bog'liq emas. Agar kislota va asos kuchli bo'lsa $\Delta H^0_{\text{neyt.}} = 57,4 \text{ kJ}$ ga teng bo'ladi (1 mol suv uchun olingan neytrallanish issiqligi)

Agar kislota yoki asos kuchsiz bo'lsa, unda neytrallanish issiqligi 57,4 kJ dan kichik bo'ladi.

Masalan:



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

Turli erish jarayonida, ya'ni, suyuq moddalar bir-biriga aralashganda, qattiq modda yoki gazlar suyuqlikda eriganda, ma'lum konsentratsiyadagi eritma suyultirilganda hamda kontsentrlanganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori *erish issiqlik effekti deyiladi.*

Ma'lum konsentratsiyadagi eritmani quyidagicha tayyorlash mumkin:

1. Sof eruvchi va erituvchini ma'lum nisbatda aralashtirib;
2. Suyultirilgan eritmani kontsentrlab, ya'ni eritmaga eruvchi qo'shib;
3. Kontsentrlangan eritmani suyultirib, ya'ni, eritmaga erituvchi qo'shib.

Bu jarayonlarning barchasida issiqlik ajraladi yoki yutiladi.

1 mol tuz juda ko'p miqdordagi (300-400ml) toza erituvchida eriganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori **tuzlarning erish issiqligi** deyiladi.

Tuzlarning erish jarayoni ikki bosqichda boradi:

1. Modda kristall panjarasining buzilishi va uni ionlarga dissotsialanishi (endotermik jarayon)
2. Ionlarning solvatlanishi yoki gidratlanishi (ekzotermik jarayon)

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

ya'ni, kristall (qattiq) moddaning suyuq erituvchidagi erish issiqlik effektini – erish jarayonida sodir bo'ladigan ikki jarayonning issiqlik effektlari yig'indisi deb qarash mumkin.

Integral erish issiqlik effekti H_1 – 1 mol eruvchi modda – n mol toza erituvchida erib, m – konsentratsiyali eritma hosil qilganda ajralgan yoki yutilgan issiqlik miqdoridir.

Bir mol eruvchi modda ma'lum konsentratsiyali juda katta hajmdagi eritmada eriganda ajralgan yoki yutilgan issiqlik – konsentrlash partsial yoki **differensial erish issiqlik effekti** (ΔH_e) deyiladi.

Ma'lum konsentratsiyali eritmaga 1 mol erituvchi qo'shilganda ajralgan yoki yutilgan issiqlik suyultirishni partsial yoki **differensial issiqligi** (ΔH_e) deyiladi.

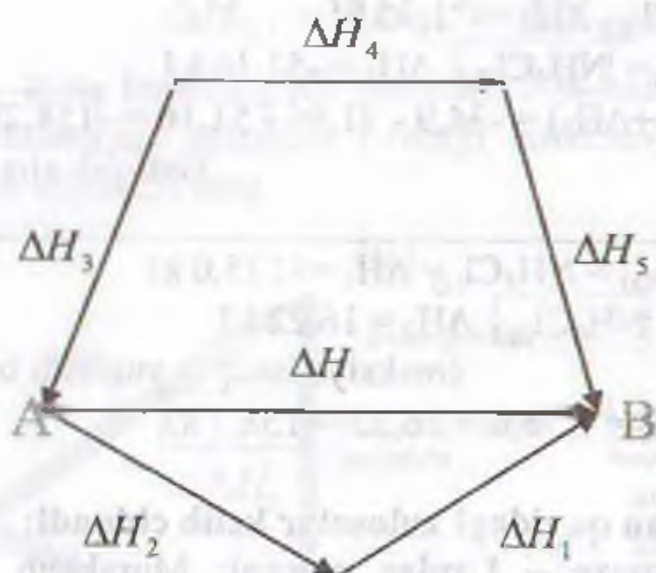
Reaksiyaning issiqlik effekti tajriba yo'li bilan yoki termokimyoviy hisoblash yordamida aniqlanadi. Issiqlik effekti 1 mol modda uchun kJ/mol birlikda hisoblanadi. (Termokimyoda energiyaning o'lchov birligi sifatida ko'pincha Joul qo'llaniladi – 1 kal=4,184J).

Hozirgi vaqtda ko'p moddalar uchun hosil bo'lish, yonish issiqlari aniqlangan, ularning qiymatlari jadvallarda beriladi.

Gess qonuni – 1836-yilda rus olimi G.I. Gess juda ko'p tajribalar asosida termokimyoning asosiy qonunini – **reaksiya issiqlik yig'indisining doimiylik qonunini ta'rifladi**:

Reaksiyaning issiqlik effekti uni olib borish yo'liga bog'liq bo'lmay, reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq.

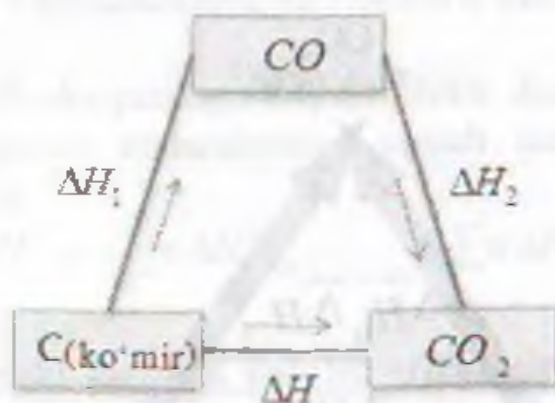
Faraz qilaylik A moddadan B moddaga o'tish jarayonini o'rganayotgan bo'laylik. O'tish jarayoni turlicha bo'lsin:



Gess qonuniga muvofiq: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$,
ya'ni, bu qonun bo'yicha reaksiyaning umumiy issiqlik effekti reaksiyalar qaysi usulda olinishidan qat'iy nazar doim bir xil bo'ladi.

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

I usul:

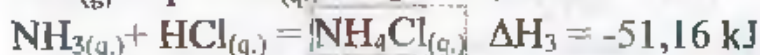


II usul:



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

a) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{aq.} = \text{NH}_3(\text{q})$ $\Delta H_1 = -34,9 \text{ kJ}$ (ammiakning suvdagi eritmasi)



$$\Delta H = (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3) = -34,9 - 71,96 - 51,16 = -158,2 \text{ kJ}$$

(issiqlik ajralib chiqadi)



(reaksiya issiqlik yutilishi bilan boradi)

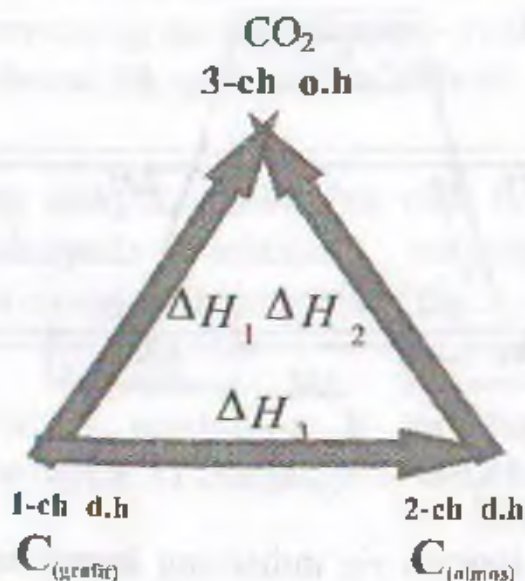
$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -175,0 + 16,22 = -158,7 \text{ kJ}$$

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1-xulosa. Lavuaze – Laplas qonuni: Murakkab moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lish issiqlik effekti, uning oddiy moddalarga parchalanish issiqligiga qiymat jihatdan teng, lekin ishora jihatdan qarama-qarshi

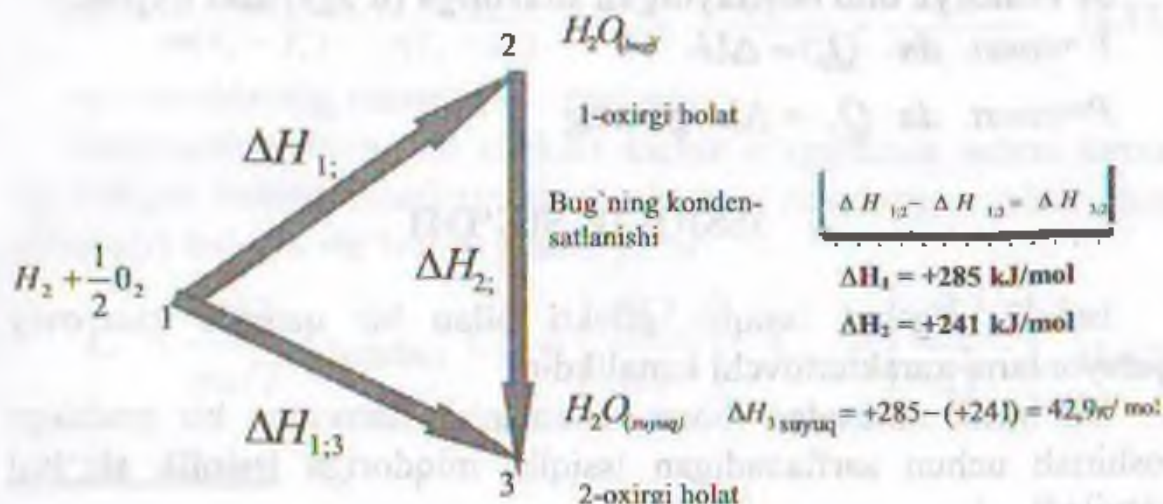
$$\Delta H_{h/b}^0 = -\Delta H_{parch}^0 \quad (1.6)$$

2-xulosa. Agar kimyoviy reaksiya ikkita dastlabki holatdan bitta oxirgi holatga o'tish ko'rinishida bo'lsa, unda har xil boshlang'ich holatga ega bo'lgan ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi birinchi dastlabki holatdan ikkinchi dastlabki holatga o'tish issiqlik effektiga teng.



$$\Delta H_{1;3} - \Delta H_{2;3} = \Delta H_{1;2}$$

3-xulosa. Bitta boshlang'ich holatdan 2 ta oxirgi holatga o'tish issiqlik effektlarining ayirmasi 1-oxirgi holatdan 2-oxirgi holatga o'tish issiqlik effektiga teng.



4-xulosa. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulot hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayirmasiga teng (oddiy maddalarni issiqlik effekti nolga teng).

$$\Delta H^0_{\text{reak.}} = \sum n \Delta H^0_{\text{h/b mahs}} - \sum n \Delta H^0_{\text{h/b dast. modda}} \quad (1.7)$$

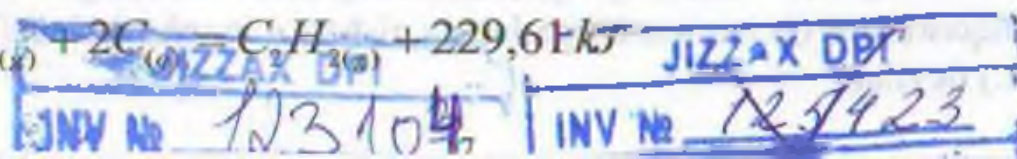
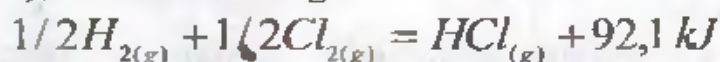
Bu yerda n – moddalarning stexiometrik koeffitsientlar.

5-xulosa. Reaksiyaning issiqlik effekti dastlabki moddalarning yonish issiqligidan mahsulotning yonish issiqliklari yig'indisini ayirmasiga teng

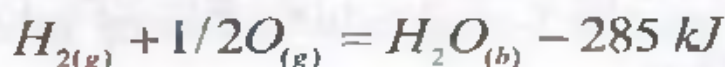
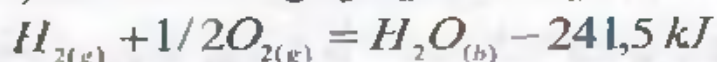
$$\Delta H^0_{\text{reak}} = \sum n \Delta H^0_{\text{yonish, dast. modda}} - \sum n \Delta H^0_{\text{yonish mahs}} \quad (1.8)$$

Reaksiya yoki jarayon issiqlik effektining qiymati quyidagi omillarga bog'liq:

1). modda tabiatiga



2) moddalarning agregat holatiga



3) reaksiya olib borilayotgan sharoitga (o'zgarmas hajmda)

$$V = \text{const} \text{ da } Q_V = \Delta U$$

$$P = \text{const} \text{ da } Q_P = \Delta H \text{ ga teng}$$

ISSIQLIK SIG'IMI

Issiqlik sig'imi issiqlik effekti bilan bir qatorda kimyoviy jarayonlarni xarakterlovchi kattalikdir.

Bir birlik massadan iborat sistemaning haroratini bir gradusga oshirish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga issiqlik sig'imi deyiladi.

Issiqlik sig'imi 1kg modda uchun hisoblansa, solishtirma issiqlik sig'imi deyiladi (birligi – kJ/kg)

1mol moddani 1gradusga isitish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdori molyar issiqlik sig'imi deyiladi. O'lchov birligi kJ/mol·K. Atom uchun hisoblansa, atom issiqlik sig'imi; vaholanki, molyar issiqlik sig'imi molekula tarkibidagi elementlar atom issiqlik sig'imlarining yig'indisiga teng.

O'lchangan sharoitiga qarab izoxor (C_V) va izobar (C_P) issiqlik sig'imiga bo'linadi:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q_V}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P \quad (1.9)$$

Qanday bo'lsin bir moddani, masalan, 10 dan 11°C gacha yoki 100 dan 101°C gacha isitish uchun turli miqdorda issiqlik kerak bo'ladi. Shunga ko'ra, chin va o'rtacha issiqlik sig'imi tushunchalari kiritilgan.

Modda T_1 dan T_2 gacha isitilganda sarflangan issiqlik miqdorining (Q) harorat o'zgarishiga nisbati o'rtacha issiqlik sig'imi (C) deyiladi.

$$\bar{C} = \frac{Q}{m\Delta T} \quad \text{yoki} \quad \bar{C} = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \quad (1.10)$$

bundan

$$\bar{C}_v = \frac{Q_v}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta U}{n(T_2 - T_1)} \quad \bar{C}_p = \frac{Q_p}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2 - T_1)} \quad (1.11)$$

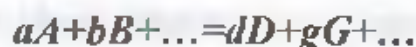
m – moddaning massasi; n – mol soni.

Sistemaning haroratini cheksiz kichik o'zgartirish uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorining shu harorat miqdoriga nisbati **chin** (haqiqiy) issiqlik sig'imi deyiladi, ya'ni:

$$C = \frac{\delta Q}{mdT} \quad \text{bundan} \quad C_v = \left[\frac{\delta Q_v}{dT} \right]_v \quad C_p = \left[\frac{\delta Q_p}{dT} \right]_p \quad (1.12)$$

REAKSIYA ISSIQLIK EFFEKTINING HARORATGA BOG'LIQLIGI. KIRXGOFF QONUNI

Jarayon issiqlik effektining haroratga bog'liqligini Kirxgoff qonuni tushuntiradi. Reaksiya olib borilayotgan harorat o'zgarishi bilan issiqlik effektining qiymati ham o'zgaradi, ya'ni $\Delta H = f(T^0)$. Bu qonun shu o'zgarishni miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Masalan, o'zgarmas bosimda quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin:



a, b, d, g – stexiometrik koeffitsiyentlar.

Bu reaksiyada entalpiyaning o'zgarishi

$$\Delta H = \sum \Delta H_{mahs} - \sum \Delta H_{dast} = (dH_D + gH_G) \dots - (aH_A + bH_B + \dots) \quad (1.13)$$

bo'ladi. $\Delta H = f(T)$ ifodasini topish uchun tenglamani harorat (T) bo'yicha differensiallanadi:

$$\left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right]_p = \left(\left[d \cdot \frac{\partial \Delta H_D}{\partial T} \right]_p + \left[g \cdot \frac{\partial \Delta H_G}{\partial T} \right]_p - \left[b \cdot \frac{\partial \Delta H_B}{\partial T} \right]_p + \left[a \cdot \frac{\partial \Delta H_A}{\partial T} \right]_p \right) \quad (1.14)$$

Ma'lumki:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Demak:

$$\left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right]_p = (dC_{pD} + gC_{pG} + \dots) - (aC_{pA} + bC_{pB} + \dots) = \Delta C_p \text{ bo'ladi.}$$

Bu yerda:

ΔC_p – mahsulotlar issiqlik sig‘imining yig‘indisi bilan dastlabki moddalarning issiqlik sig‘imi yig‘indisining farqi.

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p$$

va

$$\Delta H = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.15)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

bunda, $\Delta H_2, \Delta H_1$ lar T_2 va T_1 dagi entalpiya o‘zgarishlari. Agar kimyoviy jarayon izoxorik sharoitda bo‘lsa:

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \text{ va umuman,}$$

$$Q_2 = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (1.16)$$

Bu Kirxgoff qonunining matematik ifodasidir.

$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ va $H = U + PV$ tenglamalarni yechish uchun issiqlik sig‘imlarining haroratga bog‘liqligi ma’lum bo‘lishi kerak. Katta aniqlik zarur bo‘lmaganda bu integralni taqribiy yechish mumkin. Birinchi taxminda $\Delta C_p = 0$ deb qabul qilish mumkin, ya’ni dastlabki moddalar issiqlik sig‘imining yig‘indisi mahsulotlar issiqlik sig‘imining yig‘indisiga teng, deb taxmin qilinganda $\Delta H_2 = \Delta H_1$, bo‘ladi.

Ikkinchi taxminga ko‘ra, $\Delta C_p = \text{const}$ deb olinadi, ya’ni issiqlik

sig'imi harorata bog'liq holda o'zgarmaydi, deyiladi. Bu taxmin birinchi taxminga nishatan kamroq noaniqlikka olib keladi. Bu yerda ΔC_p ni turg'un son sifatida qabul qilish mumkin:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (1.17)$$

Termokimyoviy hisobotlarda T_1 dagi ΔH_1 o'rinda standart qiymatlar ΔH_{298}^0 olinadi:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.18)$$

ΔH_T – T haroratdagi entalpiyaning o'zgarishi va u 298 K ga teng bo'ladi $\Delta H_{298} = \left(\sum \Delta H_{298}^0 \right)_{\text{mahsulotlar}} - \left(\sum \Delta H_{298}^0 \right)_{\text{dastlabki moddalar}}$.

Agar aniq hisoblash kerak bo'lsa $\Delta C_p = f(T)$ ni e'tiborga olish kerak.

Odatda, issiqlik sig'imini haroratga bog'liqligi ko'p hadli empirik formula ko'rinishida beriladi:

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad - \text{oddiy moddalar va noorganik moddalar}$$

uchun $c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ – organik moddalar uchun.

Ko'p moddalar uchun $a, b, \dots$ larning qiymati ma'lumotnomalarda berilgan. Ma'lumotnomalardan tenglamadagi a, b qiymatlarini olib, integral ostiga olinadi.

Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning ΔH_{298}^0 qiymatini $\Delta C_p = f(T)$ bog'lanishning empirik tenglamasidan va $a, b, d, \dots$ larning qiymatini ma'lumotnomalardan topib integrallanadi.

Agar, $\sum C_1 = \sum C_2$ bo'lsa, jarayonning issiqlik effekti o'zgarmaydi, ya'ni issiqlik effekti haroratga bog'liq bo'lmay qoladi.

Tajriba qismi:

1-LABORATORIYA ISHI.

1.1. TUZLARNING INTEGRAL ERISH ISSIQLIGINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Fizikaviy va kimyoviy jarayonlar issiqlik effekti o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Shu jumladan ma'lum og'irlikda olingan tuzlar erituvchida eriganida issiqlik ajralib chiqishi yoki yutilishi kuzatiladi. O'quv mashg'ulotining maqsadi biror birikmaning erish jarayonidagi (*eritma hosil bo'lishidagi*) ajralib chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdorini aniqlashdan iborat.

Tuzlarning erish issiqligi kalorimetrlarda aniqlanadi.

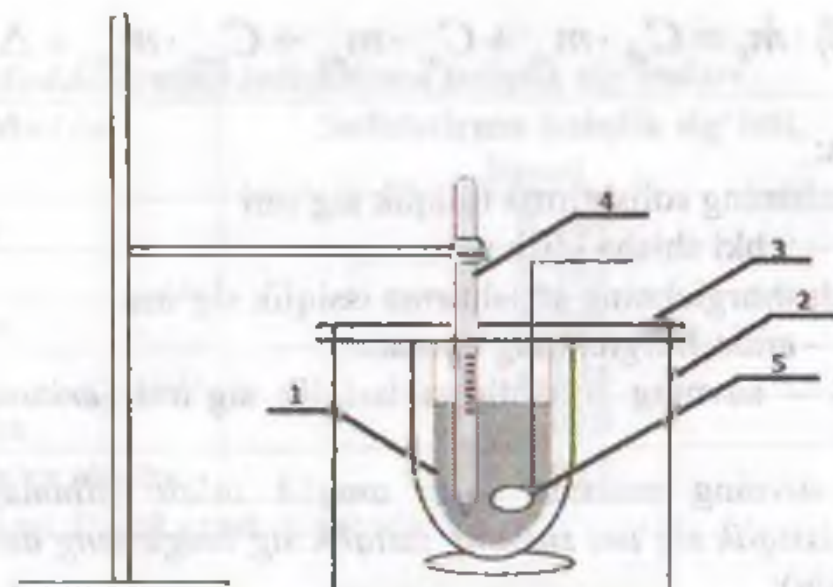
Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *kalorimetr, sekundomer, termometr, o'lchov silindri, distillangan suv va suvda yaxshi eriydigan tuzlar.*

Fizik - kimyoviy hisoblarni bajarish uchun moddalarning issiqlik sig'imlarini, erish, solvatlanish jarayonlarini, bug'lanish, suyuqlanish, sublimatlanish va kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini bilish zarur. Ushbu kattaliklarni o'lchash uchun turli xil eksperimental usullar mavjuddir. Uy haroratiga yaqin haroratlarda ($20-25^{\circ}\text{C}$) *kalorimetrik usul* keng qo'llaniladi. Quyida oddiy laboratoriya kalorimetrining rasmi keltirilgan (I.1-rasm).

Kalorimetr ikki qavatli ichki idish (1) va tashqi stakan (2), teshiklari bo'lgan qopqoq (3), Bekman termometr (4) va aralashtirgich (5) dan iborat. Ichki va tashqi stakanlar orasidagi havo issiqlik almashinuvini saqlash uchun xizmat qiladi.

Kalorimetrik tajribalarda issiqlik effektining qiymati va ishorasi kalorimetr haroratining o'zgarishidan (Δt) aniqlanadi.

Haroratning o'zgarishi (Δt)ni topishda *grafik usulidan* foydalaniladi. Grafik millimetrli qog'ozdagi koordinatalar chizig'ida abstsissa o'qiga **vaqt**, ordinata o'qiga **haroratning qiymatlari** qo'yib chiziladi.



1.1-rasm. Laboratoriyada qo'llaniladigan oddiy kalorimetr qurilmasi

Kalorimetr issiqlik sig'imini aniqlash

Kalorimetrik usulda moddalarning erish issiqligini aniqlash uchun shu kalorimetrik sistemaning *issiqlik sig'imini* — *kalorimetrning hamma qismlarini bir gradusga isitish uchun ketgan issiqlik* miqdorini (*kalorimetr doimivsini*) aniqlash kerak. Kalorimetrning issiqlik sig'imini aniqlash uchun shu kalorimetrdagi eritma va u bilan bevosita aloqada bo'lgan kalorimetr qismlarining issiqlik sig'irlarining yig'indisini olish mumkin.

$$C_k = \sum m_i C_i$$

bu yerda

m_i — eritma va asbob qismlarining massasi;

C_i — ularning solishtirma issiqlik sig'irlari.

Ya'ni, bu kattalik kalorimetрни termometr, aralashtirgich, suv va tuz bilan birgalikda 1°C isitish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori (J/grad).

1-jadvalda ayrim moddalarning issiqlik sig'irlari qiymatlari keltirilgan bo'lib, kalorimetr issiqlik sig'imi (C_k)ning qiymatini topish uchun shisha idish, aralashtirgich va eritmaning issiqlik sig'irlarini ularning massalariga ko'paytirib, yig'indisi olinadi.

$$C_k = \sum C_i \cdot m_i = C_{sh} \cdot m_{sh} + C_{ar} \cdot m_{ar} + C_{suv} \cdot m_{suv} + \Delta V \cdot 0,46$$

Bu yerda:

C_{sh} – shishaning solishtirma issiqlik sig'imi

m_{sh} – ichki shisha idish massasi;

C_{ar} – aralashtirgichning solishtirma issiqlik sig'imi;

m_{ar} – aralashtirgichning massasi;

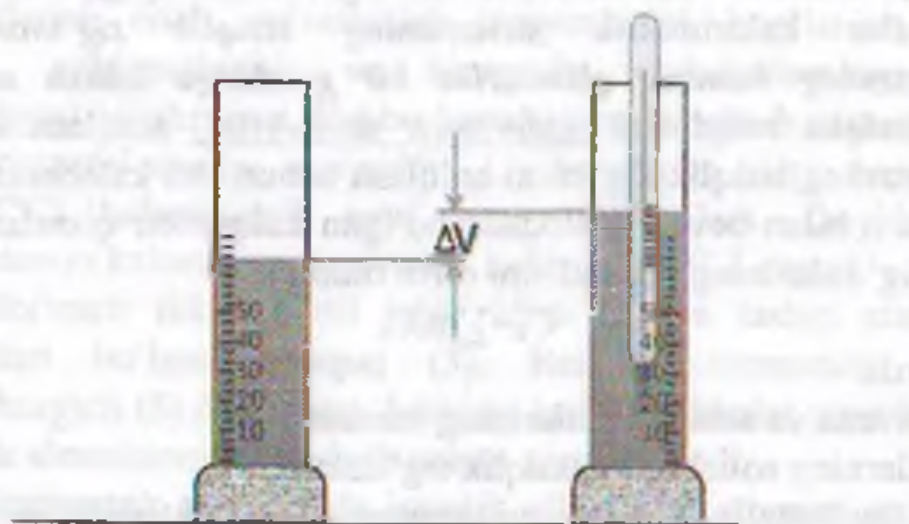
C_{suv} – suvning solishtirma issiqlik sig'imi (*erituvchi suv bo'lsa*);

m_{suv} – suvning massasi (*o'ta aniqlik talab qilinmaganida, eritmaning issiqlik sig'imi suvning issiqlik sig'imiga teng deb qabul qilish mumkin*);

ΔV – termometrning suyuqlikka botib turgan hajmi;

0,46 – shisha va simobning o'rtacha solishtirma issiqlik sig'imi.

Termometrning eritmaga botirilgan qismining issiqlik sig'imi **1,92 J/grad.** ga teng. Termometrning eritmaga botirilgan qismining hajmini (ΔV) bilish uchun uni oddiy suvga botirib turib, suyuqlikning ko'paygan qismining hajmi o'lchab olinadi:



1.2-rasm. Termometrning botib turgan qismining hajmini aniqlash

Moddalarning solishtirma issiqlik sig'imi

Modda	Solishtirma issiqlik sig'imi, J/grad.
Latun	0,389
Mis	0,381
Shisha	0,791
Suv	4,184
Probka	2,029
Simob va shisha	1,924

* - o'lchami J/mol.grad. hisobida.

Jarayonning issiqlik effektini aniqlash

" C_k " va Δt ni bilgan holda jarayonning issiqlik effekti hisob topi-ladi. Ko'pchilik kalorimetrik o'lchashlarda umumiylik bor. Ular shundan iborat:

-kalorimetr reaksiyasida haroratning o'zgarishi Δt ni va kalorimetr sistemasining issiqlik sig'imi C_k ni bilib olib, entalpiya o'zgarishini

$$\Delta H = C_k \cdot \Delta t$$

formuladan hisoblab, issiqlik effektlarini aniqlash yoki sistemaga ma'lum miqdorda issiqlik berib, haroratning o'zgarishini kuzatib, issiqlik sig'imlarini hisoblash

$$C_k = \Delta H / \Delta t$$

(bitta noma'lum issiqlik sig'imidan tashqari hammasi ma'lum bo'lishi kerak) mumkin.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: Ishni kalorimetr qismlarini (*kichik shisha idish, aralashtirgich*) ni tarozida tortishdan boshlash zarur. Keyin 200ml suv ichki idishga quyiladi va qurilma yig'ilib, idishdagi suv magnit aralashtirgich yoki mexanik aralashtirgich bilan intensiv ravishda aralashtirilib boriladi. Tajribaning aniq bajarilishi aralashtirish jarayonining bir maromda borishiga bog'liq. Butun tajriba uchun 30 daqiqa yetarli bo'lib, uni uch davrga bo'lish mumkin:

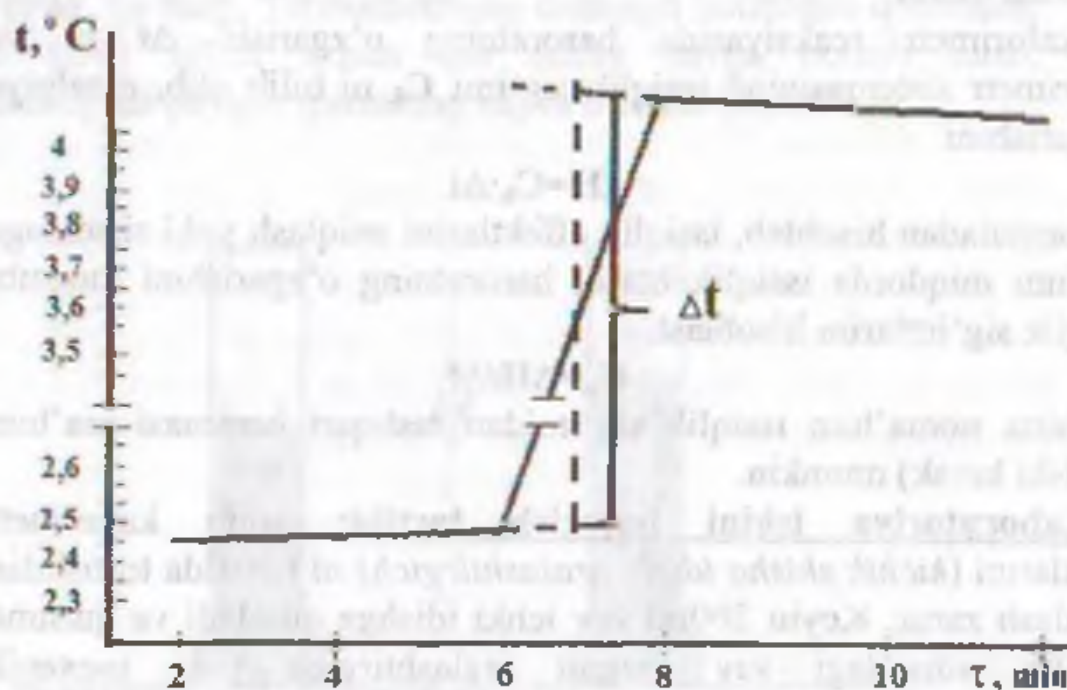
1. **Boshlang'ich davr.** Bu davrda idishdagi suv intensiv ravishda aralash-tirilib, har 1 minutda(10 minut davomida) harorat o'zgarishi

kuzatib boriladi. Vaqt sekundomer yordamida o'lchanadi. Haroratning o'zgarishi jadvalning boshlang'ich davriga qayd etib boriladi.

2. **Asosiy davr.** Bu bochqichda aralashtirilayotgan suvga 6g o'rganilayotgan tuzdan solinib, aralashtirish davom etiriladi va har 15 sekunda harorat o'zgarishi yozib boriladi.

3. **Yakunlovchi davr.** Bu davrda aralashtirilayotgan tuz eritmasining harorati kuzatib boriladi. Natijalar jadvalning ikkinchi qismiga yozib olinadi (5-7ta o'lchov).

Ish hisoboti: Haroratning o'zgarishi (Δt) grafik usulda topiladi. Uning uchun olingan natijalarni $t^n = f(\text{vaqt})$ grafigiga ko'chiriladi. Hosil qilingan chizmada egrilar va urinmalar o'tkazilib, asosiy davrning teng yarim nuqtasidan urinmalar bilan kesishguncha perpendikulyar o'tkaziladi. Perpendikulyarning urinmalar bilan kesishgan nuqtalarining orasidagi masofa Δt beradi.



1.3 – rasm. Tuzning ekzotermik erish haroratini vaqt mobaynida o'zgarishi

Moddaning erish issiqlik effekti quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\Delta H_i = \frac{C_k \cdot \Delta t}{g} \cdot M \quad (1.19)$$

ΔH_i – integral erish issiqligi;

g – tuzning og'irligi;

Δt – haroratning farqi;

C_k – kalorimetrlning umumiy issiqlik sig'imi;

M – moddaning molekulyar massasi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

τ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_1											
t_2											

1.2. SIRKA KISLOTASINING NEYTRALLANISH ISSIQLIGINI ANIQLASH

Ish tartibi:

Bunda 1-vazifani bajarishda kerak bo'lgan kalorimetrdan foydalaniladi.

1. 50 ml hajmli o'lchov kolbasiga 0,6 qattiq sirka kislota quyiladi. Keyin kolba chizig'igacha suv quyib suyultiriladi. Kislota harorati xona haroratiga tenglashgach, kalorimetrga quyiladi.

2. 0,4 g natriy gidroksid tarozida tortib olinib, 50 ml li o'lchov kolbasiga solinadi. Unga oz-ozdan distillangan suv solib eritiladi. Ishqor erib bo'lgach, kolba chizig'igacha suv bilan to'ldirilib, xona haroratigacha sovutiladi.

3. Ishqor eritmasi ampulaga quyiladi. Ampula kalorimetr ichki idishiga joylashtiriladi va ohistalik bilan shisha tayoqcha yordamida sindiriladi. Shundan so'ng eritma aralashtirgich bilan aralashtirilib turgan holda harorat o'zgarishi kuzatiladi hamda Δt aniqlanadi.

4. Neytrallanish issiqligi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$\Delta H_{\text{neytr.}} = K \cdot \Delta t$$

Tajribada 0,01 mol sirka kislota va 0,01 mol natriy gidroksid olingan edi. Neytrallanish issiqligini 1 g.ekv ga nisbatan hisoblanadi.

Amaliy mashg'ulot.

Mavzuga oid misollar

1. 90g suv qaynash haroratida bug'langanda ichki energiyasi o'zgarishini hisoblang. Suvning normal bosimdagi yashirin bug'lanish issiqligi 40714 J/mol.

Yechish: Termodinamikaning I qonuniga binoan $Q=A+\Delta U$

$$\Delta U=Q - A=Q - P\Delta V$$

$P\Delta V = P(V_{\text{bug'}} - V_{\text{suyuuq}}) = P V_{\text{bug'}} \rightarrow V_{\text{bug'}} \gg V_{\text{suv}}$ bo'lgani uchun
Ideal gazlar qonuni tenglamasiga asosan:

$$PV=nRT=A$$

$$A = nRT = \frac{g}{M} \cdot RT = \frac{90}{18} \cdot 8,31 \cdot 373 = 15498J$$

$$\Delta U = Q - A = 40714 - 15498 = 25216 \text{ J}$$

ΔU musbat, shuning uchun bug'lanishda yutilayotgan issiqlik ichki energiyaning ortishiga sarf bo'ladi.

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad U_2 > U_1$$

2. 30 l ideal gaz 96460 Pa, 24°C da izotermik siqildi. Gaz hajmi 5 marta kamayganda qancha issiqlik ajraladi?

Yechish: Izotermik jarayonda bajarilgan ish

$$A_i = Q_i = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,303 \cdot nRT \lg \frac{V_2}{V_1};$$

Mollar sonini ideal gaz holat tenglamasidan aniqlaymiz

$$PV = nRT \rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{96460 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 297} = 1,17 \text{ mol}$$

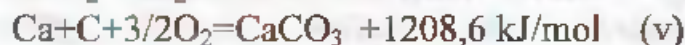
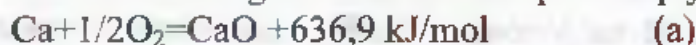
$$\text{Bundan } Q_i = 2,303 \cdot 1,17 \cdot 8,31 \cdot 297 \lg \frac{6}{30} = 6653,44 \lg 0,2 = -4650,75$$

$$J = -4,65 \text{ kJ}$$

3. Kalsiy karbonatning parchalanish reaksiyasi issiqlik effektini hisoblang.



Mahsulotlarning hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:



Gess qonunidan kelib chiqadigan 1-xulosadan foydalanamiz.

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{r-ya} &= \sum (n \cdot \Delta H^0_{h/b})_{mah-t} - \sum (n \cdot \Delta H^0_{h/b})_{dast.modda} \\ \Delta H^0_{r-ya} &= \sum (n \cdot \Delta H^0_{h/b} \text{CaO} + \Delta H^0_{h/b} \text{CO}_2)_{mah-t} - \sum (n \cdot \Delta H^0_{h/b} \text{CaCO}_3)_{dast.modda} = \\ &= -636,9 - 394 + 1208,6 = 177,7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

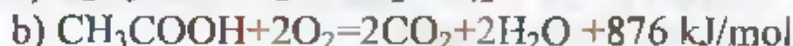
4. Etilatsetat hosil bo'lish reaksiyasining standart issiqlik effektini hisoblang.



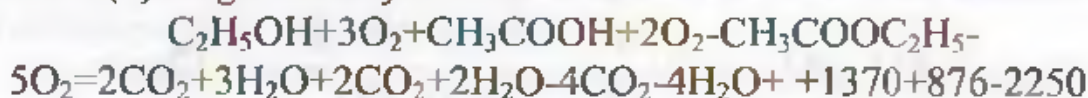
Etil spirti, sirka kislota va etilatsetatning yonish reaksiyalari standart issiqlik effektlari mos ravishda - 1370 kJ/mol, 876 kJ/mol, 2250 kJ/molga teng.

Yechish: Ushbu reaksiyaning issiqlik effektini bir necha usul bilan hisoblash mumkin:

1. Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning termokimyoviy reaksiyalari:



Berilgan termokimyoviy reaksiyalarni kombinatsiyalaymiz va reaksiyada ishtirok etmaydigan kislorod va uglerod (IV)-oksidni qisqartirib yuboramiz. Buning uchun (a) va (b) tenglamalarni qo'shib (d) tenglamani ayiramiz.



Qisqartirishlardan so'ng quyidagilar hosil bo'ladi:



2. Gess qonunining 2- xulosasini tadbiq etamiz:

$$\Delta H^0_{r-yu} = \sum (n \cdot \Delta H^0_{yonish})_{dast.modda} - \sum (n \cdot \Delta H^0_{yonish})_{mah-t}$$

$$\Delta H^0_{r-yu} = \sum (n \cdot \Delta H^0_{yonish} \text{ } C_2H_5OH + \Delta H^0_{yonish} \text{ } CH_3COOH)_{dast.modda} - \sum (n \cdot \Delta H^0_{yonish} \text{ } CH_3COOC_2H_5)_{mah-t} =$$

$$-1370 - 876 + 2250 = -4 \text{ kJ/mol}$$

5. 298K da $P = \text{const}$ va $V = \text{const}$ bo'lgan sharoitdagi reaksiya $4CO + 2SO_2 = S_{2(g)} + 4CO_2$ ning issiqlik effektini aniqlang (moddalarning standart hosil bo'lish issiqlik effektini ma'lumotnomadan oling).

Yechish: Ushbu reaksiyaning issiqlik effektini hisoblashda quyidagi formuladan foydalanamiz:

$$\Delta H^0_{r-yu} = \sum (n \cdot \Delta H^0_{h/b})_{mah-t} - \sum (n \cdot \Delta H^0_{h/b})_{dast.modda}$$

$$\Delta H^0_{298} = (0 + 4 \cdot (-393,51)) - (4 \cdot (-110,5) + 2 \cdot (-296,9)) = -1574,04 - (-1035,8) = -538,24 \text{ kJ}$$

$$\Delta U^0_{298} = \Delta H^0_{298} - \Delta nRT = -538,24 \cdot 10^3 - (-1) \cdot 8,31 \cdot 298 = -538240 + 2476,38 = -535763,62 \text{ J} \approx -535,8 \text{ kJ}$$

6. 0°C dan 1350°C gacha qizdirilganda 50kg suyuq misning entalpiyasini hisoblang. Bunda

a) misning yashirin suyuqlanish issiqligi $l_s = 206 \text{ kJ/kg}$;

b) suyuq misning solishtirma issiqlik sig'imi $0,494 \text{ kJ/kg}\cdot\text{grad}$;

v) $T_{\text{suyuq}} = 1084^{\circ}\text{C}$

g) qattiq misning $0-1084^{\circ}\text{C}$ orasidagi haqiqiy issiqlik sig'imi

$$C_q = 0,382 + 1,13 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

Yechish: 1350°C dagi suyuq misning entalpiyasini quyidagicha topamiz:

$$\Delta H_{\text{Cu}} = \Delta H_1 + l_{\text{suyuq}} + \Delta H_2 \quad (\text{misning massasi hisobga olinadi})$$

ΔH_1 - qattiq misning 0°C dan suyuqlanish harorati 1084°C gacha qizdirilgandagi entalpiyasi;

l_{suyuq} - yashirin suyuqlanish issiqligi;

ΔH_2 - misni suyuqlanish haroratidan 1350°C gacha qizdirilgandagi entalpiyasi.

$\Delta H = C_q dt$ tenglamani integrallaymiz

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 50 \int_0^{1084} (0,382 + 1,13 \cdot 10^{-4} t) dt = 50 \left[\int_0^{1084} 0,382 dt + \int_0^{1084} 1,13 \cdot 10^{-4} t dt \right] = \\ &= 50 \left[0,382 \cdot 1084 + 1,13 \cdot 10^{-4} \frac{(1084)^2}{2} \right] = 27343,45 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$S_{\text{suyuq}} = 50 \cdot 206 = 10300 \text{ kJ.}$$

ΔH_2 ni hisoblashda $\Delta H = S_{\text{suyuq}} \Delta t$ tenglamadan foydalanamiz.

$$\Delta H_2 = 50 \cdot 0,494 (1350 - 1084) = 6570,2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{Cu}} = \Delta H_1 + S_{\text{suyuq}} + \Delta H_2 = 27343,45 + 10300 + 6570,2 = 44213,65 \text{ kJ}$$

7. $\text{ZnS}_{(q)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} = \text{ZnO}_{(q)} + \text{SO}_{2(g)}$ reaksiyasining 800°C da entalpiya o'zgarishini hisoblang. Reaksiyaning issiqlik sig'imi bilan harorat orasidagi bog'lanish quyidagicha:

$$C_p^{\text{ZnS}(q)} = 54 \cdot 10^3 + 4,96 \cdot T - 8,12 \cdot 10^8 T^{-2} \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{\text{ZnO}(q)} = 47,6 \cdot 10^3 + 4,8 \cdot T - 8,25 \cdot 10^8 T^{-2} \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{\text{O}_2(g)} = 31,5 \cdot 10^3 + 3,39 \cdot T - 3,77 \cdot 10^8 T^{-2} \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{\text{SO}_2(g)} = 71,5 \cdot 10^3 + 10,73 \cdot T - 12,72 \cdot 10^8 T^{-2} \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

Moddalarning oddiy elementlardan hosil bo'lish issiqliklari

$$(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{ZnS}} = -203 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

$$(\Delta H_{298}^\circ)_{ZnO} = -348 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

$$(\Delta H_{298}^\circ)_{SO_2} = -297 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

Yechish: 800°C yoki 1073K da entalpiya o'zgarishini

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a_0(T-298) + \frac{\Delta a_1}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta a_2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

formula bo'yicha hisoblaymiz.

$$\Delta H_{1073}^\circ = \Delta H_{298} + \Delta a_0(1073-298) +$$

$$\frac{\Delta a_1}{2}(1073^2 - 298^2) - \Delta a_2\left(\frac{1}{1073} - \frac{1}{298}\right);$$

Δa_0 , Δa_1 va Δa_2 ni $\Delta a_0 = U(n\Delta a_0)_{\text{oxirgi}} - U(n\Delta a_0)_{\text{bosh}}$ formula bo'yicha topamiz:

$$\Delta a_0 = 47,6 \cdot 10^3 + 71,5 \cdot 10^3 - 54 \cdot 10^3 - \frac{3}{2} \cdot 31,5 \cdot 10^3 = 17,3 \cdot 10^3$$

$$\Delta a_1 = 4,8 + 10,73 - 4,96 - \frac{3}{2} \cdot 3,39 = 5,5$$

$$\Delta a_2 = -8,25 \cdot 10^8 - 12,72 \cdot 10^8 + 8,12 \cdot 10^8 + \frac{3}{2} \cdot 3,77 \cdot 10^8 = -7,19 \cdot 10^8$$

Gess qonunining 1-xulosasidan foydalanib, reaksiyaning standart issiqlik effektini hisoblaymiz:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= (\sum \Delta H_{b/b})_{\text{maxc.}} - (\sum \Delta H_{h/h})_{\text{bosh.m.}} = \\ &= 442 \cdot 10^6 + 13,41 \cdot 10^6 + 2,92 \cdot 10^6 - 1,74 \cdot 10^6 = \\ &= -427,41 \cdot 10^6 \text{ J/kmol} \end{aligned}$$

800°C dagi issiqlik effekti:

$$\Delta H_{1073} = -$$

$$442 \cdot 10^6 + 17,3 \cdot 10^3 \cdot 775 + \frac{5,5}{2} \cdot 1,06 \cdot 10^6 + 7,19 \cdot 10^8 (-2,42 \cdot 10^{-3}) =$$

$$= -4,42 \cdot 10^6 + 13,41 \cdot 10^6 + 2,92 \cdot 10^6 - 1,74 \cdot 10^6 = -427,41 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

8. 500K haroratdagi $4CO + 2SO_2 = S_{2(g)} + 4CO_2$ reaksiyaning issiqlik effektini aniqlang (T=298K dagi standart issiqlik effekti va issiqlik sig'imining qiymatlari ma'lumotnomadan olinadi).

Yechish: Turli haroratlar uchun issiqlik effekti Kirxgoff qonuni asosida topiladi, bunda quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT$$

Ushbu formulani integraldan ozod etsak, u holda quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3)$$

Gess qonunining 1-xulosasidan foydalanib, reaksiyaning 298K dagi standart issiqlik effekti va issiqlik sig'irlarini ma'lumotnomadan olib hisoblaymiz:

$$\Delta H_{r-ya}^0 = \sum (n \cdot \Delta H_{h/b}^0)_{mahsulot} - \sum (n \cdot \Delta H_{h/b}^0)_{dastlabki}$$

$$\Delta H_{298}^0 = (0 + 4 \cdot (-393,51)) - (4 \cdot (-110,5) + 2 \cdot (-296,9)) = -1574,04 - (-1035,8) = -538,24 \text{ kJ}.$$

$$\Delta a = -7,2 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}; \Delta b = 29,47 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol} \cdot \text{grad}; \Delta c = -20,98 \text{ J/mol} \cdot \text{grad};$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) = \\ &= -538,8 \cdot 10^3 + (-7,2(500 - 298)) + \frac{29,47 \cdot 10^{-3}}{2}(500^2 - 298^2) + \left(\frac{-20,98 \cdot 10^{-3}}{3}(500^3 - 298^3) \right) = \\ &= -538800 + (-1454,4) + 2375,223 + (-6891) = -544770,2 \text{ J} \approx -544,8 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Massasi 6,4g bo'lgan metanol bug'lari $28,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ hajmni egallaydi, bug' hosil qilish issiqlik qiymati esa 28641 J/mol ga teng. Jarayon normal atmosfera bosimida sodir bo'ladi. Metanolni bug'langandagi ichki energiyasini o'zgarishini aniqlang.

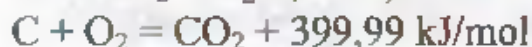
2. Normal qaynash haroratida 1kg suv bug'langandagi ichki energiyasini o'zgarishini aniqlang, uni bug'lanish issiqligi $2112,8 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ teng. Bug'ni ideal gaz deb hisoblasak, u holda suyuqlikni egallagan hajmini hisobga olmasa ham bo'ladi.

3. $20 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ etil spirti qaynagandagi ichki energiyani o'zgarishini hisoblang, agar uni bug'lanish issiqligi $920 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$, qaynash haroratida etil spirtini bug'larini egallagan hajmi $607 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ga teng bo'lsa. Suyuq holatdagi etil spirtini egallagan hajmini hisobga olmasa ham bo'ladi.

4. Etilenning yonish reaksiyasining issiqlik effektini hisoblang:



Quyidagi ma'lumotlar asosida:



5. 2 mol ideal gazni doimiy bosimda qizdirilganda 5000 J ish bajarildi. Ushbu jarayondagi ichki energiya va entalpiya o'zgarishini hisoblang. $C_v=2,5R$

6. $CO + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O_{(g)}$ reaksiyasi uchun issiqlik effektining haroratga bog'liqligi keltirib chiqarilgan va reaksiyaning 1000 K dagi issiqlik effekti hisoblansin. Standart sharoitda uglerod (II)-oksid CO, metan CH_4 va suvning hosil bo'lish issiqliklari -393,51; -74,85 va -241,84 kJ/mol. Haqiqiy issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi:

$$C_p^{CO_2} = 36,5 + 27,6 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J/mol}$$

$$C_p^{H_2} = 28,8 + 0,276 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,17 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J/mol}$$

$$C_p^{CH_4} = 14,15 + 75 \cdot 10^{-3} \cdot T - 17,54 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J/mol}$$

$$C_p^{H_2O} = 28,8 + 13,75 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,435 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J/mol}$$

7. Hajmiy ulushlari 20% uglerod (II)-oksid CO va 80% uglerod (IV)-oksid CO_2 dan iborat 100 kmol gazlar aralashmasini normal bosimda $100^\circ C$ dan $700^\circ C$ gacha qizdirish uchun qancha issiqlik sarf bo'ladi? $\Delta H_{CO}^{100} = 2880 \text{ J/mol}$;

$$\Delta H_{CO_2}^{100} = 3920 \text{ J/mol}; \Delta H_{CO}^{700} = 21590 \text{ J/mol}; \Delta H_{CO_2}^{700} = 32600 \text{ J/mol}.$$

8. $CaCO_3$ ning CaO va CO_2 ga parchalanish issiqligi $900^\circ C$ da 178,3 kJ/mol. Bu moddalarning issiqlik sig'imi bilan harorat orasidagi bog'lanish quyidagicha:

$$C_p^{CaCO_3} = 82,47 + 49,82 \cdot 10^{-3} \cdot T - 12,89 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$$

$$C_p^{CaO} = 47,62 + 3,214 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,896 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$$

$$C_p^{CO_2} = 11,20 + 10,96 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,896 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$$

$CaCO_3$ ning parchalanish reaksiyasi issiqlik effektining haroratga

bog'liqligini keltirib chiqaring va uning 1000°C dagi qiymatini hisoblang.

9. 1,473g NH_4Cl 528,5g suvda eritilganda harorat 0,174°C ga pasaydi. NH_4Cl ning integral erish issiqligini aniqlang. Hosil bo'lgan eritmaning solishtirma issiqlik sig'imi 4,109 J/g·grad. Kalorimetrlning issiqlik sig'imi 181,4 J/grad.

10. Suv hosil bo'lish reaksiyasi ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$) ning 298 K va doimiy bosimdagi issiqlik effekti $\Delta H = -214,84$ kJ/mol. Quyida berilganlardan foydalanib, issiqlik effektining haroratga bog'liqligini keltirib chiqaring va 1000 K dagi reaksiya issiqlik effektini hisoblang.

$$C_p^{\text{H}_2} = 28,8 + 2,76 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,17 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 28,3 + 25,4 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,545 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 28,8 + 137,5 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,435 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$$

KO'P VARIANTLI MASALALAR

1. 298 K da $P = \text{const}$ va $V = \text{const}$ bo'lgan sharoitdagi reaksiya (A) ning issiqlik effektini aniqlang (*moddalarning standart hosil bo'lish issiqlik effektlari ma'lumotnomadan olinadi*).

No	A reaksiya	No	A reaksiya
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(s)}$	14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_2$	15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
3	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_{2(g)}$
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
7	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	21	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
9	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	22	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
11	$\text{S}_{(msh)} + 2\text{N}_2\text{O}_{(g)} = \text{SO}_2 + 2\text{N}_2$	24	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$
12	$\text{S}_{(msh)} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	25	$\text{C}_6\text{H}_{6(g)} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	26	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_{2(g)} + 4\text{CO}_2$

2. Quyidagi reaksiyalarning berilgan haroratdagi issiqlik effektini aniqlang ($T=298\text{ K}$ dagi standart issiqlik effekti va issiqlik sig'iminin qiymatlari ma'lumotnomadan olinadi).

No	Reaksiya	T, K
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(s)}$	500
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{Cl}_2$	600
3	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	500
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(s)} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1200
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(s)} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	800
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	500
7	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(p)}$	400
9	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	700
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	350
11	$\text{S}_{(rumb)} + 2\text{N}_2\text{O}_{(g)} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	900
12	$\text{S}_{(rumb)} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	800
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	600
14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	400
15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	900
16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	700
17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_{2(g)}$	400
18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	600
19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	800
20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	500
21	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	550
22	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	700
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	800
24	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(p)} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(s)}$	400
25	$\text{C}_6\text{H}_{6(s)} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$	1200
26	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_{2(g)} + 4\text{CO}_2$	1000

Mavzu bo'yicha tarqatma materiallar.

"Bumerang" savollari:

1 – guruh

1. **Termodinamika nimanì o'rganadi?**
2. **Sistema, tashqi muhit, gomogen, geterogen, ochiq, yopiq va izolyatsiyalangan sistema tushunchalari.**
3. **Ekstensiv va intensiv parametrlar.**

2 – guruh

1. **Termodinamik jarayonlar**
2. **Ichki energiya va entalpiya. Ularning bir-biriga bog'liqligi.**
3. **Termodinamikaning I qonuni qanday ta'riflanadi? Uning matematik ifodasi.**

3 – guruh

1. **Termokimyoviy tenglama oddiy kimyoviy tenglamadan nima bilan farq qiladi?**
2. **Issiqlik effekti va uning turlari.**
3. **Gess qonuni ta'riflang va uni tushuntiring.**

4 – guruh

1. **Termokimyo: chin va o'rtacha issiqlik sig'imi.**
2. **Amalda Gess qonunining ahamiyati.**
3. **Kirxgoff qonuni.**

1 –variant (tushunchalar taʼlili)
«Termodinamika. Termokimyo.
Tuzlarning erish issiqligini aniqlash»

SAVOLLAR	JAVOBLAR
1. Termodinamika soʻzining maʼnosi.	
2. Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar qanday nomlanadi? Misol yozing.	
3. Normal sharoit deganda nimani tushunasiz?	
4. Gess qonuniga taʼrif bering.	
5. Termokimyoviy reaksiya tenglamasi qanday tuziladi?	
6. $\text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ reaksiya turini aniqlang, tenglashing va termokimyoviy reaksiya koʻrinishida yozing.	
7. Izotermik, izobarik, izoxorik va adiabatik jarayonlar.	
8. Qanday reaksiyalar endotermik reaksiyalar deyiladi, misol yozing.	

2 – variant (tushunchalar tahlili)
«Termodinamika. Termokimyo. Tuzlarning erish issiqligini aniqlash»

SAVOLLAR	JAVOBLAR
1. Termokimyo nimani o'rganadi? 2. Sistema nima? Qanday sistema turlarini bilasiz? 3. Fizika kursidan sizga ma'lumki, termodinamikaning 3 ta qonuni mavjud. Ta'riflarini bering. 4. Issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalar qanday nomlanadi? Misol yozing. 5. $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ reaksiya turini aniqlang, tenglash-tiring va termokimyoviy reaksiya ko'rinishida yozing. 6. Gess qonunini misol bilan tushuntirib bering. 7. Barqaror moddalar hosil bo'lishida issiqlik yutiladimi yoki chiqadimi? 8. Yurtimizda kimyoning rivojlani-shiga hissa qo'shgan kimyogar olimlardan kimlarni bilasiz?	

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Termodynamika fani, uning maqsadi va vazifasi.

2. Termodynamikaning asosiy tushunchalari.

3. Ichki energiya. Entalpiya. Ularning bir - biriga bog'liqligi.

4. Termodynamikaning I qonuni va uning matematik ifodasi.

5. Termokimyo; chin va o'rtacha issiqlik sig'imi.

6. Issiqlik effekti va uning turlari.

7. Gess qonuni va undan chiqadigan xulosalar.

8. Kirxgoff qonuni.

9. Integral, differensial erish issiqliklari.

10. Endotermik va ekzotermik jarayonlar.

II. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI.

ENTROPIYA

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

TERMODINAMIK JARAYONLAR

Termodinamikaning birinchi qonunga muvofiq turli *jarayonlarda energiyaning bir turi boshqa turga aylanishi energiyaning saqlanish qonuni chegarasida ekvivalentlik qonuniga* bo'ysungan holda sodir bo'ladi. Lekin birinchi qonundan foydalanib, ma'lum jarayonning ayni sharoitda sodir bo'lish-bo'lmasligini va bu jarayonning davom etish chegarasini oldindan aytib bo'lmaydi, balki unga asosan faqat jarayon sodir bo'lgan taqdirda, energiyaning qaysi turi va qanchasi boshqa tur energiyaga aylanishini ayta olamiz, xolos. Kimyo qoidalariga rioya qilib yozilgan barcha kimyoviy reaksiyalar amalda sodir bo'lavermaydi. *Misol uchun, ma'lum sharoitda reaksiya $A+B=C+D$ o'ngdan chapga yoki chapdan o'ngga boradimi?* Bu savolga birinchi qonun javob bera olmaydi Masalan, $3H_2+N_2=2NH_3$ ekvimolekulyar nisbatda olingan bo'lsin. Reaksiya ikki tomonga borishi mumkin, bu termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. Agar reaksiya past bosimda va yuqori haroratda o'tkazilsa juda kam miqdorda NH_3 hosil bo'ladi, ya'ni reaksiyaning unumi juda kam bo'ladi.

Tabiatda shunday jarayonlar borki, ular bir tomonlama kechadi, termodinamikaning I qonuniga zid bo'lmasada, teskari tomonga bormaydi. *Masalan, akkumulyatorga ulangan simni termostatdagi suyuqlikka tushirib, uni isitish mumkin, lekin bu jarayonning teskarisini amalga oshirish mumkin emas, ya'ni suyuqlikdan uni isitish uchun ketgan issiqlikni olib, akkumulyatorni zaryadlash mumkin emas. Biror balandlikdagi ma'lum potensialga ega bo'lgan toshni suvga (yoki erga) tushirib, uni isitish mumkin, lekin bunda suyuqlik olgan issiqligini olib toshni avvalgi balandligiga ko'tarish mumkin emas va hokazo. Nima uchun bir jarayonni borishi*

mumkin, boshqasi mumkin emas? Jarayonlarni atroflicha, to'liq o'rganishda termodinamikaning I qonuni yetarli emas. Bu esa, yangi qonunga murojaat qilish kerakligini taqozo qiladi. Mana shunday yangi qonun – **termodinamikaning ikkinchi qonunidir.**

Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi jarayonning yo'nalishi va borish chegarasini oldindan nazariy, ya'ni tajriba o'tkazmasdan aytib berishdan iboratdir.

Agar biror jarayonning tashqi belgilariga qarab, u qaysi jarayonga mansubligi aniqlansa, termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini oldindan aytish mumkin. Buni aniqlashda **termodinamik funksiyalar** deb atalgan kattaliklar – entropiya. Gel'mgol's funksiyasi. Gibbs funksiyasi. kimyoviy potensial qiymatlarining o'zgarishidan foydalaniladi. Bu funksiyalarning o'zgarishi kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini ko'rsatadi, ya'ni muvozanatning termodinamik shartlarini aniqlab beradi. Shunga ko'ra, termodinamikaning II qonuni asosan, yuqorida nomlari keltirilgan funksiyalarning turli jarayonlardagi o'zgarishini o'rganadi.

Tabiatda sodir bo'layotgan hamma jarayonlarni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan (*tabiiy*) va o'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlarga bo'lish mumkin. Kimyoviy termodinamikada *muvozanat holat, muvozanatsiz holat, qaytar va qaytmas jarayonlar* tushunchalari mavjud.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflamasdan sodir bo'ladigan jarayonlardir (m: issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tishi, gazlarning aralashib ketishi, suvning yuqoridan pastga oqishi va b.).

Masalan, turli bosimdagi gazlar o'z bosimini tenglashtirishga intiladi, ishqalanish jarayonlarida ish issiqlikka aylanadi, elektr yuqori potensialdan past potensial tomon o'tadi, idishlarga solingan suyuqlikning sirti tenglashadi, turli bosimdagi gazlar yuqori bosimdan past bosim tomon, ya'ni bosimlar tenglashish tomoniga boradi va hokazo. Bu xildagi jarayonlar ma'lum tezlik bilan

muvozanat tomon harakat qiladi. Ular «o'z-o'zicha» boradigan yoki musbat jarayonlar deyiladi. Bu xil jarayonlarda sistema ish bajaradi, ya'ni energiya ajraladi.

O'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflanganda sodir bo'ladigan jarayonlardir (m: gazlar aralashmasini ajratish, nasos orqali suvni pastdan tepaga tortib olish).

Tabiatda mavjud jarayonlar ma'lum tomonga yo'nalgan bo'lib, ularni «orqasiga» qaytarish uchun energiya sarflash kerak bo'ladi. Yuqoridagi jarayonlar teskari yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunday jarayonlar ko'p. Masalan, issiqlikni sovuq jismdan issiq jisimga o'tkazib (masalan, muzlatgichlarda) issiqlikni ishga aylantirish mumkin. Bu xildagi jarayonlar energetika sanoatida keng qo'llaniladi. Lekin bu xildagi jarayonlar «o'z-o'zicha» bormaydi, ularning borishi uchun sistemaga tashqaridan qo'shimcha energiya berish, ya'ni energiya sarflash kerak bo'ladi. Ular o'z-o'zicha bormaydigan yoki manfiy jarayonlar deyiladi.

O'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning sodir bo'lishi uchun ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birgalikda olib borilishi kerak. Masalan, o'z-o'zicha bormaydigan issiqlikning ishga aylanish jarayoni o'z-o'zicha sodir bo'ladigan issiqlikning issiq jismdan sovuq jisimga o'tish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi. Shunday qilib, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun kompensatsiya zarur, ya'ni ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birlashtirilishi, tashqaridan energiya sarf qilinishi kerak.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarda muvozanat yuzaga keladi. Sistemaning muvozanat holati deganda, vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holati tushuniladi.

Termodinamik qaytar jarayonlar:

Fizikaviy kimyo faniga ideal gaz, ideal eritma tushunchalari kiritilgan. Termodinamikada ham *ideal jarayon* tushunchasi ishlatiladi. Bu termodinamik qaytar jarayon (TQJ) deb ataladi.

Ideal holat tushunchasini qo'llash va ularning qonuniyatlarini o'rganish amaliy va nazariy ahamiyatga egadir. Nazariy ahamiyati

shundan iboratki, ideal holat real holat qonunlarini aniqlashga yordam beradi. *Masalan*, ideal gazlarning holat tenglamasi – **Klapeyron-Mendeleev** tenglamasi – $PV=nRT$ asosida real gazlarning holat tenglamasi, ya'ni – **Van-der-Vaals** tenglamasi keltirib chiqarilgan. Amaliy ahamiyati – ba'zan, ma'lum sharoitda real holat ideal holatga yaqinlashadi (*masalan, siyraklashgan gazlar*), aniq hisoblash talab qilinmaganda esa real holatga ideal holatning oddiy qonunlarini qo'llash mumkin. Shunday qilib, «ideal» tushunchasining kiritilishi bir qancha afzalliklarga ega. **TQJ** ideal bo'lib, haqiqatda u tabiatda uchramaydigan jarayon, lekin unga ma'lum aniqlik bilan yondoshish mumkin.

Agar jarayonni faqat to'g'ri tomonga emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bu vaqtda faqat sistemagina emas, balki atrofdagi muhit ham o'zining oldingi holatiga qaytsa, bunday jarayonga **termodinamik qaytar jarayon** deb ataladi.

Misol tariqasida, ideal gazning izotermik ravishda kengayib, so'ng siqilib oldingi holatiga qaytishini kuzataylik. Gaz porshenli idishda (*faraz qilaylik*) bo'lib, porshen ideal, ya'ni og'irligi yo'q va ishqalanishga uchramaydigan bo'lsin. Uning kengayishi va siqilishi II.1- rasmda grafik shaklida tasvirlangan. Egri chiziq gazning muvozanat holatiga mansub, yoki uzluksiz muvozanat holatlari birlashtirilgan, ya'ni muvozanatda ma'lum hajmga ma'lum bosim to'g'ri keladi (**Boyl-Mariott** qonuni bo'yicha):

1. Sistemaning dastlabki holatida gazning hajmi V_1 , bosim P_1 ga teng (**II.1,a-rasm**),
2. II holatida V_2 , P_2 ga teng.

Gazni siqilish va kengayishini bir necha bosqichda olib boraylik. Porshen ustiga gaz bosimi bilan muvozanatda turgan kichik toshlar qo'yilgan bo'lsin. Agar bitta kichik tosh olinsa, gazni bosib turgan bosim birdaniga kamayadi; bu chog'da bosim (*faraz qilaylik*), **a** nuqttagacha kamaysin, so'ngra, gaz shu bosimda sekin kengayib, **b** nuqtaga xos hajmni egallaydi va yana muvozanat holatiga keladi. Bu vaqtda gazning tashqi bosimga qarshi bajargan ishi kataklangan - **a**, **b**, cV_1 kvadrat yuzasiga teng bo'ladi

ustiga kichik toshlar qo'yib boramiz. Bu jarayonda gaz ustidan ish bajariladi. II nuqtada porshenga kichik bir tosh qo'yilganda, uning bosimi birdaniga h gacha ortgach va so'ngra sekin-asta bu yangi bosimga to'g'ri keladigan hajmga yetguncha, ya'ni gaz g nuqtasigacha siqiladi. Bu jarayonda muhitning bajargan ishi hg chizig'idan absissa o'qigacha bo'lgan, ya'ni hgV_1, V_2 yuzaga teng bo'ladi.

Shu yo'sinda gaz I-nchi holatgacha siqiladi. Sistema I holatga kelganda bajarilgan ish II $hg a, b V_1, V_2$ I kvadrat yuzasiga teng bo'ladi. Shunday qilib, siqilish jarayonida sistema ustidan bajarilgan ish kengayish jarayonida sistema bajargan ishdan ko'ra ko'p bo'ladi. Bu farq oq rangdagi kvadratlar yig'indisiga teng. Demak, sistema o'zining ilgarigi I holatiga qaytib keladi, lekin atrof-muhit qaytmaydi, bajarilgan ishlar farqi, sarflangan energiya farqi atrofida qoladi (*atrof soviydi*). Shunga ko'ra, bu jarayon TOJ emas, balki, qaytmas jarayon bo'ladi.

Agar toshlar juda kichik (*cheksiz kichik*) bo'lsa (II.1,v-rasm), pog'onalar ham kichrayib, *muvozanat chizig'iga* yaqinlashadi, bajarilgan ishlar farqi ham kamayib boradi. Shunday qilib, jarayonni qaytar jarayonga yaqinlashtirish mumkin (*juda sekin tezlikda boradi*). Jarayon qancha ko'p bosqichda olib borilsa, u qaytar jarayonga shuncha yaqinlashadi. Agar jarayon bir yo'ldan borib, shu yo'ldan qaytsa (II.1,b-rasm) u qaytar bo'ladi.

Muvozanat holatdan, cheksiz kichik farq qilgan holatga - kvazistatik holat deyiladi. Kvazistatik holatda cheksiz kichik o'zgarish shu jarayonni to'g'ri va teskari tomonga borishiga olib kelishi mumkin. Jarayon termodinamik qaytar bo'ladi.

Shunday qilib, jarayon termodinamik qaytar bo'lishi uchun:

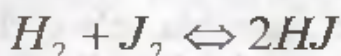
- a) jarayon bir yo'ldan borib, shu yo'ldan qaytishi;
- b) jarayonning hamma bosqichi qaytar bo'lishi;
- v) jarayonning hamma bosqichi muvozanat holatidan cheksiz kichik farq qilishi;

d) qarama-qarshi kuchlarning farqi cheksiz kichik bo'lishi kerak.

O'lchab bo'ladigan tezlikda boradigan jarayon – **termodinamik qaytmas** bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlarni termodinamik qaytar ravishda olib borish

usullari bilan tanishaylik.



Reaksiya muvozanatda turgan bo'lsin. Reaksiyani chapdan o'ngga olib borish uchun sistemaga H_2 , J_2 (yoki *bittasini*)ni qo'shish yoki sistemadan HJ ni chetlatish kerak. O'ngdan chapga siljitish uchun esa bu jarayonni teskarisini qilish kerak. Jarayon termodinamik qaytar bo'lishi uchun qo'shiladigan yoki olinadigan moddalarning miqdori har gal muvozanat konsentratsiyadan (*muvozanat holat qaror topgan paytdagi konsentratsiyadan*) cheksiz kam farq qilishi kerak.

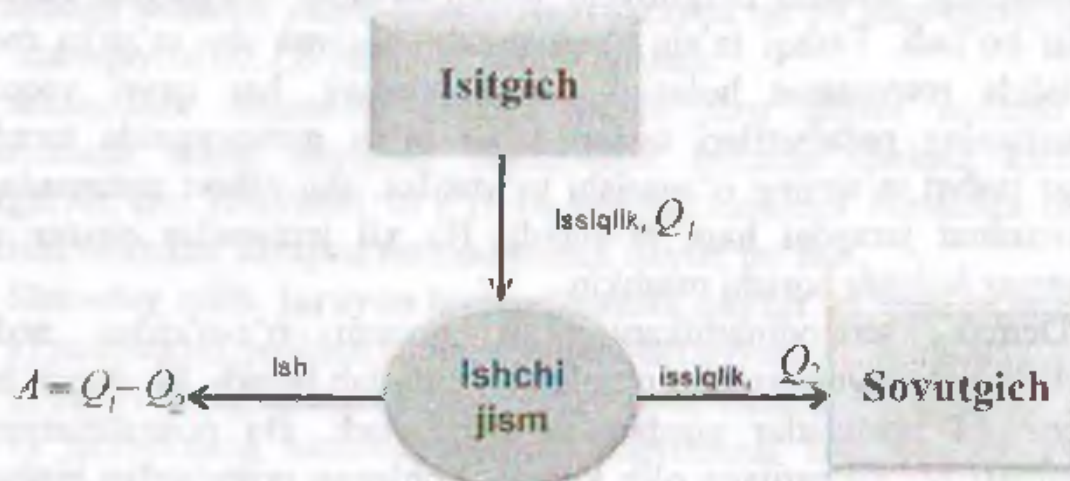
Muvozanat va nomuvozanat jarayonlar. Nomuvozanat jarayon sistemaning ichida boradi. Agarda, sistemaning holatini belgilovchi parametrlar harorat, bosim, konsentratsiya va umuman intensiv xossalar (*sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan xossalar*) sistemaning turli joylarida (*qismlarida*) turlicha bo'lsa, bu parametrlar, massa va energiya tenglashishiga intilib, muvozanat tomon harakat qiladi. Bu xil jarayon izolirlangan sistemada boradi. Bunga o'z-o'ziga boruvchi jarayonlar misol bo'la oladi.

Muvozanat jarayon sistema bilan tashqi ta'sir o'rtasida boradi va sistemaning holatini belgilovchi tashqi ta'sirlar o'zgargan vaqtda sodir bo'ladi. Tashqi ta'sir o'zgarganda, sistema shu ta'sirga mos ravishda muvozanat holatiga keladi, demak, har qaysi vaqtda sistemaning parametrlari tashqi ta'sir bilan muvozanatda turadi. Agar tashqi ta'sirning o'zgarishi to'xtatilsa, shu zahoti sistemadagi muvozanat jarayoni ham to'xtaydi. Bu xil jarayonlar *qaytar va qaytmas holatda* borishi mumkin.

Demak, termodinamikaning II qonuni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishini belgilab beradi. Bu qonun bir necha xil postulatlar yordamida ta'riflanadi. Bu postulatlarning hammasi bir xil natijaga olib keladi. Xohlagan postulatlardan boshqa postulatlarni mantiqiy keltirib chiqarish mumkin. Amaliyotda ko'p amalga oshiriladigan energetik o'zgarishlarning bo'lishi, ya'ni *issiqlikning ishga aylanish jarayoni* **Klauzius postulati** asosida amalga oshadi. Klauzius postulati muvofiq - *issiqlik issiq jismdan*

sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi; «o'z-o'zicha» so'zi teskari jarayonning qandaydir sharoitda, o'z-o'zicha bo'lmasa ham sodir bo'lishi mumkinligi ma'nosini beradi. Agar shu so'z bo'lmaganda edi, faqat shu jarayon sodir bo'ladi, teskari jarayon hech qachon sodir bo'lmaydi, degan ma'no chiqardi.

Issiqlik manbaining o'zida issiqlik ishga aylanmaydi. Buning uchun issiqlikni issiqlik manбайдan olib, ishga aylantiradigan *ishchi jism* bo'lishi kerak. *Masalan, issiqlik gazga (ishchi jism) berilsa, u kengayib ish bajaradi. Davomli ish qilish uchun gazni uzluksiz kengaytirish kerak, lekin bu mumkin emas. Demak, gaz yana kengayib ish bajarishi uchun, u siqilishi kerak, ya'ni ishchi jism davriy ravishda kengayib-siqilib o'zgarishi kerak. Agar gaz biror haroratda kengaytirilsa va natijada ish bajarsa, u yana shu haroratda siqilishi, kengaytirilganda bajarilgan ishga teng ish sarflanishi kerak. Demak, hech qanday foydali ish bajarilmaydi. Foydali ish bajarilishi uchun siqilishda bajarilgan ish gazning kengayib bajargan ishidan kam bo'lishi kerak. Buning uchun siqilish jarayonini kengayishdagiga nisbatan pastroq haroratda olib borish kerak. Demak, ishchi jism sovutilishi kerak, ya'ni issiqlik manbaining issiqligini ishga aylantirish uchun sovutgich ham bo'lishi shart.* Bu jarayon II.2-rasmda sxema ravishda tasvirlangan



II.2-rasm. Issiqlikning ishga aylanishi

Bunday holda **Klauzius** postulatiga muvofiq, issiqlik manbadan o'z-o'zicha sovutgichga o'taveradi. Shunday qilib, issiqlik manбайдan olingan Q issiqlikning hammasi ishga aylanmaydi, uning

bir qismi issiq holida Q_2 – miqdorda sovutgichga beriladi va $A=Q_1-Q_2$ qismi esa ishga aylanadi. Issiqlikning ishga aylangan qismini Q ga nisbati $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ *foydali ish koeffitsientidir.*

Bu jarayonda manbaning harorati pasayib sovutgichning harorati ko'tariladi va manbaning harorati sovutgichning haroratiga tenglashganda issiqlikning o'tishi va demak, ish bajarilish jarayoni to'xtaydi. Hamma issiqlikni olish uchun sovutgichni **absolyut** nolgacha sovutish kerak, lekin bu mumkin emas. Shunday qilib, *issiqlik manbaining hamma issiqlik zaxirasini olish mumkin emas hamda manbaidan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin emas.* Faqat isitgichdan issiqlik olib, **siklik ravishda** ishlaydigan, shuningdek, uni **ekvivalent** miqdorda to'la ishga aylantira oladigan mashina yaratish mumkin emas (*Kelvin-Tomson postulati*). Issiqlik manbaidan issiqlik olish jarayonni istalgancha qaytarib, issiqlik manbaidan olingan hamma issiqlikni to'liq ishga aylantira oladigan dvigatel – *ikki jinsli abadiy dvigatel (Perpetuum mobil)* deyiladi (sovutgich bo'lmagandagina bunga erishish mumkin). Shunga ko'ra, **ikki jinsli abadiy dvigatel** sovutgichsiz ishlaydigan mashina bo'lishi mumkin. Ikkinchi qonunning yana boshqa postulatiga muvofiq, **ikki jinsli abadiy dvigatel yaratish mumkin emas.** *Ish to'liq issiqlikka aylanadi, lekin issiqlik ishga to'liq aylanmaydi.* Lekin bundan issiqlikni ishga aylantirish mumkin emas, degan xulosa chiqmaydi. Bu xildagi jarayon tabiatda va sanoatda keng tarqalgan.

Ish issiqlikka aylanganda, jarayon faqat birgina jismning, issiqlik qabul qiluvchi jism termodinamik holatining o'zgarishi bilangina chegaralanadi (*masalan, ishqalanish bilan isitilganda*). Aksincha, issiqlik ishga aylanganda, issiqlik manbaining sovushi bilan bir qatorda, albatta, yana bitta yoki bir qancha jismning termodinamik holati o'zgaradi. *Termodinamikada ishchi jismning yoki bu jarayonga jalb etilgan boshqa jismlarning termodinamik holatining o'zgarishi kompensatsiya deyiladi.* Shunga ko'ra, ikkinchi qonunning yana bir postulatiga muvofiq, *kompensatsiyasiz issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.*

Yuqoridagi misolda, gaz kengayib siqilishi jarayonida ish

bajarilganda gaz (*ishchi jismning*) holati jarayondan oldingi holatiga qaytadi, lekin qanday bo'lmasin boshqa. bir jismning holati o'zgaradi. Bu misolda o'zgaruvchan shunday boshqa jism – *sovutgichdir*. Xuddi shu yo'sinda II qonunning yana bir postulati – *agar murakkab jarayon bo'lsa, uning yagona natijasi issiqlikni ishga aylanishidan iborat bo'lgan jarayon bo'lishi mumkin emas*.

Atrof muhit havo, dengiz suvlari, yer bitmas-tuganmas issiqlik zaxirasiga ega. Agar shu issiqlik manbalaridan issiqlikni ishga aylantirilsa, birinchi jinsli abadiy dvigatel yasab bo'lmasa ham, o'shanday ahamiyatga ega bo'lar edi, chunki issiqlik manbalari tekinga tushmoqda. Bu jarayon termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. *Lekin mumkin emas, yuqorida bayon etilgan, toshni atrofdan issiqlik olib balandlikka ko'tarishi mumkin emasdek, bu manbalardan issiqlikni shunday olish mumkin emas, buning uchun sovutgich kerak bo'ladi, bunday sovutgich esa yo'q.*

Klauzius postulati quyidagicha ham ta'riflanadi: *Siklik ravishda ishlovchi uskunani issiqlikni sovutgichdan olish va uni isitgichga uzatish bilan ishlaydigan mashina qurish mumkin emas*. Ammo issiqlikni sovuq jismdan ham olish mumkin (*masalan, muzlatkich*). Lekin bu jarayon o'z-o'zicha bormaydi. Yuqori haroratli isitgich bilan T_2 haroratli sovutgich o'rtasida ikki xil mashina parallel ishlayotgan bo'lsin. Faraz qilaylik, ulardan birinchisi sovutgichdan Q_2 issiqlik olib, uni isitgichga uzatayotgan bo'lsin. Lekin bu ikkinchi qonunning asosiy postulati zid, bu jarayonning borishi uchun *kompensatsiya-energiya* kerak, birinchi mashina bu energiyani ikkinchi mashinaning bajargan ishidan oladi va ikkinchi mashinani bajargan ishi birinchi mashinaning bajargan ishidan kam bo'lmasligi shart. Ikkinchi issiqlik mashinasi esa isitgichdan Q issiqlik olib, uning bir qismini Q_2 sovutgichga berib, $Q_1 - Q_2 = \Delta Q$ hisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Yuzaki qaraganda, issiqlik sovutgichdan olinganga o'xshab ko'rinsa ham, lekin bu jarayonlar yig'indisida Q_1 issiqlik isitgichdan olinmoqda va Q_2 issiqlik sovutgichga berilayapti, shuning hisobiga esa ish bajarilmoqda.

Yuqorida bayon etilganlardan ko'rinib turibdiki, agar ish issiqlikka aylansa

$A \rightarrow Q$ bo'ladi, lekin issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirish

impossible. Bu ikki yo'nalish bir xil qiymatga ega emas. Ya'ni $A \rightarrow Q$ jarayonini, $Q \rightarrow A$ jarayoniga nisbatan ustun (*zidliroq*) deyish mumkin. Demak, $A \rightarrow Q$ jarayon bilan bog'langan har qanday jarayon termodinamik qaytmas jarayondir, chunki qaytadan hamma issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.

ENTROPIYA. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNING MATEMATIK IFODASI

Termodinamikaning II qonunini birinchi bo'lib 1824 yilda S.Karno ta'riflagan va Karno sikli nomi bilan mashhur. Shunga ko'ra, bu sikl amaliy hamda tarixiy ahamiyatga egadir. Karno siklida, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni o'z-o'zicha boruvchi jarayon bilan qo'shib birgalikda olib borish kerakligi yaqqol ko'rsatilgan. Shu bilan birga texnikada amaliy ahamiyatga ega bo'lgan foydali ish koeffitsienti (η) ning nimalarga bog'liqligi va uni oshirish usullari ko'rsatilgan.

Karno sikli T_1 - issiqlik manbai va T_2 - haroratli sovutgich rezervuaridan iborat. Ular juda katta hajmda bo'lib, isitgichdan issiqlik olinganda va sovutgichga issiqlik berilganda, ularning harorati deyarli o'zgarmaydi. Hamma jarayonlar *kvazistatik muvozanat* holatidan cheksiz kichik farq qiladigan holatda bosqichlab olib boriladi. Bular esa hamma jarayonni termodinamik qaytar ravishda olib borishni ta'minlaydi. Karno sikli aylanma jarayon bo'lib, jarayondan so'ng sistema va tashqi muhit o'zining oldingi holatiga qaytadi. Ikki rezervuar o'rtasida *ishchi jism*-ideal gaz o'rnatilgan, gaz *kengaygan-siqilganda* porshen ideal holatda harakat qiladi. Karno sikli II.3-rasmda tasvirlangan.

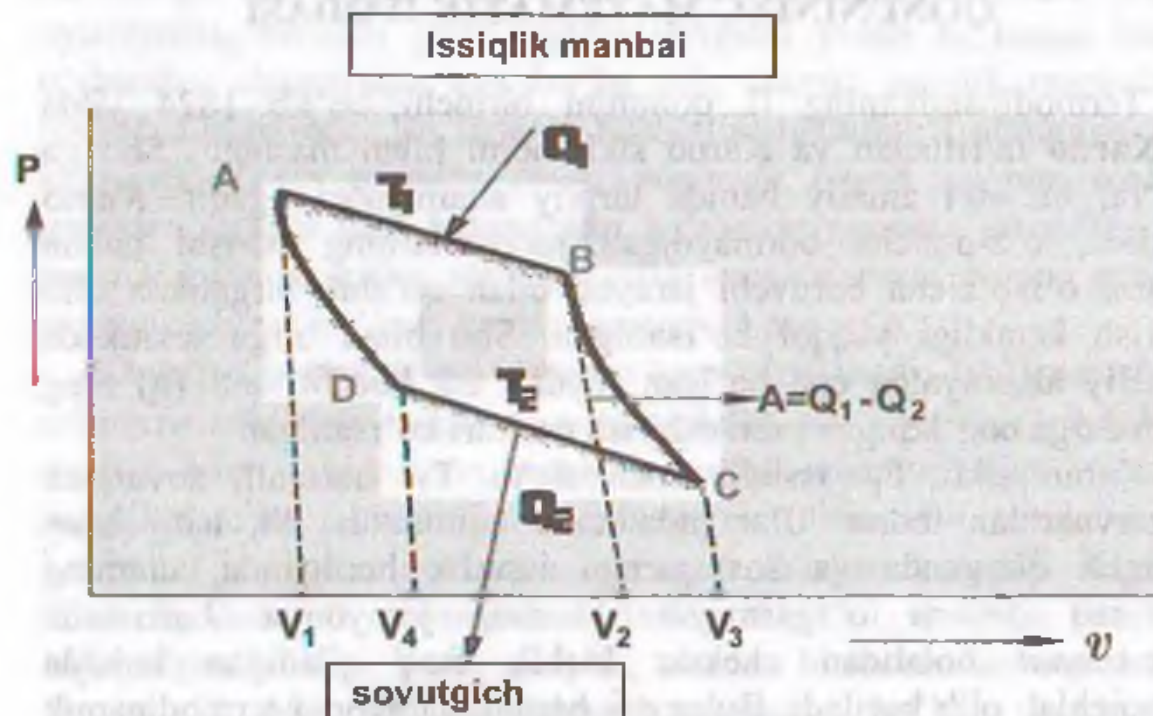
Karno siklida ish bajarish siklik, ya'ni *aylanma jarayon* natijasida amalga oshiriladi. Bu sikl birin-ketin boradigan to'rtta qaytar jarayondan iborat:

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

- 1 mol ideal gaz issiqlik manбайдan Q issiqlik olib, T_1 haroratda

V_1 dan V_2 gacha AB izoterma bo'ylab qaytar tarzda kengaysin; bunda sistema bajargan ish A_1 bo'lsin, sistemaning bajargan ishi musbat (+), sistema ustidan bajarilgan ish manfiy (-) ishora bilan belgilanadi:

$$A_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (II.1)$$



II.3 - rasm. Karno sikli

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

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

$$A_2 = -dU = C_v(T_1 - T_2) \quad (II.2)$$

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

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

$$-A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (II.3)$$

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

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

$$\Delta U = C_V(T_1 - T_2); \quad -A_4 = \Delta U, \quad \text{yani}$$

$$A_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2) \quad (\text{II.4})$$

bu ish **AD** V_4, V_1 kvadrat yuzaga teng bo'ladi.

Agar Q_1 - issiqlikdan olingan va Q_2 - sovutgichga berilgan issiqlik bo'lsa, umumiy bajarilgan ish:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

Bunda A_2 bilan A_4 ning qiymati teng, lekin ishorasi qarama-qarshi bo'lganligidan

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (\text{II.5})$$

BC va **DC** adiabatik jarayonlarga **Puasson formulasi** tadbqiqtilsa:

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

DA jarayon uchun: $T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1}$ bo'ladi, hamda ularni bir-biriga bo'lib,

$$k - 1 \text{ darajali ildizni olsak, } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$A = Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

bu ish **ABCD** kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

Bu tenglamaning o'ng tomonini Q_1 ga, chap tomonini unga teng bo'lgan $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ - ga bo'lsak:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ bo'ladi.} \quad (\text{II.6})$$

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

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad \text{bo'ladi} \quad (\text{II.7})$$

T_1 - isitgich harorati

T_2 - sovutgich harorati

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

(II.7) formula 1850 yilda R.Klauzius taklif etgan ta'rifga mos keladi: "Issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zicha o'tmaydi".

V.Ostvald bu qonunni quyidagicha tarifladi: "Tkinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas", yani isitgichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantiradigan (ya'ni sovutgichga bermasdan) mashina qurib bo'lmaydi.

Demak, termodinamikaning ikkinchi qonuni energiyaning istalgan shakli issiqlikka aylanishi (o'tishi) mumkinligini, lekin issiqlik energiyasi boshqa turdagi energiyaga to'liq o'tmasligini ta'kidlaydi.

Issiqlikning ishga aylanish imkoniyati (II.7) tenglama bilan chegaralangan bo'lib, η doimo birdan kichik bo'ladi va qaytar ravishda ishlovchi har qanday mashinaning foydali ish ko'ffitsienti (II.7) tenglamadan ko'p bo'lishi mumkin emas (**Karno qonuni**).

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

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

Haroratlar farqi qancha kam bo'lsa, issiqlikning shuncha kam qismi ishga aylanadi. Ishga aylanmayotgan qismi esa ortib boradi. Ana shu *ishga aylanmayotgan energiyani* hisobga olish uchun 1865 yilda nemis olimi **R.Klauzius** «entropiya» tushunchasini kiritdi.

Bir xil harorat chegarasida ($T_1 - T_2$) qaytar va noqaytar ishlovchi mashinalar bo'lsa, noqaytar ishlovchi mashinaning FIK hamisha kam bo'ladi. Mashinaning ishlash jarayonida, qanday bo'lmasin

noqaytar jarayon borsa, (masalan, ishqalanish natijasida ish issiqlikga aylansa) u FIKning kamayishiga olib keladi. Jarayon qaytar jarayonga yaqinlashgan sari ko'p ish bajariladi. Shunday qilib, qaytar ravishda ishlovchi mashinaning FIK eng ko'p bo'ladi va maksimum ish bajariladi, bu ishga $A_{\text{mak-maximum}}$ ish deyiladi.

Yuqorida keltirilgan (II.6) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

yoki

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}; \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{II.8})$$

Olingan yoki berilgan issiqlikning shu issiqlik manbai haroratiga nisbati Q/T ga keltirilgan issiqlik, deyiladi. Q_1 bilan Q_2 teng bo'lmasa ham, Q_1/T_1 va Q_2/T_2 ning o'zaro tengligi (II.8) tenglamadan ko'rinib turibdi. Shunday qilib, Q/T yo'lga bogliq emas, ya'ni to'liq funksiyalardir.

Agar **Karno sikli** bir qancha kichik sikllardan tashkil topgan deb faraz qilinsa, bunda birinchi siklning sovutgichi ikkinchi siklning issiqlik manbai bo'lib, bu manba olgan issiqlikning hammasini ikkinchi siklga bersa, ikkinchi siklning sovutgichi uchinchi siklning issiqlik manbai bo'ladi va hokazo, u holda (II.8) tenglamani quyidagi shaklda yozish mumkin bo'ladi:

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

yoki

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{III.9})$$

yoki

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$\oint$ - ishorasi yopiq kontur bo'yicha olingan integralni ifodalaydi.

Matematika nazariyasiga muvofiq, agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa, shunday bir funksiya borki, uning to'la differentsiali integral ostidagi ifodaga teng bo'ladi. Bu funksiya

S bilan belgilanadi. Bu funksiyani **Klauzius entropiya** deb atagan. **Entropiya**— grekcha “o‘zgarish” degan ma’noni bildiradi. Entropiya jismda qancha *foydasiz energiya* borligini ko‘rsatadi.

S ning to‘la differentsiali

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ bo‘ladi} \quad (\text{II. 10})$$

Entropiya qiymati $J/kmol \cdot grad$ $\left(\frac{kal}{mol \cdot grad} \right)$ bilan ifodalanadi.

Entropiya ham, xuddi sistemaning ichki energiyasi singari sistemaning holat funksiyasi (to‘liq funksiya) bo‘lib, uning o‘zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog‘liq, jarayonning yo‘liga bog‘liq emas. Shunga ko‘ra, sistema 1-holatdan 2-holatga o‘tsa, entropiyaning o‘zgarishi

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \quad (\text{II. 11})$$

bilan ifodalanadi. 1909-yilda grek matematigi **Karateodor** entropiyaning haqiqatda ham mavjudligini isbotladi va termodinamikaning II qonunini hech qanday farazsiz matematik usullar bilan ta’rifladi.

Entropiya moddaning miqdoriga bog‘liq, demak, *ekstensiv miqdordir*. Entropiya additiv (yig‘indi) miqdordir, ya’ni sistema entropiyasi uni tashkil etgan tarkibiy qismlar entropiyasi yig‘indisiga teng; uning o‘zgarishi esa ayrim bo‘laklar entropiyasi o‘zgarishi yig‘indisiga teng; murakkab jarayon entropiyasining o‘zgarishi jarayonni tashkil etuvchi ayrim jarayonlar entropiyalarining o‘zgarishlari yig‘indisiga teng.

Termodinamika II qonunning asosiy tenglamasi. Yuqorida bayon etilganidek, entropiyaning qiymati isitgichdan olingan (yoki sovutgichga berilgan) issiqlik miqdoriga va bu jarayon qaysi haroratda borganligiga bog‘liq, ya’ni $S = \phi(Q, T)$. Bu bog‘lanish turli jarayonlar uchun turli ko‘rinishda ifodalanadi. *Qaytar jarayonlarda* bu bog‘lanish II.10 tenglama orqali ifodalanadi.

Qaytmas izotermik o‘z-o‘zicha boradigan jarayonlarda issiqlik manbaidan olingan issiqlikning qaytar jarayonga nisbatan kamroq qismi ishga aylanganligidan,

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

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{T_1} \right)_{qaytar} \geq \left(\frac{Q_1 - Q_2}{T_2} \right)_{qaytmas} \quad (II.12)$$

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

Demak (II. 12) va (II. 13) tenglamalardan har qanday *qaytmas*

$$jarayon uchun $dS > \frac{dQ}{T}$ kelib chiqadi, \quad (II.13)$$

yoki entropiyaning matematik ifodasini umumiy ko'rinishi

$$TdS \geq dQ \quad (II.14)$$

bo'ladi. (II.10) va (II.13) tenglamalarni birlashtirib quyidagicha yozish mumkin:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (II.15)$$

$$\text{dan} \quad TdS \geq \delta Q \quad \text{bo'lsa}$$

$$(II.16)$$

bunda tenglik ishorasi qaytar va tengsizlik ishorasi qaytmas, o'z-o'zicha boradigan jarayonlarga mansub. Bu (II.15) (II.16) tenglamalar ikkinchi qonunning asosiy tenglamasi bo'lib, uning matematik ifodasidir. By (II.16) tenglamaning qiymati termodinamikaning I qonunining asosiy tenglamalari (I.4 va I.5) ga qo'yilsa, I va II qonunlarning umumlashgan tenglamasi kelib chiqadi:

$$\boxed{TdS \geq dU + PdV} \quad (II.17)$$

II.17 tenglama termodinamikaning I va II qonunlarining umumlashgan tenglamasidir.

Umuman, *jarayonning hajargan ishi foydali ishdan va kengayishi mexanik ishdan iborat bo'lishi mumkin:*

$$\delta A = \delta A' + PdV$$

bu yerda: A' -foydali ish, PdV - kengayishning mexanik ishi. (II.17) tenglamadan:

$$\delta A \leq TdS - dU \quad (II.18)$$

bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, bir xil isitgich va sovutgich

orasida qaytar va qaytmas ravishda ishlaydigan mashina ishlasa, qaytar ishlovchi mashina ko'p ish bajaradi va bu ish maksimum $A_{\max}$ deyiladi. Shunga ko'ra, mashinaning FIK ni oshirish uchun, mumkin qadar qaytar tarzda ishlatishga intilish kerak. A qaytmas ishlovchi mashinaning bajargan ishi bo'lsa:

$$\alpha = \frac{A}{A_{\max}} \leq 1 \quad (\text{II.19})$$

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

JARAYONLARNING YO'NALISHI VA MUVOZANAT SHARTI

Izolirlangan sistemada jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini va qaysi sharoitda muvozanat qaror topishini entropiyaning o'zgarishidan bilish mumkin. Izolirlangan sistema atrofda energiya olmaydi va bermaydi, ya'ni bu xil almashinish bo'lmaydi. Shunga ko'ra, izolirlangan sistemada $U=\text{const}$, $dU=0$ va $V=\text{const}$ bo'ladi.

(II.15) va (II.16) tenglamalar izolirlangan sistemaga nisbatan qo'llanilsa va bu sistemada $Q=\text{const}$ ekanligi ko'zda tutilsa, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$dS \geq 0; \quad S_2 - S_1 \geq 0 \quad (\text{II.20})$$

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

$$dS = 0 \quad \text{yoki} \quad \Delta S = 0 \quad (\text{II.21})$$

Demak, izolirlangan sistemada qaytar jarayon boranda entropiya o'zgarmaydi. Qaytmas jarayonlarda (II.20) tenglamaga muvofiq:

$$dS > 0 \quad \text{ёки} \quad \Delta S > 0 \quad \text{bo'ladi} \quad (\text{II.22})$$

O'z-o'zicha boradigan barcha jarayonlar qaytmas bo'lganligidan sistema entropiyasi ortadi. Buni quyidagicha ta'riflash mumkin: *izolirlangan sistemada jarayon ikki tomonga borishi mumkin bo'lsa, faqat sistemaning entropiyasi ortadi va o'z-o'zicha boradigan jarayonlar sodir bo'ladi, ya'ni sistema entropiyasini oshiradigan jarayonlargina o'z-o'zicha borishi mumkin. Agar entropiya*

kamaysa

$(\Delta S < 0)$ jarayon bormaydi.

Qaytmas jarayonda entropiyaning o'zgarishini kuzataylik: T_A va T_B haroratli ikki jism A, B berilgan bo'lsin. Faraz qilaylik, A dan B ga Q miqdorda issiqlik o'tsin. Ma'lumki, bu jarayon qaytmas jarayon, «1» ishora sistemaning boshlang'ich, «2» ishora sistemaning so'nggi holatini ifodalasin, A va B moddalarda entropiyaning o'zgarishi:

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

entropiyaning umumiy o'zgarishi - ΔS_T o'zgarishlar yig'indisiga teng:

$$\Delta S = (S_{A_2} - S_{A_1}) + (S_{B_2} - S_{B_1}) = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = \frac{Q(T_A - T_B)}{T_A \cdot T_B}$$

Shartimiz bo'yicha, $T_A > T_B$; demak, ΔS noldan katta bo'ladi, ya'ni:

$$\Delta S > 0; \quad (S_2 - S_1) > 0 \quad (\text{II.23})$$

Izolirlangan sistemada jarayon borishi bilan uning entropiyasi ham orta boradi, shu bilan bir qatorda u muvozanat holatiga yaqinlasha boradi. Entropiya maksimal qiymatga yetganda, muvozanat qaror topadi. Shunday qilib, izolirlangan sistemada boradigan jarayonlarda termodinamik muvozanat shartini quyidagicha yozish mumkin:

$$dS=0; \quad d^2S<0 \quad (\text{II.24})$$

Agar ish issiqlikka aylansa, II qonun bo'yicha, bu issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirib bo'lmaydi, natijada energiyaning ish bajarish xususiyati pasayadi, shu ma'noda energiya qadrsizlanadi. Ikkinchi tomondan, jarayon qaytmas bo'lganligidan bu vaqtda entropiya ortadi. Shunday qilib, entropiyaning ortishi energiyaning qadrsizlanishi o'lhovi sifatida xizmat qiladi.

Kimyoviy reaksiyalarning o'z-o'zidan sodir bo'lishi uchun ham $\Delta S > 0$ bo'lishi kerak.

Misollar:



Oddiy moddalarning entropiyasi no'lgga teng emas. Kimyoviy reaksiyalarda ΔS ning o'zgarishi standart sharoitda ($T=298K$, $P=101,3 \text{ kPa}$) hosil bo'lgan mahsulotlarning entropiyalari yig'indisidan dastlabki moddalar entropiyalarining ayirmasiga teng bo'ladi. Masalan, $aA + bB = cC + dD$ kimyoviy reaksiya uchun ΔS^0

$$\Delta S^0 = (dS_D^0 + cS_C^0)_{mahs.} - (aS_A^0 + bS_B^0)_{dast.modda} \text{ ga tengdir.}$$

(II.25)

bu yerda, ΔS^0 — 1mol A, B, C, D moddalarning standart sharoitdagi entropiyasi. ΔS^0 qiymatlari jadvallarda keltiriladi. O'lchov birligi $\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$.

Yuqoridagilarni e'tiborga olgan holda S ni turli termodinamik jarayonlarda o'zgarishini ko'rib chiqamiz.

!!! Entropiya izolirlangan sistemalarda jarayonning o'z-o'zidan sodir bo'lish mezonini hisoblanadi.

TERMODINAMIKANING III QONUNI

Ba'zi bir hisoblashlarda, masalan, muvozanat konstantasining qiymatini nazariy hisoblashda, termodinamik funksiyalarning (H, S, U, F, G) mutlaq qiymatini bilish kerak bo'ladi. Termodinamikaning I va II qonunlari faqat bu funksiyalarning ma'lum jarayonda o'zgarishini aniqlashga imkon beradi. I va II qonunlardan foydalanib termodinamik funksiyalarning mutlaq qiymatini hisoblab topish mumkin emas.

Termodinamikaning III qonuni yoki issiqlik teoremasi 1906 yil Nernst tomonidan ta'riflangan:

Absolyut nolda har qanday bir jinsli jismning entropiyasi nolga teng.

Bu qonun (yoki uning postulati)dan foydalanib termodinamik funksiyalarning absolyut qiymatlarini topish mumkin bo'ladi. Masalan, entalpiya (H) va entropiya (S) funksiyalarining absolyut

qiymatini quyidagicha tasavvur qilish mumkin

$$H=H_0 - H_X \quad S=S_0+S_X$$

H , S - absolyut qiymatlar,

H_0 , S_0 - absolyut nol harorat ($T=0$)dagi qiymat,

H_X , S_X - ma'lum haroratdagi qiymat bilan absolyut noldagi qiymatning farqi. Bu tenglamalardan G teng bo'ladi.

$$G=(H_0+H_X)-T(S_0+S_X)$$

Shunday qilib, bu kattaliklarning absolyut qiymatini hisoblash uchun ularning $T=0$ dagi (*absolyut noldagi*) qiymatini bilish kerak.

I va II qonunda turli funksiyalarning haroratga bog'liq holda o'zgarishi integral tarzda berilgan, masalan:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT ; \quad \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

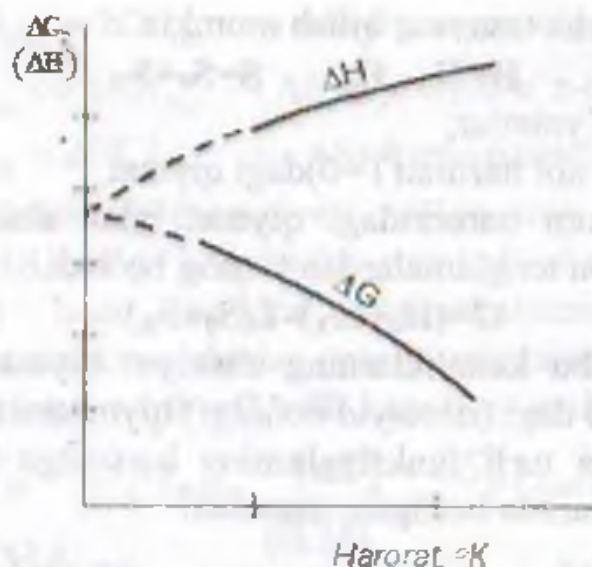
$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT ; \quad U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT ; \quad H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

va hokazo. Funksiyalarning ma'lum haroratdagi qiymatini topish uchun ularning boshqa bir haroratdagi qiymatini bilish kerak. Bu esa noqulay bo'lib, har doim integrallarni yechishga imkon beravermaydi. Agar bu integrallarda integralning pastki chegarasi $T=0$ (*absolyut nol*) bo'lsa, integrallash konstantasi shu funksiyaning $T=0$ dagi qiymati bo'lib, u turg'un son bo'lar edi. Funksiyaning $T=0$ dagi qiymatini bilish yuqorida bayon etilgan noqulaylikdan qutqarar edi.

Plank postulati. Termodinamikaning III qonuni yoki 1906-yil Nernst tomonidan ta'riflangan issiqlik teoremasini ta'riflashda **M.Plank** ishlari katta ahamiyatga ega bo'ldi. Harorat nolga intilganda $T \rightarrow 0$ kondensirlangan sistemalarda issiqlik effekti bilan

maksimal ishning haroratga bog'liqligi $\frac{dQ}{dT} = \frac{dA}{dT} = 0$ tenglama

bilan ifodalanadi, bundan $A=0$ kelib chiqadi.



II.4-rasm. ΔH va ΔG larni haroratga bog'liq holda o'zgarishi

Bu ma'lumotlardan olingan natija va xulosalarni termodinamikaning I va II qonunidan keltirib chiqarib bo'lmaydi, shunga ko'ra ba'zan bu nazariya termodinamikaning III qonuni deb ham ataladi va uning yordamida termodinamik funksiyalarning absolyut qiymatini hisoblashga imkon yaratildi.

$Q = -\Delta H$ bilan $A = -\Delta G$ ni harorat bo'yicha o'zgarishini **Gibbs — Gel'mgol's tenglamasi**

$$\frac{A}{T} = \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + C$$

va tajriba natijasi asosida, integral konstanta «C»ning qiymatiga qarab, ma'lum haroratda ΔG (yoki A) bir necha qiymatga ega bo'lishi mumkin. Demak, bu holda Gibbs-Gel'mgol's tenglamasini integrallash yagona aniq javobga olib kelmaydi.

Bu muammolar **Nernst va Plank postulatlarini** yordamida yechiladi. Absolyut haroratga yaqin haroratda tajribalarni davom ettirish mumkin emas. Bu haroratlar chegarasida harorat o'zgarishi bilan ΔH , ΔG qanday qiymatlarga ega bo'lishi to'g'risida faqat faraz qilish mumkin. **Nernst** bu to'g'rida shunday degan: *harorat pasaygan sari ΔH va ΔG ning qiymatlari bir-biriga yaqinlashib*

boradi va absolyut nolda ular bir xil qiymatga ega bo'ladi. Absolyut nolda ΔH va ΔG o'zgarish chiziqlari hitta urinmaga ega bo'ladi, bu urinma T o'qiga parallel bo'ladi (*Nernst postulati*) (II.4-rasm).

Bu nazariyaning matematik ifodasi quyidagicha:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T} \right] = \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta T} \right] \quad (\text{II.26})$$

$T \rightarrow 0$ absolyut nolga yaqinlashish ishorasidir. $dH = TdS + VdP$ tenglamaga muvofiq:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right] = -S, \text{ demak } \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right] = -\Delta S \quad (\text{II.27})$$

(II. 26) va (II. 27) tenglamalardan:

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = -(\Delta S)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (\text{II.28})$$

Bu (II.28) tenglama bo'yicha, absolyut nolda kondensatlangan sistemalarda boradigan jarayonlarda entropiya o'zgarmaydi.

Shularga asoslangan holda, yuqoridagi mulohazani davom ettirib, Plank «**Absolyut nolda kondensatlangan sistemada reaksiyaga kirishuvchi moddalarning entropiyasi nolga teng bo'ladi**» - deb aytgan.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (\text{II.29})$$

Bu holat aniqlashtirilib quyidagicha ta'riflanadi: «*Absolyut nol haroratda har qanday element yoki birikmaning to'g'ri tashkil topgan sof holdagi kristallining entropiyasi nolga teng, moddaning boshqa hamma holatlardagi entropiyasi esa noldan kattadir*» (*Plank postulati*).

«Boshqa holatlar» - to'g'ri tashkil topmagan kristall shakl, shishasimon, suyuq, gaz holatdagi eritma va aralashmalardir. Bu holatlardagi moddalarning absolyut haroratdagi entropiyasi noldan katta bo'ladi.

Shunday qilib, $T \rightarrow 0$ da $\Delta G = \Delta H$ bo'lib qoladi. Bu ikkala funksiya orasidagi farq harorat ortishi bilan ortadi. Boshqacha aytganda harorat ortishi bilan kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi shu

ikkita omilga – entalpiya o'zgarishi ishorasi va entropiya o'zgarishi qiymatiga bog'liq bo'lib qoladi.

ENTROPIYANING ABSOLYUT QIYMATI

1907 yilda A.Eynshteyn absolyut nolda qattiq moddalarning issiqlik sig'imi nolga teng bo'lishini aniqladi. Nernst teoremasiga asoslanib har xil haroratda issiqlik sig'imlarini o'lchab *entropiyaning absolyut qiymatini* aniqlash mumkin bo'ldi.

Qaytar jarayon uchun $dS = \frac{\delta Q}{T}$ tenglamadagi δQ ning o'rniga $C_p dT$ ni qo'ysak,

$$dS = \frac{C_p dT}{T} \text{ kelib chiqadi.}$$

Uni 0 dan T gacha integrallansa,

$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

$$S_1 - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

$$S_1 = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

S_0 – absolyut noldagi entropiya

S_1 – T haroratdagi entropiya

$S_0=0$ ra nisbatan aniqlangan entropiya absolyut entropiya deyiladi. U musbat qiymatga ega. Hisoblashlarda S^0_{298} standart entropiya qo'llaniladi.

Standart entropiya S^0_{298} standart bosim $P=101,3 \cdot 10^5$ kPa ba 298K haroratdagi entropiya olinadi. 1mol o'zgarmas agregat holatdagi modda uchun entropiya

$$S_T = S^0_{298} + \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad \text{yoki} \quad (II.30)$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (\text{II.31})$$

formula bo'yicha hisoblanadi. Plank postulatidan foydalanib, moddalarning termodinamik funksiyalarini turli holat va turli haroratga bog'liq holda o'zgarishini, bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi yashirin issiqlik effekti (*suyuqlanish, bug'lanish, polimorf o'zgarish va hokazo issikliklari*) qiymatlarini bilish kerak bo'ladi. Agar modda T haroratda (*absolyut nol*da) kristall shaklda bo'lsa $S=0$ bo'lganligidan, (II.31) tenglamadagi C_p - kristall shakldagi shu moddaning issiqlik sig'imi. Agar modda T - haroratga kelishdan oldin boshqa kristall shaklga o'tgan bo'lsa:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + \frac{L_n}{T_n} + \int_{T_n}^T \frac{C'_p dT}{T} \quad (\text{II.32})$$

Bu tenglamada, $\int_0^T \frac{C_p dT}{T}$ - modda absolyut nol haroratda bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tish haroratigacha qizdirilganda $\frac{L_n}{T_n}$ o'tish harorati T_n izotermik ravishda, bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tganda L_n - molyar o'tish issiqligi; $\int_{T_n}^T \frac{C'_p dT}{T}$ esa T_n haroratda kristall holatdagi moddani T_n dan T haroratgacha qizdirilgandagi entropiya o'zgarishi.

Shuningdek, modda T haroratda gaz holatida bo'lsa, uning entropiyasi

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + \frac{L_n}{T_n} + \int_{T_n}^{T_c} \frac{C'_p dT}{T} + \frac{L_c}{T} + \int_{T_c}^{T_b} \frac{C''_p dT}{T} + \frac{L_b}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C'''_p dT}{T}$$

Bu tenglamada:

C_p , C'_p , C''_p , C'''_p to'g'ri va noto'g'ri tashkil topgan kristallning, suyuqlik va gazsimon moddalarning issiqlik sig'imi;

T_n , T_c , T_b , to'g'ri tashkil topgan kristallning noto'g'ri tashkil topgan kristallga (2 shaklga) o'tish, suyuqlanish va bug'lanish absolyut haroratlari.

Moddalarning har qanday holat va haroratdagi entropiyasining

absolyut qiymati ma'lum bo'lsa, termodinamikaning tegishli tenglamalaridan foydalanib F (erkin energiyasi) va G (yo'nalishini) qiymatlarini hisoblash mumkin.

Absolyut nol haroratga yetishish mumkin emasligi postulati:

Absolyut nol haroratda

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

va III qonunga muvofiq:

$$\lim(S)_{T \rightarrow 0} = \lim \int_0^T C_p dT = \lim \int_0^T C_v dT = 0$$

Bu tenglamalardan absolyut nol haroratda bir jinsli kondensatlangan moddaning issiqlik sig'imi C_v va C_p nolga teng:

$$\lim(C_v)_{T \rightarrow 0} = \lim(C_p)_{T \rightarrow 0} = 0$$

Xuddi shunday hajmning termik koeffitsienti $\alpha=0$, ya'ni

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$$

bosimning termik koeffitsienti $P=0$, ya'ni

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0$$

bo'ladi.

Moddalarning bir agregat holatdan boshqa agregat holatga o'tishi yashirin issiqliklari ham $\lim(L)_{T \rightarrow 0} = 0$ va boshqa kattaliklari qiymati ham nolga teng.

Shunday qilib, absolyut nol haroratda hamma moddalar bir xil xossaga ega bo'ladilar, demak moddalar o'zlariga tegishli bo'lgan xossalarini yo'qotadilar. Moddani xossasiz tasavvur qilish mumkin emas.

Karno siklida sovutgichlarning harorati $T=0$ ga teng bo'lsa, isitgichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin bo'lar edi. Bu esa termodinamikaning II qonuniga ziddir.

Yuqorida bayon etilganlarga asoslangan holda termodinamikaning III qonunining postulati quyidagicha ta'riflanadi: *har qanday moddani absolyut nolgacha sovutish mumkin emas, ya'ni absolyut nol haroratga erishish mumkin emas.*

Amaliy mashg'ulot

Mavzuga oid misollar

1. 1 kg brombenzol 429,8 K haroratda qaynaganda uning bug' hosil qilish issiqligi $241,9 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ ga teng. 10 kg brombenzol uchun entropiyaning o'zgarishini hisoblang.

Berilgan:

$$T = 429,8 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{bug'l.}} = Q = 241,9 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Topish kerak: $\Delta S = ?$

Yechish:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{bug'l.}}}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{241,9 \cdot 10^3}{429,8} = 563 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$$

10 kg brombenzol uchun esa $\Delta S = 5630 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$.

2. 15 g sirka kislotasining suyuqlanish haroratidan 40°C gacha qizdirganda entropiya o'zgarishini hisoblang. Sirka kislotasining erish harorati $16,6^\circ\text{C}$, erish issiqligi 194 J/g , $0-60^\circ\text{C}$ oraliqdagi issiqlik sig'imi $C = 1,96 + 0,0039 \cdot t \text{ (J/g} \cdot \text{grad)}$.

Yechish: Umumiy entropiya o'zgarishi ΔS erish vaqtidagi entropiya o'zgarishi va berilgan haroratgacha qizdirilgandagi o'zgarishi yig'indisiga teng:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{erish}} + \Delta S_2$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad T_{\text{erish}} = 16,6 + 273 = 289,6 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{erish}} = \frac{194}{289,6} = 0,6699 \text{ J/g} \cdot \text{grad}$$

15 g CH_3COOH uchun $\Delta S_{\text{erish}} = 15 \cdot 0,6699 = 10,05 \text{ J/g} \cdot \text{grad}$.

ΔS_2 ni topish uchun 40°C dagi solishtirma issiqlik sig'imini hisoblaymiz

$$C_p^{40} = 1,96 + 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 2,116 \text{ J/g} \cdot \text{grad}$$

Izohar jarayon uchun ΔS_2 ni hisoblaymiz

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,116 \cdot 15 \cdot 2,31 \lg \frac{273 + 40}{273 + 16,6} = 73,002 \lg 1,081$$

$$=73,002 \cdot 0,0338 = 2,47 \text{ J/g} \cdot \text{grad}.$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{erish}} + \Delta S_2 = 10,05 + 2,47 = 12,52 \text{ j/grad}$$

3. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{q}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}(\text{q}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ reaksiya uchun standart sharoitda entropiya o'zgarishi ΔS° va izobar-izotermik potensial o'zgarishi ΔG° hisoblansin va reaksiyaning o'z-o'zicha ketish ehtimolligi aniqlansin.

Yechish: ΔS° va ΔG° larning qiymatini *Gess qonuniga* binoan hisoblaymiz.

$$\Delta S^\circ = 2\Delta S^\circ_{\text{Fe}} + 3\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta S^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3\Delta S^\circ_{\text{H}_2} = 2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 188,74 - 89,66 - 3 \cdot 130,6 = 138,76 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}.$$

$$\Delta G^\circ_T = 2\Delta G^\circ_{\text{Fe}} + 3\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3\Delta G^\circ_{\text{H}_2} = 2 \cdot 0 + 3(-228,8) - (-740,99) - 3 \cdot 0 = 54,59 \text{ kJ/mol}$$

S° va ΔG° qiymatlari jadvaldan olinadi. $\Delta G^\circ > 0$ bo'lganligi uchun standart sharoitda ($T=228\text{K}$ va $P=101325 \text{ kPa}$) reaksiya o'z-o'zidan ketmaydi.

4. 16 kg kislorodni 273K dan 373K gacha qizdirishda *entropiyani* o'zgarishini hisoblang.

Yechish:

$$C_v = C_p - R = 29,36 - 8,31 = 21,05 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}; \quad n = \frac{16 \text{ kg}}{32 \cdot 10^{-3}} = 500 \text{ mol}$$

$$1. \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = 500 \cdot 21,05 \ln \frac{373}{273} = 500 \cdot 21,05 \cdot 2,3 \cdot \lg 1,366 = 500 \cdot 21,05 \cdot 2,3 \cdot 0,1354 = 3277,69 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$2. \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = 500 \cdot \int_{273}^{373} 29,36 \frac{dT}{T} = 500 \cdot 29,36 \cdot 2,3 \cdot \lg 1,366 = 33764 \cdot 0,1354 = 4571,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ reaksiya uchun

a) standart izobar potensialning o'zgarishini;

b) 0°C dagi izobar potensialning o'zgarishini;

v) 100°C izobar potensialning o'zgarishini;

g) gazlar aralashmasi muvozanatda turishi mumkin bo'lgan haroratni aniqlang.

ΔH° va ΔS° qiymatlarini jadvaldan oling.

2. $12 \cdot 10^{-3}$ kg kislorod 290K dan 233K gacha sovimoqda, shu vaqtda uning bosimi $1 \cdot 10^5$ N/m² dan $6,06 \cdot 10^5$ N/m² gacha ko'tarilmoqda. Agar $C_p = 32,9 \cdot 10^3$ J/kmol·grad bo'lsa, entropiya qanday o'zgaradi?

3. $2 \cdot 10^{-3}$ m³ argonni $19,6 \cdot 10^4$ N/m² bosim ostida $12 \cdot 10^{-3}$ m³ hajmga kelguncha qizdirildi. Agar argonning boshlang'ich harorati 373K bo'lsa, entropiyaning o'zgarishi qanday?

4. $2 \cdot 10^{-3}$ kmol N₂ ning $22,5 \cdot 10^{-3}$ m³ hajm va $2,02 \cdot 10^5$ N/m² bosimdan $45 \cdot 10^{-3}$ m³ hajm va $1,01 \cdot 10^5$ N/m² bosimga o'tishdagi entropiyaning o'zgarishi topilsin. $C_p = 29,079 \cdot 10^3$ J/mol·grad.

5. Karnoning ideal mashinasi 250°C da bug' olib 40°C da bug' chiqaradi. Mashinaning foydali ish koeffitsiyentini hisoblang.

6. Normal bosimda 0 va 100°C oraliqda 1g suvning entropiya o'zgarishini aniqlang. Suvning issiqlik sig'imi doimiy bo'lib 4,19 J/g·grad. ga teng.

2	10	10	CH ₄ (carbon)
3	12	12	CH ₄ (carbon)
4	14	14	CH ₄ (carbon)
5	16	16	CH ₄ (carbon)
6	18	18	CH ₄ (carbon)
7	20	20	CH ₄ (carbon)
8	22	22	CH ₄ (carbon)
9	24	24	CH ₄ (carbon)
10	26	26	CH ₄ (carbon)
11	28	28	CH ₄ (carbon)
12	30	30	CH ₄ (carbon)
13	32	32	CH ₄ (carbon)
14	34	34	CH ₄ (carbon)
15	36	36	CH ₄ (carbon)
16	38	38	CH ₄ (carbon)
17	40	40	CH ₄ (carbon)
18	42	42	CH ₄ (carbon)
19	44	44	CH ₄ (carbon)
20	46	46	CH ₄ (carbon)
21	48	48	CH ₄ (carbon)
22	50	50	CH ₄ (carbon)
23	52	52	CH ₄ (carbon)
24	54	54	CH ₄ (carbon)
25	56	56	CH ₄ (carbon)
26	58	58	CH ₄ (carbon)
27	60	60	CH ₄ (carbon)
28	62	62	CH ₄ (carbon)
29	64	64	CH ₄ (carbon)
30	66	66	CH ₄ (carbon)
31	68	68	CH ₄ (carbon)
32	70	70	CH ₄ (carbon)
33	72	72	CH ₄ (carbon)
34	74	74	CH ₄ (carbon)
35	76	76	CH ₄ (carbon)
36	78	78	CH ₄ (carbon)
37	80	80	CH ₄ (carbon)
38	82	82	CH ₄ (carbon)
39	84	84	CH ₄ (carbon)
40	86	86	CH ₄ (carbon)
41	88	88	CH ₄ (carbon)
42	90	90	CH ₄ (carbon)
43	92	92	CH ₄ (carbon)
44	94	94	CH ₄ (carbon)
45	96	96	CH ₄ (carbon)
46	98	98	CH ₄ (carbon)
47	100	100	CH ₄ (carbon)

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Berilgan massada (kg) da A modda o'zgarish bosimda T_1 dan T_2 gacha qizdirilganda, yoki sovutilganda entropiyaning o'zgarishini hisoblang. (Moddalarning suyuqlanish, qaynash va turli agregat holatlardagi issiqlik sig'irlarini va issiqlik effektlarining qiymatlari ma'lumotnomada keltirilgan).

№	A modda	g kg	T_1, K	T_2, K
1	Br_2 (brom)	25	373	173
2	H_2O (suv)	45	421	223
3	Hg (simob)	40	193	673
4	CCl_4 (tetraxlorid)	80	323	373
5	CH_3COOH (chumoli kislotalari)	10	393	273
6	$C_2H_3ClO_2$ (III xlor sirka kislotalari)	15	160	350
7	CH_3OH (metanol)	80	303	473
8	$C_2H_3ClO_2$ (I xlor sirka kislotalari)	15	423	313
9	$C_2H_4O_2$ (sirka kislotalari)	8	423	223
10	C_2H_5OH (etanol)	50	373	143
11	C_3H_8O (atseton)	10	173	373
12	$C_4H_{10}O$ (etil efiri)	50	143	323
13	C_5H_{12} (n-pentan)	35	323	133
14	C_6H_6 (benzol)	1	383	273
15	C_6H_{12} (siklogeksan)	100	373	273
16	C_6H_{14} (n-geksan)	10	173	373
17	C_7H_8 (toluol)	50	423	173
18	$C_6H_5NHCH_3$ (n-metilalinin)	40	423	303
19	$C_{10}H_8$ (naftalin)	25	328	523
20	$C_{10}H_8O$ (α -naftol)	75	579	323
21	C_8H_{10} (o-ksilol)	60	423	223
22	C (uglerod)	20	173	373
23	S (oltingugurt)	42	328	523
24	N (azot)	17	193	673
25	CH_4 (metan)	48	143	323
26	C_3H_7OH (propanol)	62	373	143
27	Benzin	50	173	373

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Termodinamik jarayonlar. Qaytar va qaytmas jarayonlar. Jarayonlarning qaytar bo'lish shartlari.

2. Termodinamika 2-qonunining ta'riflari. Karno siklini tushuntiring.

3. Izotermik jarayonlarda (*bug'lanish, kristallanish*) entropiyaning o'zgarishi nimaga teng?

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

5. Termodinamikaning **ikkinchi** qonuni va tenglamasi.

6. Izobarik-izotermik, izoxorik-izotermik jarayonlarga misollar keltiring.

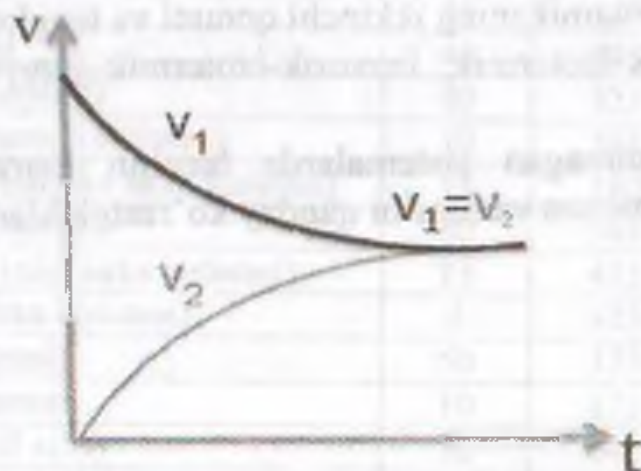
7. Izolirlanmagan sistemalarda turg'un haroratda boradigan jarayonlarda mezon vazifasini qanday ko'rsatgichlar bajaradi?

III. KIMYOVIY MUVOZANAT

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

MUVOZANAT KONSTANTASI

Hamma kimyoviy reaksiyalar bir vaqtning o'zida ikki qarama-qarshi yo'nalishda sodir bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan to'g'ri reaksiyaning tezligi kamayib, teskari reaksiyaning tezligi ortib boradi. Ikkala tezlik tenglashganda kimyoviy muvozanat yuzaga keladi.

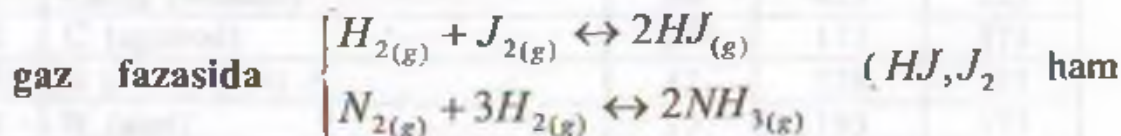


III.1-rasm. To'g'ri va teskari reaksiya tezligining vaqt birligi ichida o'zgarishi

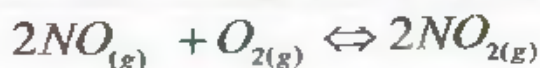
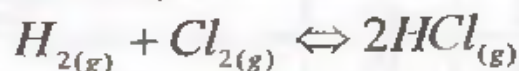
v_1 – to'g'ri reaksiya tezligi

v_2 – teskari reaksiya tezligi

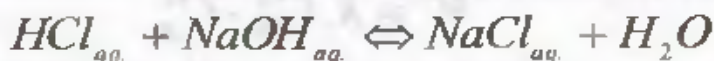
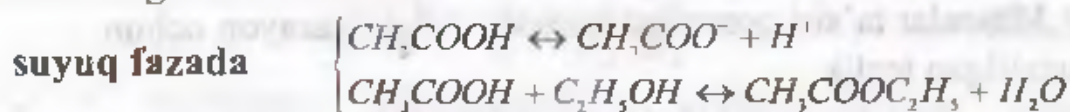
Kimyoviy muvozanat bitta fazada vujudga kelsa gomogen muvozanat deyiladi. Misollar:



356°Cda bug' holatda bo'ladi)

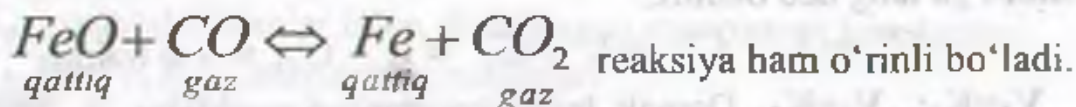


Etilatsetatning hosil bo'lish reaksiyasi suyuq fazadagi muvozanatga misol bo'ladi:



Bir necha fazalarda yuzaga keladigan muvozanat **geterogen muvozanat** hisoblanadi.

$\text{CaCO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ (agar reaksiya yopiq idishda ketayotgan bo'lsa, reaksiya chapga siljishi mumkin.) Geterogen sistemalarda reaksiya tezligi qattiq moddaning konsentratsiyasiga bog'liq emas, chunki reaksiya uning sirtida ketadi. Geterogen tuzumlar uchun



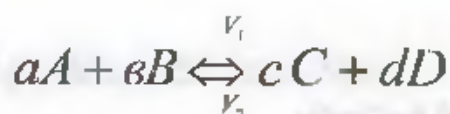
Biz gomogen tizimda boradigan reaksiyalarnigina ko'rib chiqamiz.

Gomogen reaksiyalarning tezligi massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi. Massalar ta'siri qonunini 1867 yilda Guldberg va Vaagelar aniqlashgan. Bu qonunga binoan:

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsional.

Ba'zi reaksiyalar faqat bir tomonga boradi va dastlabki olingan moddalarning hammasi mahsulotga aylanadi. Ba'zan, bir vaqtning o'zida jarayon ikki tomonga – *to'g'ri va teskari* tomonga boradi. Bunday jarayonlar *qaytar jarayon* (reaksiyalar) deyiladi. Bu xil jarayonda dastlabki olingan moddalarning qanchasi mahsulotga aylanganini; ya'ni jarayonning chiqimini **muvozanat konstanta** deb atalgan kattalik (K) ko'rsatadi.

Quyidagi qaytar jarayon yuz bermoqda deb faraz qilaylik:



Massalar ta'siri qonuniga muvofiq to'g'ri jarayon uchun kuzatilgan tezlik

$$V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b \quad (III.1)$$

teskari jarayon uchun

$$V_2 = k_2 C_C^c \cdot C_D^d \quad (III.2) \text{ teng.}$$

a, b, c, d – stexiometrik koeffitsiyentlar;

k₁ va **k₂** – to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari.

k₁ va **k₂** larning fizik ma'nosini bilish uchun konsentratsiyalarni 1 mol/l ga teng deb olamiz:

$$C_A = 1, \quad C_B = 1, \quad C_C = 1, \quad C_D = 1 \text{ u holda:}$$

V₁=K₁; V₂=K₂. Demak, tezlik konstantasi moddalar konsentratsiyasi birga teng bo'lgandagi reaksiya tezligidir.

Vaqt o'tishi bilan dastlabki moddalar (**A** va **B**) konsentratsiyasi kamayib, ya'ni **V₁** – kamayib boradi, hosil bo'layotgan moddalar (**C** va **D**) konsentratsiyasi ortib boradi, demak **V₂** – oshib boradi. Ma'lum vaqtdan so'ng ularning tezligi tenglashadi (**V₁ = V₂**) hamda muvozanat qaror topadi. Muvozanat qaror topgandan so'ng moddlarning konsentratsiyasi o'zgarmaydi. Bu konsentratsiya **muvozanat konsentratsiya** deyiladi. Demak, muvozanat qaror topganda **V₁=V₂** bo'ladi.

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

C_A, C_B, C_C, C_D – muvozanat konsentratsiyalari; bunda har bir konsentratsiya darajasiga reaksiyada qatnashuvchi moddalarning mol miqdori qo'yiladi.

k₁ va **k₂** ning qiymati o'zgarmas haroratda doimiy bo'lib, nisbati ham o'zgarmas bo'ladi va **muvozanat konstantasi** deyiladi.

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_c^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (\text{III.3})$$

K_c – muvozanat konstantasining konsentratsiyalar bilan ifodalangan qiymati.

K_c ning qiymati har bir reaksiya uchun o'ziga xos bo'ladi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, haroratga bog'liq bo'lib, konsentratsiyaga bog'liq emas.

Gazlarda parsial bosim bilan ishlash qulay. Agar (III.3) tenglama parsial bosimlar orqali ifodalansa:

$$K_p = \frac{P_c^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{III.7})$$

K_p – parsial bosimlar bilan ifodalangan muvozanat konstantasi.

P_A, P_B, P_C, P_D – muvozanat bosimlari.

K_c va K_p orasidagi munosabat Mendeleyev-Klapeyron tenglamasidan foydalanib topiladi:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{bundan} \quad \frac{n}{V} = C \quad \text{bo'lgani uchun}$$

$P = CRT$ ligini hisobga olsak va (konkret A modda uchun $P_A = [A] \cdot RT$) har bir komponent uchun portsial bosim qiymatini qo'yib chiqilsa:

$$K_p = \frac{C_c^c (RT)^c \cdot C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \frac{C_c^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (\text{III.8})$$

Demak, K_p va K_c orasidagi bog'lanish

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (\text{III.9})$$

Δn – mahsulotlarning stexiometrik koeffisientlarining yig'indisidan dastlabki moddalarning stexiometrik koeffisientlarining ayirmasidir, yani:

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

K_c va K_p – ifodasi faqat ideal gaz (*ideal eritma*) sistemalariga tegishlidir.

Real sistemalarda (real gaz va eritmalar uchun) moddaning konsentratsiyasi (C) yoki bosim (P) ning o'rniga termodinamik **aktivlik** (a) yoki **fugitivlik** (f) qiymatlaridan foylaniladi:

$$a = \gamma C \quad (III.10)$$

bunda:

γ - termodinamik aktivlik koeffitsienti.

Kuchli suyultirilgan eritmalar va ideal eritmalarda $a=c$, $\gamma = 1$ ga teng bo'ladi. Shunga ko'ra, real sistemalar uchun muvozanat konstantasi ifodasi quyidagicha bo'ladi:

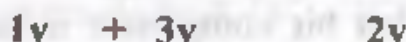
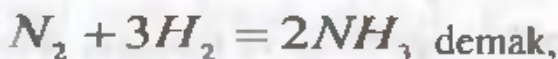
$$K_c = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b}; \quad K_p = \frac{f_D^d f_G^g}{f_A^a f_B^b} \quad (III.11)$$

Yuqorida aytganimizdek, K - qiymati qanchalik katta bo'lsa, dastlabki moddalarning shunchalik ko'p qismi reaksiyaga kirishgan va demak shunchalik ko'p mahsulot hosil bo'lgan bo'ladi.

K_c va K_p bog'liqligi tenglamasi orqali K_c ma'lum bo'lsa, K_p ni topish mumkin. Aksincha, K_p qiymatiga qarab K_c ni ham hisoblash mumkin.

Aniq misol:

1)



bundan

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

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

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

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

misol:



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

$$K_p = K_c$$

Agar reaksiya davomida molekulalarning soni o'zgarmas, ya'ni $\Delta H=0$ bo'lsa, $K_p = K_c$ bo'ladi.

Geterogen reaksiyalarda kimyoviy muvozanat ifodasiga faqat gaz moddalarining parsial bosimlari kiradi:

$\text{CaCO}_3(\text{q}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{q}) + \text{CO}_2(\text{g})$ reaksiya uchun

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

chunki, qattiq va suyuq holdagi moddalarning bosimi va konsentratsiyasi 1 ga teng deb olinadi.

Yoki:



$$K_p = \frac{P_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{FeO}} \cdot P_{\text{CO}}} \text{ bundan } K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \text{ chunki } P_{\text{FeO}}, P_{\text{Fe}} = \text{const}$$

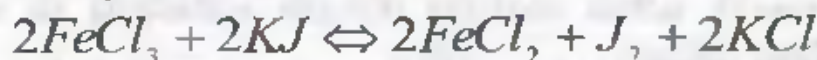
Tajriba qismi:

2 - LABORATORIYA ISHI GOMOGEN REAKSIYALARNING MUVOZANAT KONSTANTASINI ANIQLASH

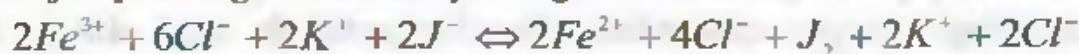
Ishni bajarishdan maqsad: eritmalarda boradigan qaytar reaksiyalarning muvozanat konstantasi qiymatini aniqlashdan iborat.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: kolba, termostat, muz, sekundomer, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,03 mol FeCl_3 , 0,03m KJ eritmalari, kraxmal eritmasi, byuretk, shtativ, distillangan suv.

Bunday amaliy ishdan asosiy maqsad, eritmalarda boradigan qaytar reaksiyalarning muvozanat konstanta qiymatini aniqlashdan iborat. Laboratoriya ishi uchun quyidagi reaksiyani olamiz:



Bu jarayonning ionli reaksiya tenglamasi:



Demak, ionli reaksiya: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{J}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{J}_2$

$$\text{va} \quad K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{J}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{J}^-}^2}$$

K_c – qiymatini hisoblash uchun muvozanat konsentratsiyalarini aniqlash kerak. Buning uchun reaksiya muvozanat qaror topguncha, ya'ni konsentratsiyalar o'zgarmay qolguncha davom ettiriladi. Shu paytda J_2 ning konsentratsiyasi aniqladi. Reaksiya boshlanishida mahsulotlar bo'lmagan, demak mahsulotlar uchun bu paytda (*muvozanat qaror topgan vaqtda*) aniqlangan konsentratsiya muvozanat konsentratsiya bo'ladi. Lekin, dastlabki moddalarning muvozanat konsentratsiyalari, ularning boshlang'ich konsentratsiyasidan reaksiyaga kirishgan qismini olib tashlagan farqiga teng bo'ladi.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: Ikkita quritilgan bo'sh kolba olib bittasiga 0,03 m FeCl_3 , ikkinchisiga 0,03m KJ eritmalaridan berilgan hajmda quyiladi. Bu idishlar ma'lum haroratga moslangan termostaddagi suvga tushiriladi.

Bu vaqtda 4 ta 100ml titrlash kolbasini olib, uning har biriga 10ml dan distillangan suv solib, muz ustiga qo'yib qo'yiladi.

15 minut o'tgandan so'ng FeCl_3 va KJ eritmalarini bir-biriga aralashtirib, qo'yilgan vaqtni belgilab olamiz (*chunki bu paytda reaksiya boshlangan hisoblanadi*). So'ngra, 15 daqiqa o'tgandan keyin aralashmadan 15ml olib, muz ustida turgan 1ta titrlash kolbasidagi distillangan suvga qo'shiladi va yod konsentratsiyasini aniqlash uchun 2-3 tomchi kraxmal eritmasidan solib (*bu paytda eritma ko'k rangga kiradi*). uni 0,01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan eritma ko'k rangdan rangsiz holatga kelguncha titrlanadi. Titrlash uchun sarf bo'lgan titrantning miqdori byuretkadan yozib boriladi. Xatolikka yo'l qo'ymaslik uchun analizga olingan aralashma va suv sovuq muzda ushlab turiladi.

30 daqiqa o'tgandan so'ng, aralashmadan yana 15ml olib, yuqoridagi jarayon qaytariladi. Bunday aniqlash usuli 45 va 60 daqiqadan so'ng ham qaytariladi. Oxirgi ikki titrlangan natija bir xil qiymatni ko'rsatguncha ish davom ettiriladi, *bu esa jarayonda muvozanat qaror topganini ko'rsatadi*. Olingan natijalar jadvalga yozib boriladi:

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

τ , minutda	V, (Na ₂ S ₂ O ₃)
0	
15	
30	
45	

Tajribada olingan natijalarni hisoblash yo'llari: muvozanat konstantasi tajribada o'tkazilgan jarayon uchun quyidagicha bo'ladi.

$$K_c = \frac{C_{Fe^{2+}}^2 \cdot C_{J_2}}{C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{J^-}^2}$$

Bundan muvozanat vaqtidagi J₂ (erkin holdagi yodni) konsentratsiyasi

$$C_{J_2} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad \text{dan topiladi.}$$

$C_{Na_2S_2O_3}$ - giposulfit eritmasining molyarligi.

V_1 – muvozanat qaror topgan vaqtdagi yodni titrlash uchun sarf bo'lgan giposulfitning hajmi, **ml**;

V_2 – aniqlash uchun olingan reaksiya aralashmaning hajmi, **ml**;

Jarayon tenglamasidan Fe^{2+} yod konsentratsiyasi orqali topiladi, chunki 1 mol yodga 2 mol ion Fe^{2+} to'g'ri keladi:

$$Fe^{2+} = 2C_{J_2}$$

Uch valentli temir ion konsentratsiyasi esa jarayon tenglamasiga ko'ra quyidagicha aniqlanadi:

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}}, \quad \text{yoki} \quad C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - 2C_{J_2}$$

C_{FeCl_3} reaksiya boshlanishidagi FeCl₃ ning dastlabki konsentratsiyasi va uni boshlang'ich qiymatlardan quyidagicha topiladi:

$$C_{FeCl_3} = C_{FeCl_3}^0 \cdot \frac{a}{a+b}$$

bunda «*a*» va «*b*» - FeCl₃ va KJ eritmalaridan jarayon uchun olingan miqdor (*ml*).

$C_{FeCl_3}^0$ esa FeCl₃ eritmasining boshlang'ich konsentratsiyasi (*mol/l*). Eritmadagi C_{J^-} – ionining konsentratsiyasi esa quyidagicha topiladi.

$$C_J = C_{KJ} - C_{J_2}, \quad C_{KJ} = C_{KJ}^0 \cdot \frac{b}{a+b}$$

bunda, C_{KJ}^0 esa KJ eritmasining boshlang'ich konsentratsiyasi, *mol/l*. Hisoblab topilgan qiymatlar yuqoridagi muvozanat konstantasi formulasini hisoblash tenglamasiga qo'yib K_C qiymati topiladi va olingan natijalarni nazariy yo'l bilan hisoblangan qiymatlar bilan solishtiriladi.

Amaliy mashg'ulot

Mavzuga oid misollar

1. 444°C haroratda $N_2 + J_2 = 2NJ$ reaksiya uchun muvozanat konstantasi $K_p = K_C = 50$. Moddalarning quyida berilgan boshlang'ich konsentratsiyalari asosida shu haroratda reaksiyaning yo'nalishi topilsin:



$$\boxed{T=444^{\circ}C}$$

$$\boxed{T=717K} \quad K = \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]}$$

Boshlang'ich konsentratsiyalar:

a) $[H_2] = 2 \text{ mol/l}$
 $[J_2] = 5 \text{ mol/l}$
 $[HJ] = 10 \text{ mol/l}$

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

v) $[H_2] = 1 \text{ mol/l}$
 $[J_2] = 2 \text{ mol/l}$
 $[HJ] = 10 \text{ mol/l}$

$$a) A_{\max} = -\Delta F = RT \ln K_c - RT \sum \ln C = 8,31 \cdot 717 \left(\ln 50 - \ln \frac{10^1}{2 \times 5} \right) = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \lg \frac{50}{10} = 9,536 \text{ kJ}$$

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

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

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

$$d) A_{\max} = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \left(\lg 50 - \lg \frac{10^2}{1 \cdot 2} \right) = 0; \text{ reaksiya}$$

muvozanat holatida bo'ladi.

Shunday qilib, izotermik tenglama, reaksiyani kerakli yo'nalishda, xohlagan darajada olib borish uchun sharoit qanday bo'lishi va moddalar qaysi nisbatda olinishini aniqlashga imkon beradi. Buning katta amaliy ahamiyati bor.

2. $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ reaksiyaning 1973K dagi umumiy bosimi $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Reaksiya aralashmaning muvozanat vaqtidagi hajmiy tarkibi 86,71% CO_2 , 8,86% CO va 4,43% O_2 . Reaksiyaning K_c va K_p larini hisoblang.

Yechish: berilgan reaksiya uchun $K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2};$

Har bir modda uchun portsiyal bosimlarni hisoblaymiz:

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{um}} \cdot 0,8671 = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,8671 = 0,8786 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{CO}} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0866 = 0,0898 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{O}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0443 = 0,0449 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

K_p ning qiymatini hisoblaymiz:

$$K_p = \frac{(0,0898 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,0449 \cdot 10^5}{(0,8796 \cdot 10^5)^2} = 46,89 \text{ Pa}$$

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

$$\text{dan } \Delta n = 2 + 1 - 2 = 1$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT^{\Delta n}} = \frac{46,89}{8,31 \cdot 1973} = 2,86 \cdot 10^{-3}$$

3. 2 mol HCl 0,96 mol O₂ bilan aralashtirilganda 0,42 mol Cl₂ hosil bo'ladi. $4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$ Sistemaning umumiy bosimi 1,0133 · 10⁵ Pa. 659K dagi muvozanat konstantasini aniqlang.

Yechish: Ushbu reaksiya uchun $K_p = \frac{P_{H_2O}^2 \cdot P_{Cl_2}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}}$ Reaksiya

tenglamasiga binoan 0,42 mol Cl₂ hosil bo'lishi uchun 0,84 mol HCl va 0,21 mol O₂ sarf bo'ladi. Muvozanat vaqtida xlorning miqdori suv miqdoriga teng.

$$n_{Cl_2} = n_{H_2O} = 0,42 \text{ mol}$$

$$n_{HCl} = 2 - 0,84 = 1,16 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 0,96 - 0,21 = 0,75 \text{ mol}$$

Umumiy mollar soni 0,42+0,42+1,16+0,75=2,75 mol.

Komponentlarning portsiyal bosimlarini $P = P^{\text{um}} N^j$ bo'yicha hisoblaymiz.

$$P_{H_2O} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,42}{2,75} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{Cl_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,42}{2,75} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{HCl} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{1,16}{2,75} = 4,27 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{O_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,75}{2,75} = 0,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{(1,55 \cdot 10^4)^2 \cdot (1,55 \cdot 10^4)^2}{(4,27 \cdot 10^4)^4 \cdot 0,55 \cdot 10^4} = 2,68 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$$

4. Yopiq idishda vodorod va yodni 386°C da qizdirilsa quyidagi

reaksiya sodir bo'ladi. $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$

Muvozanat vaqtida aralashmada 5,38 mol vodorod yodid, 0,14 mol yod va 4,12 mol vodorod bor. Reaksiyaning muvoznat konstantasi va vodorod ionlarining dastlabki konsentratsiyalarini hisoblang.

Yechish: Muvozanat konstantasi $K_C = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}}$

$$K_C = \frac{(5,38)^2}{0,14 \cdot 4,12} = 50,18$$

Tenglamaga ko'ra 2 mol HJ hosil bo'lishi uchun 1 mol H_2 va 1 mol J_2 sarf bo'ladi. Muvozanat yuzaga kelganda 5,380 mol HJ hosil bo'ladi. Buning uchun $\frac{5,38}{2} = 2,69$ mol H_2 va J_2 sarf bo'lgan.

Ularning dastlabki konsentratsiyalari:

$$C_{J_2} = 2,69 + 0,14 = 2,83 \text{ mol}$$

$$C_{H_2} = 2,69 + 4,12 = 6,81 \text{ mol}$$

5. $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ reaksiyaning tezlik konstantasi 50 ga teng. J_2 va H_2 larning dastlabki konsentratsiyalari 0,6 va 0,8 mol/l bo'lsa, ularning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang.

Yechish: Tenglama bo'yicha 1 mol H_2 va J_2 dan 2 mol HJ hosil bo'ladi.

$$C_{H_2} = C_{J_2} = X \text{ mol/l}$$

$$C_{HJ} = 2X \text{ mol/l}$$

Muvozanat konsentratsiyalari

$$C_{J_2} = (0,6 - X) \text{ mol/l}$$

$$C_{H_2} = (0,8 - X) \text{ mol/l}$$

$$C_{HJ} = 2NX \text{ mol/l}$$

$$K_c = \frac{C_{H_2O}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}} \text{ iigidan}$$

$$50 = \frac{(2X)^2}{(0,6 - X)(0,8 - X)} = \frac{4X^2}{X^2 - 1,40X + 0,48}$$

$$50X^2 - 70X + 24 = 4X^2$$

$$46X^2 - 70X + 24 = 0$$

$$X_{1,2} = \frac{70 \pm \sqrt{70^2 - 4 \cdot 46 \cdot 24}}{2 \cdot 46} = \frac{70 \pm \sqrt{4900 - 4416}}{92} = \frac{70 \pm 22}{92}$$

$$X_1 = 1$$

$$X_2 = 0,52$$

$X = 1$ bo'lishi mumkin emas, u 0,6 moldan kam bo'lishi kerak. Demak, $X = 0,52$. Bundan muvozanat konsentratsiyalari:

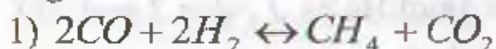
$$C_{J_2} = 0,6 - 0,52 = 0,08 \text{ mol/l}$$

$$C_{H_2} = 0,8 - 0,52 = 0,28 \text{ mol/l}$$

$$C_{H_2O} = 2 \cdot 0,52 = 1,04 \text{ mol/l}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Quyidagi reaksiya uchun muvozanat konstantasi ifodalarini yozing:



2. $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ sistemada uglerod-(II) oksid va suv bug'ining dastlabki konsentratsiyalari teng bo'lib 0,08 mol/l bo'lsa, CO, H₂O va H₂ larning muvozanat konsentratsiyalari va muvozanat konstantasini hisoblang.

3. Azot-(IV) oksidni yopiq idishda ma'lum haroratda qizdirilganda, quyidagi muvozanat qaror topadi:



Muvozanat vaqtida aralashma tarkibidagi moddalar konsentratsiyalari: $C_{\text{NO}_2} = 0,3 \text{ mol/l}$, $C_{\text{NO}} = 1,2 \text{ mol/l}$ va $C_{\text{O}_2} = 0,6 \text{ mol/l}$. Reaksiyaning shu haroratdagi muvozanat konstantasi va azot-(IV) oksidning dastlabki konsentratsiyasini hisoblang.

4. 823K va $1,0133 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ bosimda fosgenning ($\text{Cl}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{COCl}_2$) uglerod oksidi va xlorga dissotsialanish darajasi 77%. K_p va K_c topilsin.

5. 555°C haroratda $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ reaksiya uchun muvozanat konstantasi $K_p = K_c = 25$. Moddalarning quyida berilgan boshlang'ich konsentratsiyalari asosida shu haroratda reaksiyaning yo'nalishi topilsin:

$\text{CH}_4 = 2 \text{ kmol / m}^3$; $\text{CN}_2 = 5 \text{ kmol / m}^3$; $\text{C}_{\text{NH}_3} = 10 \text{ kmol/m}^3$.

6. Agar gazlarning muvozanatdagi aralashmasida 39% CO_2 bo'lsa,

$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ reaksiyaning 1000K da va $1,0133 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ bosimda muvozanat konstantasi topilsin.

7. 767K haroratda va $9,899 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ bosimda azot (-IV-) oksidi $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ tenglama bo'yicha 56,5% ga dissotsiyanadi. K_p va K_c topilsin.

8. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ reaksiyaning 623K haroratda muvozanat konstantasi

$K_p = 2,32 \cdot 10^{-13}$ ga teng. Shu haroratdagi K_c ning qiymati topilsin.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Gaz holatidagi A va B moddalar o'zaro reaksiyaga kirishib, gaz fazada mavjud bo'luvchi C mahsulotni hosil qiladi. Mana shu kimyoviy jarayon uchun:

a) jarayon muvozanatga kelgan vaqtdagi C mahsulotni X ga teng miqdori orqali K_p va K_c larni ifodalang. Bunda A va B moddalar umumiy (P) bosim va T (K) sharoitda stexiometrik miqdorlarda olingan deb hisoblang;

b) harorat 300 K, bosim $7,5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ va $X=0,45$ bo'lgandagi K_p va K_c larni qiymatini toping;

c) jarayon borayotgan sistema bosimi $3 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ va harorati 300 K bo'lgan sharoitdagi muvozanat holat uchun C mahsulot miqdorini aniqlang;

d) harorat 300K bo'lgandagi A va B moddalarni mahsulotga aylanish darajasini hisoblang.

No	Reaksiya tenglamasi	No	Reaksiya tenglamasi
1	$A+B=1/2C$	14	$3A+1/2B=2C$
2	$1/2A+B=C$	15	$1/2A+1/2B=3C$
3	$3A+B=2C$	16	$1/2A+1/2B=C$
4	$2A+3B=3C$	17	$A+3B=3C$
5	$2A+1/2B=2C$	18	$3A+B=C$
6	$3A+1/2B=C$	19	$A+2B=2C$
7	$A+2B=C$	20	$A+2B=3C$
8	$A+B=3C$	21	$A+B=2C$
9	$1/2A+B=2C$	22	$2A+2B=C$
10	$1/2A+B=3C$	23	$2A+2B=3C$
11	$2A+1/2B=3C$	24	$3A+3B=2C$
12	$2A+3B=2C$	25	$1/2A+B=1/2C$
13	$3A+1/2B=3C$		

Mavzuga oid test savollari

1. $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ reaksiyasi uchun muvozanat konstantasini aniqlash formulasini toping?

A. $K = \frac{[D]^d \cdot [C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b}$

C. $K = [A]^a \cdot [B]^b + [D]^d \cdot [C]^c$

B. $K = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[D]^d \cdot [C]^c}$

D. $K = [A]^a \cdot [B]^b \cdot [D]^d \cdot [E]^e$

2. Muvozanat konstantasining fizik ma'nosi nima?

A. Reaksiya tezligini aniqlovchi

B. Uzlaksiz muvozanat

C. Termodinamik parametrlarni ortishi

D. Reaksiya unumini ko'rsatadi

3. Izoxora, izobara tenglamalari nimani ifodalaydi?

A. Muvozanat konstantasini haroratga bog'liqligini

B. Muvozanat konstantasini bosimga bog'liqligini

C. Muvozanat konstantasini hajmga bog'liqligini

D. Muvozanat konstantasini bajarilgan ishga bog'liqligini

4. Vant-Goff izoterma tenglamasi nimani ifodalaydi?

A. Kimyoviy reaksiyalar muvozanat konstantalarini haroratga bog'liqligini

B. Gibbs va Gelmgols energiyalari orasidagi o'zaro bog'liqligini

C. Hajmni kamayishini

D. Bosimni ortishini

5. Qanday jarayonlarda ΔG ning qiymati ($T = \text{const}$) orqali jarayonning borish-bormasligini aniqlash mumkin?

A. Adiabatik;

V. Izotermik;

B. Izobarik;

G. Izoxorik;

6. Kimyoviy muvozanatni qaysi parametrlari Le-Shatellye prinsipiga bo'ysunadi?

A. Konsentratsiya

C. Harorat

B. Bosim

D. Barcha javoblar to'g'ri

7. Izolyatsiyalangan sistemaning entropiyasi qaytmas jarayonlarda ortib boradi, qaytar jarayonlarda o'zgarmasdan qoladi, lekin u hech qachon o'z o'zidan kamaymaydi – degan ta'rif qaysi qonunga taalluqli?

A. Energiyaning saqlanish qonuni;

- B. Termodinamikaning birinchi qonuni;
- V. Termodinamikaning ikkinchi qonuni;
- G. Gess qonuni;

8. Reaksiya unumi qaysi kattalik bilan qayd etiladi?

- A. K – muvozanat konstantasi
- C. γ – aktivlanish energiyasi
- B. C – konsentratsiya
- D. B va V to'g'ri javob

9. Fizikaviy kimyo nimani o'rganadi?

- A. Moddalar tuzilishi
- B. Moddalarning fizikaviy va kimyoviy xossalarini
- C. Moddalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari
- D. Atom, molekula, moddalardagi kimyoviy hodisalar, o'zgarishlar va tuzilishlarni fizika qonunlari va tajribalari yordamida o'rganadi.

10. Fizikaviy kimyo fanining asoschisi?

- A. Mendeleyev
- C. Lomonosov
- B. Butlerov
- D. Beketov

11. Modda massasi va energiyasining saqlanish qonunini kim kashf etgan?

- A. Butlerov
- C. Zelenskiy
- B. Mendeleyev
- D. Lomonosov

12. $Q = \Delta U + A$ qaysi qonunning matematik ifodasi?

- A. Gess qonuni
- C. Termodinamikaning ikkinchi qonuni
- B. Termodinamikaning
- D. Termodinamikaning uchinchi qonuni
- birinchi qonuni

13. Gibbs funksiyasining o'zgarish tenglamasini toping?

- A. $\Delta G = RT \left(\frac{P_D \cdot P_G}{P_A \cdot P_B} - \ln K_p \right)$
- C. $A_{\text{max}} = RT \left(\ln K_p - \frac{P_D \cdot P_G}{P_A \cdot P_B} \right)$
- B. $\Delta F = RT \left(\frac{C_D \cdot C_G}{C_A \cdot C_B} - \ln K_c \right)$
- D. $A_{\text{max}} = -\Delta F$

14. Gelmgols funksiyasining o'zgarish tenglamasini toping?

A. $\Delta G = RT \left(\frac{P_n^d \cdot P_n^s}{P_s^d \cdot P_s^s} - \ln K_r \right)$ C. $A_{\text{max}} = RT \left(\ln K_r - \frac{P_n^d \cdot P_n^s}{P_s^d \cdot P_s^s} \right)$

B. $\Delta F = RT \left(\frac{C_n^d \cdot C_n^s}{C_s^d \cdot C_s^s} - \ln K_c \right)$ D. $A_{\text{max}} = -\Delta F$

15. Maksimal ishning o'zgarish tenglamasini toping?

A. $\Delta G = RT \left(\frac{P_n^d \cdot P_n^s}{P_s^d \cdot P_s^s} - \ln K_r \right)$ C. $A_{\text{max}} = RT \left(\ln K_r - \frac{P_n^d \cdot P_n^s}{P_s^d \cdot P_s^s} \right)$

B. $\Delta F = RT \left(\frac{C_n^d \cdot C_n^s}{C_s^d \cdot C_s^s} - \ln K_c \right)$ D. $A_{\text{max}} = -RT \ln K_a$

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Kimyoviy muvozanat konstantasi.
2. Muvozanat konstantasining dissosatsialanish darajasi orqali ifodalanishi.
3. Muvozanatning siljishi. Le-Shatlye prinsipi.
4. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi.
5. Kimyoviy reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalari.
6. Sistemaning muvozanat holatdagi tarkibini aniqlash.
7. Xarakteristik funksiyalar deb qanday funksiyalarga aytiladi?
8. Gelmgols energiyasini erkin energiya deb ham atalishini izohlang.
9. Kimyoviy potensial deb nimaga aytiladi?
10. Real va ideal gazlarda kimyoviy potensial va uning o'zgarish tenglamalarini keltiring va izohlang.

IV. FAZALARARO MUVOZANAT

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

BIR KOMPONENTLI SISTEMALARDA FAZALAR MUVOZANATI

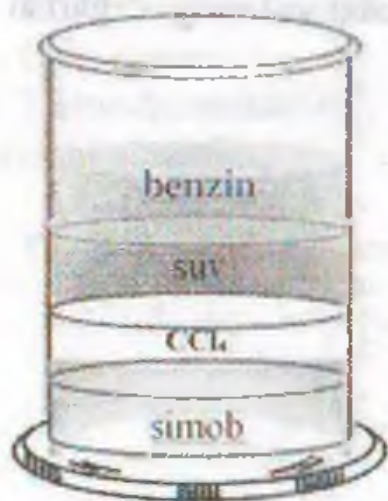
Massalar ta'siri qonuni bir jinsli gomogen moddalar orasida bo'ladigan muvozanatlar uchungina tadbiq etiladi.

Ko'p jinsli moddalar orasidagi yuzaga keladigan muvozanat **geterogen** yoki **fazaviy muvozanat** deyilib, bunday muvozanat massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi. Ko'p fazali geterogen sistemalardagi muvozanatni xarakterlash uchun **Gibbs** (amerika fizigi) 1873-1878-yillarda fazalar qoidasini yaraldi. Bu qoida – geterogen sistemaning alohida olingan gomogen qismlari qanday sharoitda (P , T , C va h.z.) o'zaro termodinamik muvozanatda turishini ifodalaydi.

Geterogen sistemadagi moddalar **bir-biridan chegara sirtlari** bilan ajralgan bo'ladi. Geterogen sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirt bilan ajralgan va bir xil **kimyoviy, fizikaviy hamda termodinamik xossaga ega bo'lgan gomogen qismi faza (F)** deyiladi.

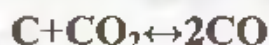
Misol: chin eritmalar, gazlar aralashmasi (*masalan - havo*) bir fazani tashkil etadi. To'yingan eritmaning o'zi birgina fazadan iborat, lekin uning ustidagi to'yingan bug' ham nazarga olinsa, albatta ikki fazalidir. Eritma tagida cho'kma (*qattiq tuz*) ham bo'lsa, bu sistema **uch fazali** bo'ladi. Agar bir qattiq jism ikkinchi qattiq jismda eritilib *bir jinsli aralashma* hosil qilinsa, bu ham **bir fazali** bo'ladi.

Bir – biri bilan aralashmaydigan suyuqliklardan iborat sistema ham ko'p fazali bo'ladi.



Masalan, simob, CCl_4 , suv va benzinlardan iborat suyuq sistema to'rt fazali bo'lib, barcha fazalar suyuq holatda.

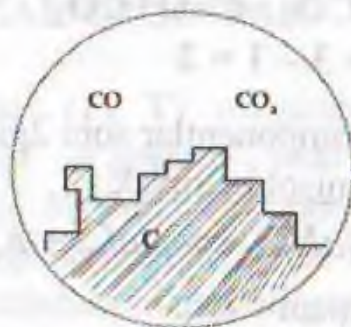
Har bir sistema bir yoki bir necha moddadan iborat bo'lib, bu moddalar **sistemasining tarkibiy qismlari** deb ataladi. Sistemadan ajratib olinganda uzoq vaqt davomida mavjud bo'la oladigan tarkibiy qism (*individual kimyoviy birikma*) **komponent** deyiladi. Komponentlar oddiy va murakkab bo'lishi mumkin. Misol:



Nechta tarkibiy qism -?

Nechta faza -?

Nechta komponentlar -?



Termodinamik sistemadagi har qaysi fazalarning kimyoviy tarkibini to'la ifodalash uchun yetarli bo'lgan modda xillarining eng kichik soni sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari yoki **komponentlar soni (K)** deb ataladi.

Har bir komponent boshqa komponentlarga bog'liq bo'lmagan holda mavjud bo'la oladi va o'zgarishi mumkin. Muvozanatdagi sistemalar komponentlar soniga qarab – **bir, ikki va ko'p komponentli** bo'ladi. Komponentlar sonini aniqlashda sistemaning hamma tarkibiy qismlari hisobga olinmaydi.

Masalan:

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

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

Agar sistemaning komponentlari bir-biri bilan ta'sirlashmasa (*m: fizikaviy sistemada*), komponentlar soni sistemadagi moddalar soniga (tarkibiy qismlar soniga) teng bo'ladi.

Sistemadagi moddalar bir – biri bilan kimyoviy ta'sirlashsa, unda komponentlar soni moddalar sonidan sistemada borayotgan

kimyoviy reaksiyalar soni ayirmasiga teng bo'ladi:

Komponentlar soni - ?

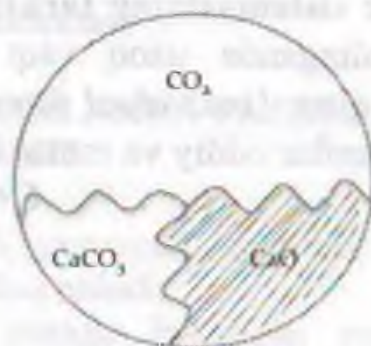
Faza – 3 ta

Tarkibiy qism – 3 ta

Reaksiya soni – 1 ta

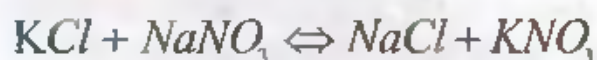


$$K = 3 - 1 = 2$$



Demak, komponentlar soni 2ga teng.

Yana bir misol keltirsak



Tarkibiy qism – 4 ta

Reaksiya soni – 1 ta

Komponentlar soni - $K = 4 - 1 = 3$ ta.

Demak, kimyoviy sistemalarda komponentlar soni doim sistemadagi tarkibiy qismlar sonidan kam bo'ladi.

Sistemaning termodinamik holati erkinlik darajasi bilan xarakterlanadi (F).

Erkinlik darajasi (F) – sistemaning termodinamik holatini to'liq xarakterlash uchun yetarli bo'lgan **mustaqil o'zgaruvchi parametrlar soni**

(harorat – T, bosim – P, konsentratsiya – C).

Boshqacha aytganda, fazalar soni va xiliga xalal bermay turib, ma'lum chegarada ixtiyoriy ravishda o'zgartirish mumkin bo'lgan parametrlar soni - sistemaning erkinlik darajasi sonidir.

Erkinlik darajasi variantlik bilan ifodalanadi va sistemalar

- invariantli (F=0)

- monovariantli (F=1)

- bivariantli (F=2) bo'ladi.

Masalan: $P = \text{const}$ da tuzning to'yingan eritmasi monovariantli (F=1), chunki haroratning har bir qiymatiga ma'lum konsentratsiyali to'yingan eritma mos keladi.

To'yinmagan eritma – bivariantli (T, C)

Gazlar aralashmasi – bivariantli (ta'sir etuvchi parametrlar – P, T, va V. Lekin, P va T o'zgartirilsa, V – o'z-o'zidan o'zgaradi. V ni $PV=nRT$ tenglamadan aniqlanadi. Demak, ideal gazlar erkinlik darajasi 2ga teng).

GIBBSNING FAZALAR QOIDASI

Sistemaning tashqi parametrlari (P, T) o'zgarsa, muvozanat buziladi: *eritma konsentratsiyasi o'zgaradi yoki biror faza yo'qoladi, yoki yangi faza hosil bo'ladi*. Bu kabi o'zgarishlar sistemada yangi muvozanat yuzaga kelgunga qadar davom etadi. Fazalarni bu kabi bir-biriga aylanishida o'zgaradigan parametrlar soni fazalar qoidasi asosida topiladi.

Fazalar qoidasi komponentlar, faza, sistemaning erkinlik darajasi kabi tushunchalar orasidagi munosabatni ko'rsatadi.

Sistemaning **erkinlik darajasi** Gibbsning fazalar qoidasi asosida topiladi.

K komponentli geterogen sistemada erkinlik darajasi bilan fazalar sonining yig'indisi komponentlar soni +2 ga teng

$$F + \Phi = K + 2 \quad \text{undan } F = K - \Phi + 2 \quad (IV.1)$$

2 – bosim va harorat

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

$$F = K - \Phi + 1 \quad (IV.2)$$

BIR KOMPONENTLI SISTEMALARNING HOLAT DIAGRAMMASI

Fazalari o'zaro muvozanatda turgan bir komponentli geterogen sistemalar muhim amaliy ahamiyatga ega. Bunday sistemalarni o'rganishda *fazoviy diagrammalardan* yoki *holat diagrammalaridan* keng foydalaniladi. Bunday sistemalarda fazalar almashinuvi sistema to'yingan bug' bosimini haroratga qarab o'zgarishi bilan

ifodalanadi.

Holat diagrammalarini tahlili, sistemadagi fazalar sonini, ularning mavjud bo'lish chegaralarini, komponentlarni o'zaro ta'sirlashuv xarakterini, yangi hosil bo'lgan birikma va uning tarkibini aniqlash imkonini beradi.

Bir komponentli sistemalarga barcha toza oddiy va murakkab moddalar (m : C, Fe, suv, AgNO_3 va boshqalar) kiradi.

Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi $F = 3 - \Phi$ ko'rinishda yoziladi.

Misol tariqasida suv, muz, bug'dan iborat muvozanatdagi sistemani ko'rib chiqamiz. Komponent – suv (H_2O) 1ta. Bu sistema uch fazali, lekin fazalar soni bosim va haroratga bog'liq (demak, sistemaning muvozanat holati asosan ikkita sharoit – P, T bilan belgilanadi) Haroratning ortishi muzning hammasini suvga aylanishiga, bosimning ortishi bug'ni suvga aylanishiga olib keladi.

Agar

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

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

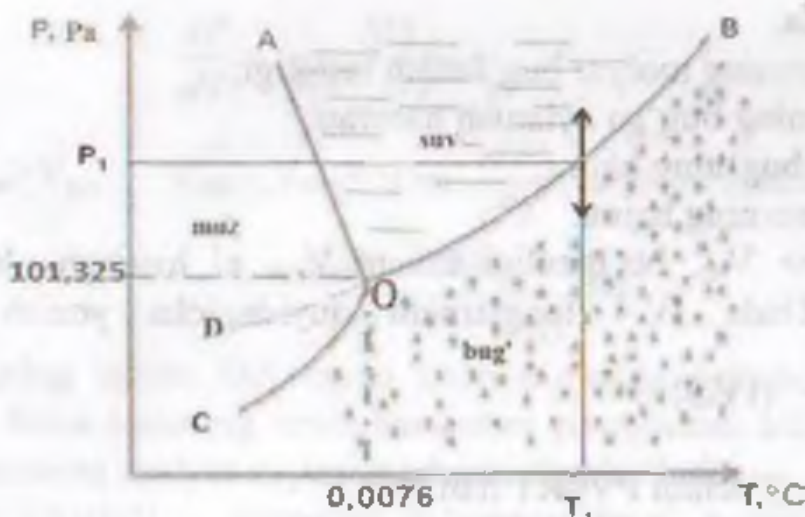
$$F=1 \text{ bo'lsa, } F=2$$

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

Demak, bir komponentli sistemada fazalar soni ko'pi bilan 3ga, erkinlik darajasi esa 2ga teng bo'ladi, u ham bo'lsa T va P. Shuning uchun ularni tasvirlashda tekislikdagi koordinatalar sistemasidan foydalaniladi.

IV.1-rasmda suvning holat diagrammasi keltirilgan. Abtsissalar o'qiga harorat, ordinatalar o'qiga suv bug'ining bosimi qo'yilib, rasmda ko'rsatilgan diagramma hosil qilinadi. Undagi uchta soha – muz, suv va bug'ga to'g'ri keladi. Har bir soha ichida 2ta parametrni (P,T) ham mustaqil o'zgartirish mumkin, chunki $F=1$ da erkinlik darajasi $F=2$.

$$F=3-1=2$$



IV.1– rasm. Suvning holat diagrammasi

AO, BO, va CO chiziqlar sistemada 2ta faza muvozanatda turgan holatni ifodalaydi (ya'ni fazalar chegarasini bildiradi). OD – o'ta sovutilgan suvning ustidagi to'yingan bug' bosimi (metastabil holat)ni anglatadi. Har bir egri chiziq bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishda haroratning bosimga bog'liqligini ko'rsatadi.

Egrilarning og'ishi Klauzius-Klapeyron tenglamasi bilan belgilanadi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \quad (IV.3)$$

bu yerda:

ΔH - bir fazaning ikkinchi fazaga aylanishning molyar issiqligi;

V_2 - ikkinchi fazaning hajmi;

V_1 - birinchi fazaning hajmi;

T – bir fazadan ikkinchi fazaga o'tish harorati.

Agar $V_2 - V_1$ va ΔH ma'lum bo'lsa harorat bir oz o'zgarganda bosim qaysi tomonga o'zgarishini bilish mumkin.

OB chizig'i suvning to'yingan bug' bosimini haroratga bog'liqligini ifodalaydi. Bunda, Klauzius – Klapeyron tenglamasi quyidagicha ifodalaniladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{bug} - V_{suy})} \quad (IV.4)$$

bu yerda:

ΔH - suvning molyar bug'lanish issiqligi;

T - suvning bug'ga aylanish harorati;

$V_{\text{bug'}}$ - bug'ning hajmi;

V_{suv} - suvning hajmi.

$V_{\text{bug'}} \gg V_{\text{suv}}$ bo'lganligi uchun V_{suv} ni hisobga olmasa ham bo'ladi. Unda IV.4 tenglamani quyidagicha yozish mumkin

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV} \quad (\text{IV.5})$$

1 mol gaz uchun $PV=RT$ dan

$$V = \frac{RT}{P}$$

Uni 1.30 formulaga qo'yilsa

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

hamda noaniq integrallansa va $\ln x = 2,303 \lg x$ ekanligi hisobga olinsa,

$$\lg P = C - \frac{\Delta H}{2,303RT} \quad (\text{IV.6})$$

kelib chiqadi. (IV.6) tenglamadan suyuqlikning molyar bug'lanish issiqligini $\lg P = f(1/T)$ grafigidan toppish mumkin.

Klauzius - Klapayron tenglamasidan foydalanishda suyuqlikning hajmi bug'ning hajmiga qaraganda g'oyat kichik ekanligini nazarda tutsak, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklni oladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{\text{bug'}}} \quad (\text{IV.7})$$

Suv bug'langanda sistemaga issiqlik beriladi, shuning uchun sistemaning $\Delta H > 0$ va $V_2 > V_1$. Bu holda haroratning oshishi bosimning ortishiga olib kelmoqda. Shuning uchun OB egri o'ng tomonga og'gan.

OA chizig'i suvning muzlash haroratini tashqi bosimga bog'liqligini ifodalaydi.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{suv}} - V_{\text{muz}})} \quad (\text{IV.8})$$

$V_{\text{muz}} > V_{\text{suv}}$ $V_{\text{suv}} - V_{\text{muz}} < 0$ va $\frac{dP}{dT} < 0$ bo'lganligi uchun

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

Shuning uchun OA egrisi chap tomonga og'adi, ya'ni bosim ortishi bilan muzning erish haroratini pasayishini bildiradi. Bunda ΔH - suvning molyar suyuqlanish issiqligi bo'ladi.

OC chizig'i - muzning to'yingan bug' bosimini haroratga bog'liqligini (*sublimatsiyalanish egrisi*) ifodalaydi. Bu hol uchun

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{bug}} - V_{\text{muz}})} \quad (\text{IV.9})$$

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

Egrilarning har bir nuqtasida sistema monovariantli, ya'ni erkinlik darajasi 1ga teng:

$$F = 3 - 2 = 1$$

Demak, mustaqil ravishda bitta parametрни yoki P, yoki T ni o'zgartirish mumkin. Ikkinchi parametr unga bog'liq ravishda o'zi o'zgaradi. T_1 haroratda sistema faqat P_1 bosimda muvozanatda bo'ladi. Agar T_1 da P ni ham o'zgartirsak sistema bir fazali bo'lib qoladi.

O nuqtada 3ta faza muvozanatda turadi, erkinlik darajasi

$$F = 3 - 3 = 0 \text{ ga teng.}$$

Bu holda sistema, ya'ni *bug'-suv-muz* faqat $0,0076^\circ\text{C}$ va $1,033 \cdot 10^5 \text{Pa}$ da birga mavjud bo'la oladi, ya'ni sistema muvozanatda bo'ladi. **O nuqta** uchlamchi nuqta (yoki **evtektik nuqta**) deyiladi. Parametrlardan birortasini juda kichik o'zgarishi ham muvozanatning buzilishi va fazalardan birortasini yo'qolishiga olib keladi. Masalan, harorat oshirilsa muz erib ketadi, pasaytirilsa, suv muzlab qoladi. Agar bosim oshirilsa bug' kondensatlanadi va h.z.

Agar modda qattiq holatda ma'lum harorat va bosim oralig'ida bir nechta barqaror kristall shakllar hosil qilib, ular mustaqil fazani

panjarasi $95,5^{\circ}\text{C}$ dan yuqorida ham, ya'ni barqaror monoklinik oltingugurt sohasida ham saqlanib qolishi mumkin. Rombik oltingugurtning bu metastabil (beqaror) holati diagrammada AG chizig'ida ko'rsatilgan. Metastabil S_p barqaror monoklinik oltingugurt mavjud bo'lmagandagina barqaror bo'ladi.

Holat diagrammasida turli fazoviy muvozanatlarga to'g'ri keladigan chiziqlar va sohalarni ko'rib chiqamiz. Xohlagan chiziqning har bir nuqtasi ikki fazali monovariantli sistemani tavsiflaydi. Qaysi fazalar bir biri bilan muvozanatda turganligini tegishli fazalar sohasining chegara chiziqlari orqali oson aniqlash mumkin.

DA chiziq harorat ortishi bilan rombik oltingugurt bug' bosimini ortishini ko'rsatadi. Bu chiziqda $S_p \leftrightarrow S_{\text{bug}}$ muvozanat yuzaga keladi.

AC chizig'i monoklinik oltingugurt bug' bosimini harorat ortishi bilan o'zgarishini ifodalaydi. Bu chiziqning har bir nuqtasida $S_M \leftrightarrow S_{\text{bug}}$ muvozanat mavjud.

C nuqtaga to'g'ri keladigan haroratda oltingugurt suyuqlanadi. **CF chizig'i** suyuq oltingugurt ustidagi bug' bosimini haroratga bog'liqligini ifodalaydi va uning har bir nuqtasida $S_{\text{suyuq}} \leftrightarrow S_{\text{bug}}$ muvozanat qaror topadi.

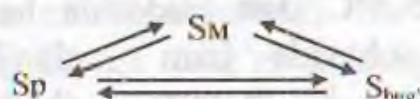
CB chizig'i bosim ortganda monoklinik oltingugurt suyuqlanish harorati qanday o'zgarishini ko'rsatadi. Bu chiziqda $S_M \leftrightarrow S_{\text{suyuq}}$ muvozanat yuzaga keladi. Bu chiziq ham AB chizig'i kabi o'ngga og'gan, shuning uchun bosim ortishi bilan monoklinik oltingugurtning suyuqlanish harorati 120 dan 151°C gacha ortadi.

B nuqtadan yuqori bosimda ($1,305 \cdot 10^8 \text{Pa}$) S_p monoklinik oltingugurtga o'tmasdan turib suyuqlanadi va **BE chiziq** $S_p \leftrightarrow S_{\text{suyuq}}$ muvozanatga to'g'ri keladi. Bu chiziqdan ko'rinib turibdiki, bosim ortishi bilan S_p ning suyuqlanish harorati ham ortadi.

Holat diagrammasida to'rtta fazaga mos keluvchi sohalar mavjud: S_p , S_M , S_{suyuq} , S_{bug} . Bu sohalarning har bir nuqtasida bitta faza mavjud, sistema bivariantli ($\Phi=1$; $F=2$). Barqaror monoklinik oltingugurtga mos keluvchi soha harorat va bosimning ma'lum oraliqlarida chegaralangan.

Diagrammada **3ta uchlamchi nuqta** bor. Har bir uchlamchi nuqtada 3tadan faza muvozanatda turadi:

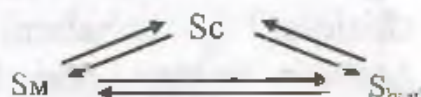
A nuqtada



B nuqtada



C nuqtada



Uch nuqtada ham erkinlik darajasi 0 ga teng, ya'ni sistema invariantli; ular ma'lum sharoitdagina mavjud bo'ladi.

$F = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ sistema variantsiz bo'ladi.

To'rtta faza muvozanatda turgan hol bo'lishi mumkin emas, chunki fazalar qoidasiga muvofiq bir komponentli sistemalarda 3 tadan ortiq faza muvozanatda tura olmaydi.

Diagrammadagi **CG punktir chizig'i** o'ta sovutilgan oltingugurtning metastabil (beqaror) holatini ifodalaydi. **G nuqta** S_p , S_{suyuq} , S_{hug} fazalarining kamdan-kam uchraydigan metastabil muvozanatini xarakterlaydi.

GB chizig'i $S_p \leftrightarrow S_{suyuq}$ metastabil muvozanatga bosimning ta'sirini ifodalaydi.

Tajriba qismi:

3 – LABORATORIYA ISHI. INDIVIDUAL SUYUQLIKNING MOLYAR BUG‘LANISH ISSIQLIGINI ANIQLASH

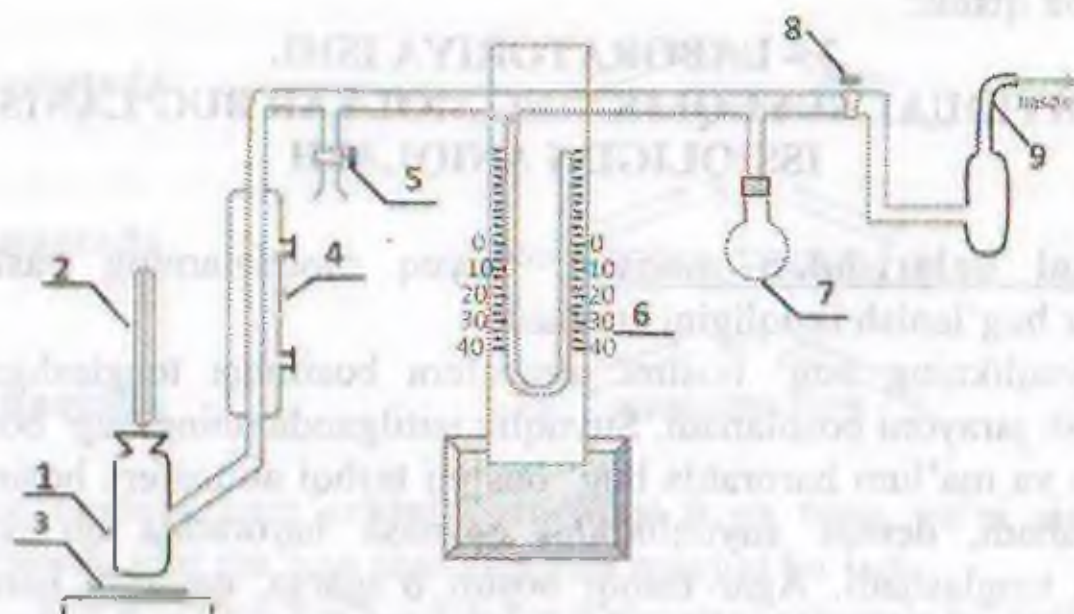
Ishni bajarishdan maqsad: Suyuq moddalarning yashirin molyar bug‘lanish issiqligini aniqlash.

Suyuqlikning bug‘ hosimi atmosfera bosimiga tenglashganda qaynash jarayoni boshlanadi. Suyuqlik isitilganda uning bug‘ bosimi oshadi va ma‘lum haroratda bug‘ bosimi tashqi atmosfera bosimiga tenglashadi, demak suyuqlikning qaynash haroratida bu ikkala bosim tenglashadi. Agar tashqi bosim o‘zgarsa, qaynash harorati ham o‘zgarishi kerak, chunki turli tashqi atmosfera bosimiga suyuqlikning bug‘ bosimi tenglashishi uchun, u turli darajada istilishi kerak. Masalan, tashqi atmosfera bosimi bir atmosferaga teng bo‘lsa, suv 100°C da qaynaydi. Tog‘larda tashqi bosim bir atmosferadan kam, shunga ko‘ra u yerlarda suv 100°C dan pastroqda (89°C) qaynaydi.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: Sovutgich, vakuum-nasos, manometr, jo‘mrak, bufer idish, isitgich, termometr, benzol yoki toluol.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: qaynash jarayonini turli bosim ostida olib borib, bu chog‘da qaynash haroratining o‘zgarishini o‘lchash orqali yashirin bug‘lanish issiqligini hisoblab topish mumkin. Bu vazifani amalda bajarish uchun tashqi bosimni o‘zgartira olishga imkon beradigan qurilma kerak. Shunday moslama **IV.3 - rasmda ko‘rsatilgan.**

Moslama yig‘ilgandan so‘ng, 5-jo‘mrak berkitiladi. Sovutgichga (4) suv yuboriladi. So‘ng, 8-jo‘mrakni ochib, vakuum-nasos yordamida tuzim ichidan havo tortib olinadi va manometrda simob ustunlarining farqi mumkin bo‘lgan darajada katta bo‘lgandan so‘ng, 8-jo‘mrak yopiladi. Suyuqlik (1) isitila boshlanadi va termometr o‘zgarishini kuzatib, qaynash harorati aniqlanadi. So‘ng 5-jo‘mrakni juda ham ohistalik bilan ozgina ochib, tuzimga tashqaridan havo kirgiziladi (manometrda bosim 10-20 mm o‘zgarsin).



IV.3 – rasm. Tajriba uchun ishlatiladigan qurilma sxemasi

- 1- tajriba uchun olingan suyuqlikni isitish uchun idish,
- 2- termometr,
- 3- qizdiruvchi (elektr plitasi),
- 4- sovutgich,
- 5- tuzumni atmosfera bilan bog'lovchi jo'mrak,
- 6- manometr,
- 7- bufer idish (hosim tekis o'zgarishini ta'minlaydi),
- 8- tuzumni vakuum-nasos bilan birlashtiruvchi jo'mrak (havoni so'rib olishda ishlatiladi).
- 9- havo so'rib oluvchi nasos

Bu hosimda yana qaynash harorati aniqlanadi. Shunday qilib suyuqlikning qaynash harorati bir necha xil bosimda o'lchash mumkin. Tajriba tamom bo'lganda (5) va (8) jo'mraklar ochilishi kerak.

Tajriba jarayonida 5 va 8 jo'mraklar yopiq bo'lishi kerak! 5-jo'mrak faqat tuzumni bosimini o'zgartirish uchun ochib-yopiladi!

$P_s = P_a - P_m$ quyidagicha hisoblanadi (mm. simoh ustuni),
bu yerda:

P_a – tajriba o'tkazilayotgandagi atmosfera bosimi bo'lib, barometrdan yozib olinadi (mm. simoh ustuni),

P_m – manometrdagi bosim (*mm. simob ustuni*),
 P_s – sistemadagi bosim,
 $\lg P_s$ esa, P_s son qiymatining logarifmi,
 T_q – qaynash harorati, termometrdan yozib olinadi.

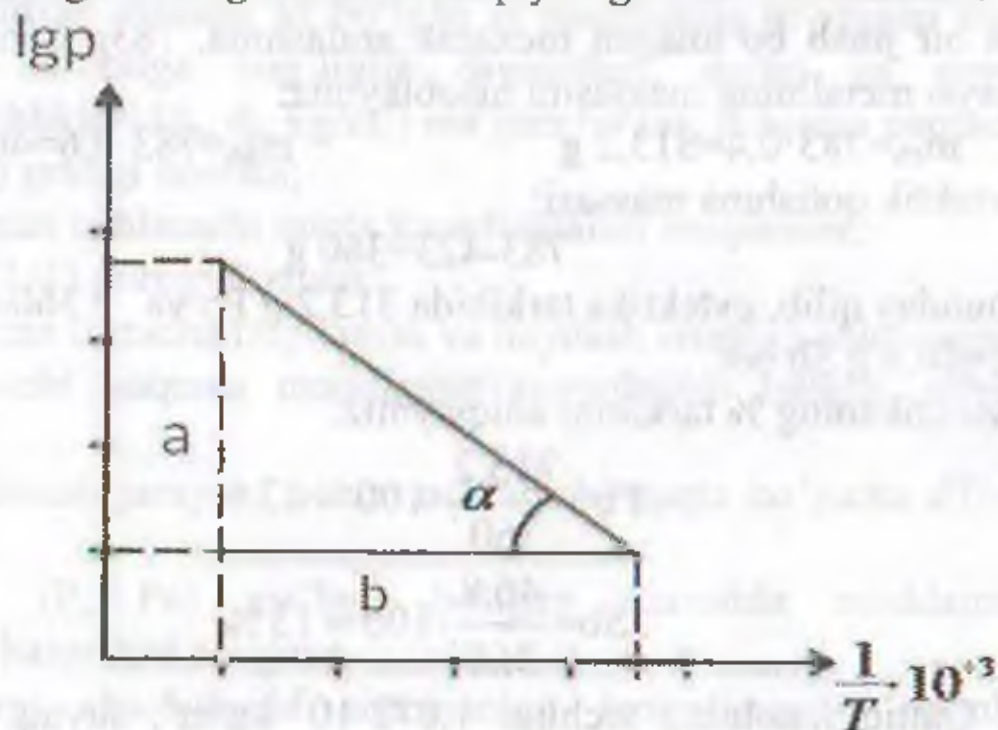
Olingan natijalar $\lg P = f(1/T)$ koordinata o'qlariga qo'yib, (IV.10) tenglama asosida ΔH topiladi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

T/r	Madda (suyuqlik)	P_a	P_m	P_s	$\lg P_s$	t_q	T_q	$1/T \cdot 10^3$
1	Benzol		300					
2	- II -		250					
3	- II -		200					
4	- II -		150					
5	- II -		100					
6	- II -		50					
7	- II -		0					

Ish hisoboti: qaynash harorati bosim bilan o'zgaradi va Klauzius- Klapeyron tenglamasi orqali ifodalanadi.

(IV.6) tenglamani grafik ifodasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:



IV.4 – rasm. Haroratni bosim bilan bog'liqlik grafigi

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b} \quad \text{bunda} \quad \Delta H_b = 2,3R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{IV.10}) \quad \text{topiladi.}$$

Amaliy mashg'ulot Mavzuga oid misollar

1. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ning suvdagi to'yingan eritmasi uchun erkinlik darajasini hisoblang.

Yechish: Sistemada kimyoviy reaksiya bormayotganligi sababli komponentlar soni tarkibiy qismlar soniga: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ va H_2O , ya'ni 2ga teng. Sistemada suyuq va bug' holatdagi suv va qattiq $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ya'ni 3 ta faza muvozanatda turibdi. Gibbsning fazalar qoidasidan foydalanib,

$$F = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

sistemaning erkinlik darajasi 1ga teng, ya'ni monovariantli. Shuning uchun faqat 1ta parametрни ma'lum chegarada o'zgartirish mumkin.

2. Qotishma 40% Pb va 60% Sb lardan iborat. 783g qotishmada evtetikagacha birikkan kristall ko'rinishida 423g qo'rg'oshin bor. Evtetikaning tarkibini hisoblang.

Yechish: evtektika - 2 ta komponentining mayda kristallaridan iborat bir jinsli bo'lmagan mexanik aralashma. 783g qotishmadagi har qaysi metallning massasini hisoblaymiz:

$$m_{\text{Pb}} = 783 \cdot 0,4 = 313,2 \text{ g}$$

$$m_{\text{Sb}} = 783 \cdot 0,6 = 469,8 \text{ g}$$

Evtetik qotishma massasi:

$$783 - 423 = 360 \text{ g}$$

Shunday qilib, evtektika tarkibida 313,2 g Pb va 360 - 313,2 = 46,8 g Sb bor.

Evtetikaning % tarkibini aniqlaymiz:

$$\text{Pb} = \frac{313,2}{360} \cdot 100 = 87 \%$$

$$\text{Sb} = \frac{46,8}{360} \cdot 100 = 13 \%$$

3. Qattiq fenolning zichligi $1,072 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, suyuq fenolning zichligi $1,056 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, erish issiqligi $1,044 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$, muzlash harorati 314,2K.

Fenolning bosim o'zgarganda erish harorati o'zgarishini (dT/dP) va bosim 300 marta ortgandagi erish haroratini hisoblang.

Yechish: $\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_s - V_q)}{\Delta H_{erish}}; \quad \Delta V = \frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_q} = \frac{d_q - d_s}{d_s \cdot d_q};$

lardan foydalanamiz.

ΔV -solishtirma hajmlarning farqi bo'lganligi uchun tenglamada molyar erish issiqligi o'rniga solishtirma erish issiqligini olish mumkin.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(d_q - d_s)}{\Delta H_{erish} \cdot d_s \cdot d_q} = \frac{314,2(1,072 \cdot 10^3 - 1,056 \cdot 10^3)}{1,044 \cdot 10^3 \cdot 1,056 \cdot 10^3 \cdot 1,072 \cdot 10^3} = 4,254 \cdot 10^{-8} \text{ grad} \cdot \text{m}^2 / \text{n}.$$

Bosim $1,0132 \cdot 10^5$ Pa ga oshganda harorat oshishi $4,254 \cdot 10^{-8}$ grad·m²/n ni tashkil etadi. Bosim 300 marta oshganda ya'ni $3,0396 \cdot 10^7$ Pa da erish harorati o'zgarishi

$$\Delta T = \frac{dT}{dP} \Delta P = 4,254 \cdot 10^{-8} \cdot 3,0396 \cdot 10^7 = 1,93 \text{ K}$$

$3,0396 \cdot 10^7$ Pa bosimda erish harorati

$$T_{erish} = 314,2 + 1,93 = 316,13 \text{ K ga teng.}$$

4. Molekulyar massasi M bo'lgan A moddaning to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik qiymatlari, qattiq va suyuq holatdagi zichliklari ($d_q, d_s, \text{kg/m}^3$) ma'lum bo'lsa, uchlama nuqtada:

- 1) $P=f(T)$ grafigi tuzilsin;
- 2) grafikdan uchlamchi nuqta koordinatalari aniqlansin;
- 3) $\lg P=f(1/T)$ grafigi tuzilsin;
- 4) grafikdan o'rtacha bug'lanish va haydash issiqligi aniqlansin;
- 5) uchlamchi nuqtada moddaning suyuqlanish issiqlik effekti aniqlansin;

6) suyuqlanish jarayoni uchun uchlamchi nuqta bo'yicha dT/dP aniqlansin;

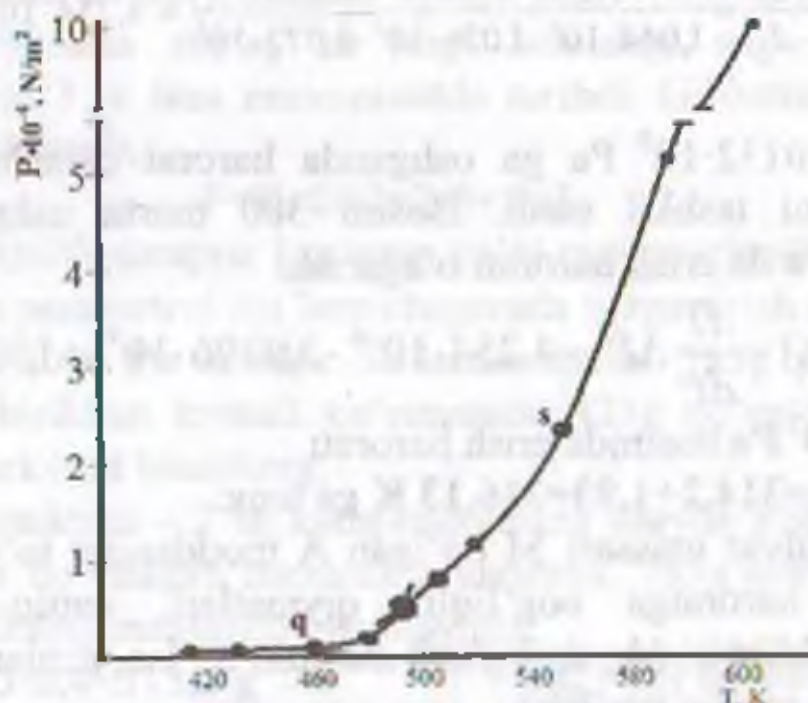
7) bosim (P, Pa) ma'lum bo'lgan sharoitda moddaning suyuqlanish haroratini aniqlang.

8) quyidagi sharoitlarda sistemaning termodinamik erkinlik darajasi aniqlansin.

- a) $T_{uch.nuq.}, P_{uch.nuq.}$ b) $T_{n.q.h.}, P=1 \text{ atm.}$ v) $T_{n.q.h.}$ va $P_{uch.nuq.}$

№	Qattiq holatda		Suyuq holatda		Sharoiti
	T, K	$P, N/m^2$	T, K	$P, N/m^2$	
A	418,0	133,3	490,5	5332,0	$M=174$ $P \approx 250 \cdot 10^5$ $d_{qal}=954$ $d_{suyuq}=948$
	446,5	667,0	504,8	8020,0	
	460,0	1333,0	532,0	13300,0	
	474,9	2666,0	552,0	26660,0	
	490,5	5332,0	583,2	53320,0	
			612,0	101308,0	

1) $P=f(T)$ grafigi quyidagi ko'rinishda tuziladi:



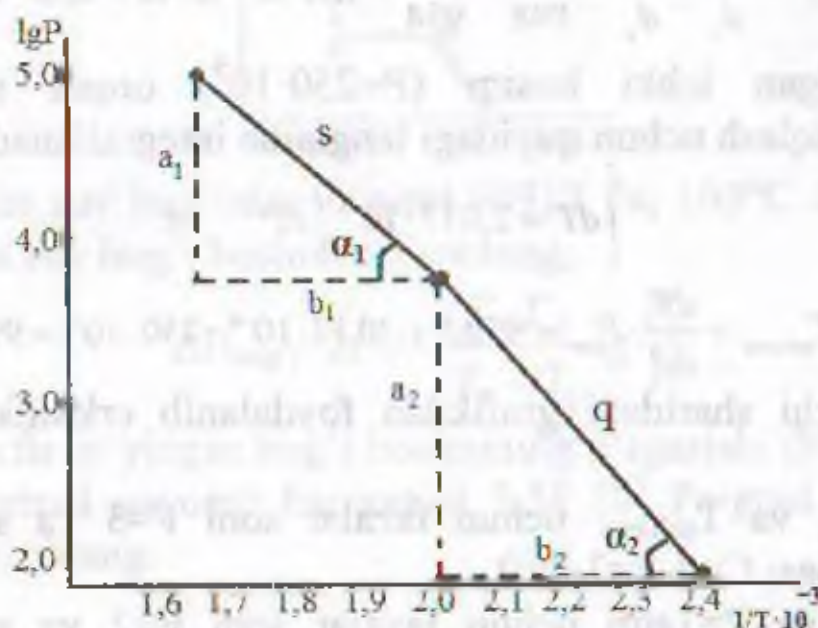
2) Grafikdan ko'rinadiki uchlamchi nuqtada harorat va bosimlarning qiymatlari quyidagicha bo'ladi: $T_{uch.mq.}=490,5 K$; $P_{uch.mq.}=5332 N/m^2$.

3) Berilgan natijalar asosida P va $1/T$ qiymatlarini hisoblab, $lgP=f(1/T)$ grafik tuziladi

4)

№	T, K	$1/T \cdot 10^{-3}$	$P, N/m^2$	lgP	Holati
1	418,0	2,392	133,3	2,1249	Qattiq
2	446,5	2,239	667,0	2,8241	
3	460,0	2,173	1333,0	3,1249	
4	474,9	2,105	2666,0	3,4259	
5	490,5	2,038	5332,0	3,7269	
6	490,5	2,038	5332,0	3,7269	Suyuq
7	504,8	1,980	8020,0	3,9042	

8	532,0	1,912	13300,0	4,1249
9	552,0	1,811	26660,0	4,4259
10	583,2	1,714	53320,0	4,7269
11	612,0	1,633	101308,0	5,0056



4) Grafikdan o'rtacha bug'lanish va haydash issiqligi aniqlanadi:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{\Delta H_{\text{bug}}}{2,3R} \quad \text{va} \quad \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{\Delta H_{\text{hay}}}{2,3R}$$

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{a_1}{b_1} = \frac{4,7269 - 3,7269}{(2,038 - 1,714) \cdot 10^{-3}} = 3,086 \cdot 10^3$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{a_2}{b_2} = \frac{3,7269 - 2,1249}{(2,392 - 2,038) \cdot 10^{-3}} = 4,525 \cdot 10^3$$

Bundan,

$$\Delta H_{\text{bug}} = 2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha_1 = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 3,086 \cdot 10^3 = 58,983 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{hay}} = 2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha_2 = 2,3 \cdot 8,31 \cdot 4,525 \cdot 10^3 = 86,487 \text{ kJ/mol}$$

5). Uchlamchi nuqtada moddaning suyuqlanish issiqlik effekti aniqlanadi:

$$\Delta H_{\text{hay}} = \Delta H_{\text{bug}} + \Delta H_{\text{suyuq}}$$

Undan suyuqlanish issiqlik effektini aniqlaymiz,

$$\Delta H_{\text{suyuq}} = \Delta H_{\text{hay}} - \Delta H_{\text{bug}} = 86,487 - 58,983 = 27,504 \text{ kJ/mol}$$

6). Klauzius-Klayperon tenglamasi orqali $\frac{dT}{dP}$ qiymati

hisoblanadi:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{uch.nuq} \cdot \Delta V \cdot M}{\Delta H_{suyuq}} = \frac{490,5 \cdot 0,65 \cdot 10^{-5} \cdot 174}{27,504 \cdot 10^3} = 20,17 \cdot 10^{-6} \frac{grad \cdot m^2}{N}$$

bu yerda ΔV quyidagicha topiladi:

$$\Delta V = \frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_q} = \frac{1}{948} - \frac{1}{954} = 1,0548 - 1,043 = 0,65 \cdot 10^{-5}$$

7). Berilgan ichki bosim ($P=250 \cdot 10^5$) orqali suyuqlanish haroratini aniqlash uchun quyidagi tenglama integrallanadi.

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 2,017 \cdot 10^{-8} \int_{P_1}^{P_2} dP \quad \text{va}$$

$$T_2 = T_{uch.nuq} + \frac{dT}{dP} \cdot P_{um} = 490,5 + 20,17 \cdot 10^{-6} \cdot 250 \cdot 10^5 = 994,75 K$$

8). Birinchi shartdagi grafikdan foydalanib erkinlik darajalari aniqlanadi:

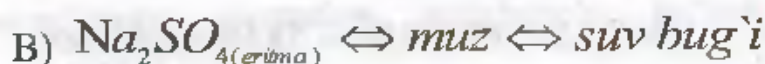
a) $P_{uch.nuq}$ va $T_{uch.nuq}$ uchun fazalar soni $F=3$ va sistemaning erkinlik darajasi $C=3-F=3-3=0$.

b) $T_{n.q.h.}$ va $P=1 \text{ atm}$ uchun fazalar soni $F=2$ va sistemaning erkinlik darajasi $C=3-F=3-2=1$.

v) $T_{n.q.h.}$ va $P_{uch.nuq}$ uchun fazalar soni $F=1$ va sistemaning erkinlik darajasi $C=3-F=3-1=2$.

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Quyidagi muvozanatda turgan sistemalar uchun erkinlik darajasi sonini aniqlang.



2. Qotishma 24% Cd va 76% Bi dan iborat. 1kg qotishmada evtektika bilan 40g kadmiy kristallari bor. Evtektikaning tarkibini massa ulushlarda aniqlang.

3. Quyidagi aralashmaning sovush grafigidan AB, BC, CE va EA sohalar bo'yicha erkinlik darajasi sonini toping.



4. 97°C da suv bug'ining bosimi 90919 Pa, 103°C da 112651,8 Pa. 107°C da suv bug'i bosimini hisoblang.

$$\Delta H_{\text{bug'i}} = 2,303 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{P_2}{P_1}$$

5. Dietil efir to'yingan bug'i bosimining o'zgarishi dP/dT 307,9K da, ya'ni normal qaynash haroratida $3,58 \cdot 10^3$ Pa·grad. Bug'lanish issiqligini hisoblang.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

A moddadan iborat qattiq va suyuq holatdagi sistema to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik o'zgarishlari qiymatlari asosida quyidagilar:

- 1) $P=f(T)$ grafigi tuzilsin;
- 2) grafikdan uchlamchi nuqta koordinatalari aniqlansin;
- 3) $\lg P=f(1/T)$ grafigi tuzilsin;
- 4) grafikdan o'rtacha bug'lanish va haydash issiqligi aniqlansin;
- 5) uchlamchi nuqtada moddaning suyuqlanish issiqlik effekti aniqlansin;
- 6) suyuqlanish jarayoni uchun uchlamchi nuqta bo'yicha dT/dP aniqlansin;
- 7) bosim (P , Pa) ma'lum bo'lganda, moddaning suyuqlanish haroratini aniqlang.
- 8) quyidagi sharoitlarda sistemaning termodinamik erkinlik darajasi aniqlansin.

a) $T_{\text{uch.nuq.}}$, $P_{\text{uch.nuq.}}$ b) $T_{\text{n.q.h.}}$, $P=1$ atm.

№	Qattiq holatda		Suyuq holatda		Sharoiti
	T, K	$P, N/m^2$	T, K	$P, N/m^2$	
1	268,2	401,2	269,2	505	$M=18$ $R=40,5 \cdot 10^5$ $d_{qat}=918$ $d_{suyuq}=1000$
	269,2	437,2	271,2	533	
	270,2	475,9	273,9	573	
	271,2	517,2	275,2	656	
	272,2	553,2	278,2	760	
2			299,2	1600	$M=27$ $R=800 \cdot 10^5$ $d_{qat}=718$ $d_{suyuq}=709$
	248	7998	260	23300	
	254,4	13300	265	27190	
	258	17995	270	31860	
	259	19995	278	40290	
3	260	23327	280	40555	$M=44$ $R=750 \cdot 10^5$ $d_{qat}=1542$ $d_{suyuq}=1510$
			282	47990	
	196	101325	212	592751	
	203	190491	220	648480	
	213	402360	223	674824	
4	220	648480	241	1065237	$M=52$ $R=350 \cdot 10^5$ $d_{qat}=3010$ $d_{suyuq}=2955$
			242	1131722	
	230	26260	236	63315	
	233	31458	246	78647	
	237	39990	248	83979	
5	240	49987	249	86645	$M=64$ $R=1000 \cdot 10^5$ $d_{qat}=1600$ $d_{suyuq}=1560$
	243	58518	251	96942	
	245	66650	252	100508	
	183,2	333,3	201	4665,5	
	188,0	586,5	204	535	
6	196,0	1850	214	7198	$M=81$ $R=300 \cdot 10^5$ $d_{qat}=1625$ $d_{suyuq}=1610$
	199,2	3000	219	7998	
	203,7	5305	230,2	13328	
			233	21728	
	177,3	15996	180	26600	
7	180	19995	185,5	32992	$M=122$ $R=850 \cdot 10^5$ $d_{qat}=1105$ $d_{suyuq}=1095$
	182	23994	188	37057	
	184	28659	191	43456	
	185,5	31992	194	51987	
			197	59985	
8	353,2	39,99	363,2	186,6	$M=154$ $R=6,08 \cdot 10^5$ $d_{qat}=1680$
	363,2	79,99	393,2	679,8	
	373,2	186,6	395,2	733,1	
	383,2	393,2	400,7	973,1	
	393,2	679,8	403,7	1133	
			408,7	1399,6	
	223,2	133,3	244,2	1299	
	237,2	466,5	253,2	1319	
	246,2	799,8	270,1	2465	

	252,2 253,2	1213 1319	286,5 292,2 303,2	3865 4398 7664	$d_{\text{сум}} = 1650$
9	268,2 269,2 270,2 271,2 272,2	401,2 437,2 475,9 517,2 553,2	269,2 271,2 273,9 275,2 278,2 299,2	505 533 573 656 760 1600	$M=122$ $R=850 \cdot 10^5$ $d_{\text{кв}}=1105$ $d_{\text{сум}}=1095$
10	248 254,4 258 259 260	7998 11300 17995 19995 23327	260 265 270 278 280 282	23300 27190 31860 40290 40555 47990	$M=154$ $R=6,08 \cdot 10^5$ $d_{\text{кв}}=1680$ $d_{\text{сум}}=1650$
11	196 203 213 220	101325 190491 402360 648480	212 220 223 241 242	592751 648480 674824 1065237 1131722	$M=18$ $R=40,5 \cdot 10^5$ $d_{\text{кв}}=918$ $d_{\text{сум}}=1000$
12	230 238 237 240 243 245	26260 31458 39990 49987 58518 66650	236 246 248 249 251 252	63315 78647 83979 86645 96942 100508	$M=27$ $R=800 \cdot 10^5$ $d_{\text{кв}}=718$ $d_{\text{сум}}=709$
13	183,2 188,0 196,0 199,2 203,7	333,3 586,5 1850 3000 5305	201 204 214 219 230,2 233	4665,5 535 7198 7998 13328 21728	$M=44$ $R=750 \cdot 10^5$ $d_{\text{кв}}=1542$ $d_{\text{сум}}=1510$
14	177,3 180 182 184 185,5	15996 19995 23994 28659 31992	180 185,5 188 191 194 197	26600 32992 37057 43456 51987 59985	$M=52$ $R=350 \cdot 10^5$ $d_{\text{кв}}=3010$ $d_{\text{сум}}=2955$
15	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,99 186,6 393,2 679,8	363,2 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	$M=122$ $R=850 \cdot 10^5$ $d_{\text{кв}}=1105$ $d_{\text{сум}}=1095$
16	223,2 237,2 246,2	133,3 466,5 799,8	244,2 253,2 270,1	1299 1319 2465	$M=154$ $R=6,08 \cdot 10^5$ $d_{\text{кв}}=1680$

	252,2 253,2	1213 1319	286,5 292,2 303,2	3865 4398 7664	$d_{\text{суды}}=1650$
17	268,2 269,2 270,2 271,2 272,2	401,2 437,2 475,9 517,2 553,2	269,2 271,2 273,9 275,2 278,2 299,2	505 533 573 656 760 1600	$M=18$ $R=40,5 \cdot 10^5$ $d_{\text{qat}}=918$ $d_{\text{суды}}=1000$
18	248 254,4 258 259 260	7998 13300 17995 19995 23327	260 265 270 278 280 282	23300 27190 31860 40290 40555 47990	$M=27$ $R=800 \cdot 10^5$ $d_{\text{qat}}=718$ $d_{\text{суды}}=709$
19	196 203 213 220	101325 190491 402360 648480	212 220 223 241 242	592751 648480 674824 1065237 1131722	$M=44$ $R=750 \cdot 10^5$ $d_{\text{qat}}=1542$ $d_{\text{суды}}=1510$
20	230 233 237 240 243 245	26260 31458 39990 49987 58518 66650	236 246 248 249 251 252	63315 78647 83979 86645 96942 100508	$M=52$ $R=350 \cdot 10^5$ $d_{\text{qat}}=3010$ $d_{\text{суды}}=2955$
21	183,2 188,0 196,0 199,2 203,7	333,3 586,5 1850 3000 5305	201 204 214 219 230,2 233	4665,5 535 7198 7998 13328 21728	$M=64$ $R=1000 \cdot 10^5$ $d_{\text{qat}}=1600$ $d_{\text{суды}}=1560$
22	177,3 180 182 184 185,5	15996 19995 23994 28659 31992	180 185,5 188 191 194 197	26600 32992 37057 43456 51987 59985	$M=122$ $R=850 \cdot 10^5$ $d_{\text{qat}}=1105$ $d_{\text{суды}}=1095$
23	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,99 186,6 393,2 679,8	363,2 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	$M=154$ $R=6,08 \cdot 10^5$ $d_{\text{qat}}=1680$ $d_{\text{суды}}=1650$
24	223,2 237,2 246,2	133,3 466,5 799,8	244,2 253,2 270,1	1299 1319 2465	$M=122$ $R=850 \cdot 10^5$ $d_{\text{qat}}=1105$

	252,2 253,2	1213 1319	286,5 292,2 303,2	3865 4398 7664	$d_{\text{nuvuz}}=1095$
25	268,2 269,2 270,2 271,2 272,2	401,2 437,2 475,9 517,2 553,2	269,2 271,2 273,9 275,2 278,2 299,2	505 533 573 656 760 1600	$M=100$ $R=950 \cdot 10^5$ $d_{\text{gal}}=1100$ $d_{\text{nuvuz}}=1100$
26	248 254,4 258 259 260	7998 13300 17995 19995 23327	260 265 270 278 280 282	23300 27190 31860 40290 40555 47990	$M=160$ $R=600 \cdot 10^5$ $d_{\text{gal}}=1780$ $d_{\text{nuvuz}}=1750$

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Faza, komponentlar soni, sistema, erkinlik darajalari soni kabi so'lar qanday tushunchalar.
2. Komponentlarning fazalar bo'yicha taqsimlanishi, muvozanat sharti nimalar?
3. Gibbsning fazalar qoidasi, uning izohi.
4. Bir komponentli sistemalar. Suvning holat diagrammasi.
5. Monotrop va enantiotrop jarayonlari.
6. Oltingugurtning holat diagrammasi qanday ifodalanadi?
7. To'yingan bug', to'yingan bug' bosimi deganda nimani tushunasiz.
8. Fazalararo o'tish issiqligi.
9. Fazalararo o'tish issiqligini Klauzius-Klapeyron tenglamasi asosida hisoblang.

V. IKKI KOMPONENTLI KONDENSIRLANGAN SISTEMALAR

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

QATTIQ VA SUYUQ FAZALAR MUVOZANATI. TERMİK TAHLIL

IV.1 formuladagi $K=2$ bo'lganligi uchun Gibbsning fazalar qoidasi quyidagicha yoziladi:

$$F=2-\Phi+2=4-\Phi \quad (V.1)$$

$\Phi=4$ da $F=0$ bo'ladi. Demak, fazalar soni 4 dan ortiq bo'lishi mumkin emas.

Erkinlik darajasining maksimal qiymati 3 ga teng ($\Phi=1$ da). Bular bosim, harorat va konsentratsiya. Bu holda sistemaning holatini 3 o'lchovli (fazoviy) diagramma bilan ifodalanadi.

Ko'pincha ikki komponentli sistemalar $P=\text{const}$ yoki $T=\text{const}$ da o'rganiladi. Unda fazalar qoidasi

$$F=2-\Phi+1=3-\Phi \quad (V.2)$$

ko'rinishida yoziladi, holati harorat-tarkib yoki bosim-tarkib diagrammalarida ifodalanadi. Bu diagrammalar tekislikda yotadi va holat diagrammalari deb ataladi. Holat diagrammalarini tahlil qilish – fazalar sonini aniqlash, ularning mavjud bo'la olish chegaralarini belgilash, komponentlarning ta'sirlashish xarakterini aytib berish imkonini beradi.

Turli xil sistemalarning holat diagrammalari termik tahlil usuli yordamida chiziladi. Bu usul ko'p komponentli sistemalarni tahlil qilishning fizik-kimyoviy usul (rentgenogramma, mikroskopiya, termik analiz va h.k.) laridan bo'lib, uni 1912-1914 yillarda akademik N.S. Kurnakov taklif etgan.

Fizik – kimyoviy usullarning mohiyati shundaki, sistemaning tarkibini uzluksiz o'zgartirib borib, fizikaviy xossalari – hug' bosimi, elektr o'tkazuvchanligi, solishtirma og'irligi, sovush harorati o'zgarishi tekshiriladi. Olingan natijalardan tarkib-fizik xossa diagrammasi (ya'ni holat diagrammasi) tuziladi.

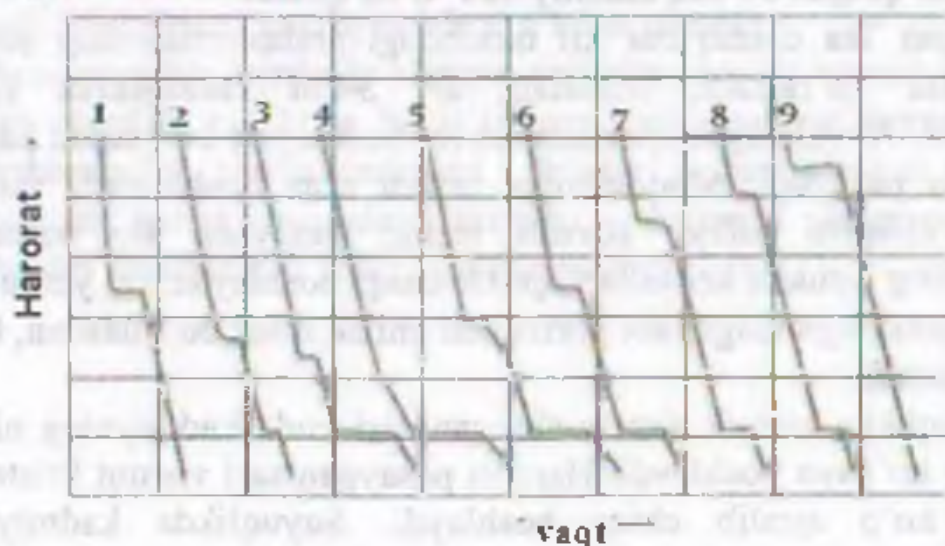
Diagramma tuzishda abtsissalar o'qiga sistemaning tarkibi, ordinatalar o'qiga tekshirilgan xossa qo'yiladi. Hosil qilingan

nuqtalarni bir – biri bilan tutashtirib, sistemalarga xos turli – tuman ko‘rinishga ega bo‘lgan diagrammalar olinadi. Ana shunday diagrammalarning ko‘rinishiga qarab, sistemada bo‘ladigan o‘zgarishlar haqida, ularning xarakteri haqida va hosil bo‘lgan moddalarning tarkibi haqida fikr yuritiladi.

“**Harorat-tarkib**” koordinatalari bo‘yicha tajribada olingan qiymatlar asosida tuzilgan diagramma **suyuqlanish diagrammasi** deyiladi. *Suyuqlanish diagrammasi aralashmaning suyuqlanish (kristallanish) harorati va tarkibi orasidagi bog‘lanishni ifodalaydi.* Suyuqlanish diagrammasi fizik – kimyoviy tahlil usuli bo‘yicha (termik tahlil usuli) tuziladi va tahlil qilinadi.

Termik tahlil usuli asosida sistemani sovutish yoki isitish vaqtida haroratning o‘zgarish tezligini kuzatish yotadi. Agar sovush vaqtida sistemada hech qanday fazaviy o‘zgarishlar sodir bo‘lmasa, uning harorati bir tekisda pasayadi, agarda bitor fazaviy o‘zgarishlar sodir bo‘lsa, sovush chizig‘ida modda haroratining pasayishi sekinlashib yoki to‘xtab qolganligi kuzatiladi va gorizontaal chiziq paydo bo‘ladi. Fazaviy o‘zgarishlar tugamaguncha harorat deyarli o‘zgarmaydi. Undan keyin yana bir tekisda sovush davom etadi. Toza moddalar va ularning turli tarkibdagi aralashmalarining suyuqlanish haroratlarini aniqlab, sistemaning **suyuqlanish diagrammasini** chizish mumkin.

 *Sovush egri chiziqlari va suyuqlanish diagrammasi quyidagicha tuziladi va tahlil qilinadi:*



V.1 – rasm. Sovush egri chiziqlari

Misol qilib V.1 – rasmda keltirilgan vismut (Bi) bilan kadmiy (Cd) lardan iborat aralashmalarga tegishli sistemani o'rganib chiqamiz. Buning uchun vismut va kadmiylardan 7ta probirkaga aralashma tayyorlanadi. Toza vismut va kadmiylar ham alohida tekshiriladi.

1- va 9-chi chiziqlar toza vismut va toza kadmiylarga mos keladi. Demak, **birinchi chiziq**, toza vismutni qotish haroratini ko'rsatadi.

Harorat avvaliga bir tekisda pasayadi. Bu vaqtda suyuq holdagi vismut soviydi. Harorat 271°C yetganda toza vismut qota boshlaydi. Qotish vaqtida kristallanish issiqligi chiqishi sababli harorat o'zgarmay qoladi (bu diagrammada gorizonta chiziqqa to'e'ri keladi). Fazalar qoidasi nuqtai nazaridan qaraganda ham toza metall kristallanavotganda harorat o'zgarmay qolishi kerak, chunki bu vaqtda shu nuqtada *bir komponent va ikki faza bo'lganida* sistemaning erkinlik darajasi (*bosim o'zgarmas bo'lganligi uchun*) nolga teng

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

Vismutning hammasi qotib bo'lgandan keyin harorat yana pasaya boshlaydi, bu yerda suyuq faza yo'qolib, fazalar soni birga teng bo'ladi va bitta erkinlik darajasi (*harorat*) paydo bo'ladi

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

Toza kadmiyning qotish chizig'i vismutning qotish chizig'iga o'xshaydi (*V.1-rasm, 9 egri chiziq*), faqat farqi shundaki, vismut 271°C da qotgan bo'lsa, kadmiy 321°C da qotadi.

Qolgan 7ta chiziq har xil tarkibdagi aralashmalarning sovush jarayonini ko'rsatadi. Masalan, **2-, 3-chi chiziqlarni** ko'rib chiqaylik. Avval suyuq qotishma soviy boshlaydi; bu vaqtda harorat bir tekis pasayadi. Moddalardan bittasi qota boshlagach, issiqlik ajralib chiqishi tufayli sovush tezligi pasayadi. Bu haroratda vismutning birinchi kristallari ajralib chiqa boshlaydi. Bu yerda toza metall qotayotgandagi kabi gorizonta chiziq hosil bo'lmasdan, balki *chiziq sinadi*.

Suyuqlikda vismut ajralib chiqqan sari unda kadmiyning nisbiy miqdori ko'paya boshlaydi. Harorat pasaygan sari vismut kristallari tobora ko'p ajralib chiqa boshlaydi. Suyuqlikda kadmiyning konsentratsiyasi orta boradi. Ikkinchi modda konsentratsiyasi oshib

borgan sari sinish nuqtasi pasayaveradi, va nihoyat, V.1 – rasmda C harfi bilan belgilangan haroratda (*vismut – kadmiy sistemasi uchun 146°C*) vismut bilan kadmiy ham qattiq holda ajralib chiqib boshlaydi. Shu vaqtdan boshlab to qotishma tamomila qotib bo'lguncha harorat o'zgarmay qoladi. Aralashma qotib bo'lgach sovush davom etadi.

V.1-rasmdagi chiziqlar ichida ayniqsa 4 – chiziq alohida diqqatga sazovordir. U chiziqning shakli toza metallarning qotish chizig'iga o'xshaydi. 4 – chiziqqa to'g'ri keladigan qotishma og'irlik jihatidan 60% vismut va 40% kadmiydan iborat bo'lib, hamma aralashmalarning qotish haroratiga qaraganda *eng past haroratda (146°C)* qotadi. Bu qotishma – **evtektik qotishma** yoki **evtektika** deb yuritiladi.

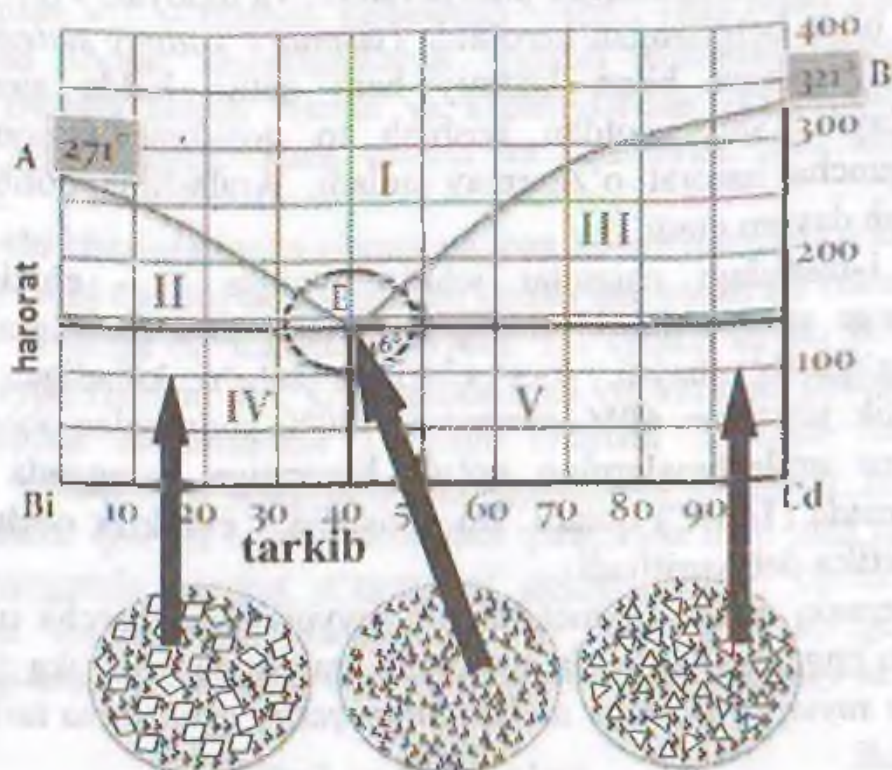
Demak, muayyan metallardan tayyorlangan barcha qotishmalar ichida eng past haroratda qotadigan aralashma evtektika deb ataladi. Unda *suyuq aralashma tarkibi bilan qattiq aralashma tarkibi bir xil bo'ladi.*

Agar aralashma tarkibida kadmiyning miqdori 40% kam bo'lsa, vismut erituvchi, kadmiy erigan modda bo'ladi.

Agar aralashma tarkibida kadmiyning miqdori 40% ortiq bo'lsa, aralashma sovutilganda avval kadmiy kristallari ajralib chiqadi; endi kadmiy erituvchi, vismut erigan modda hisoblanadi.

Aralashmada kadmiyning miqdori *faqat 40% teng bo'lgandagina* aralashma sovutilganda ham kadmiy, ham vismut kristallari ajralib chiqadi; ular o'zaro **qattiq evtektika hosil qiladi.**

Shunday qilib, tajribada olingan natijalar asosida *sovush egrilari grafigi* chizilib, evtektika hosil qiluvchi sistemaning **suyuqlanish diagrammasini** tuzish mumkin. Buning uchun olingan sovush egrilaridan *qotish nuqtalari tarkib – harorat diagrammasiga* ko'chirilib *suyuqlanish holat diagrammasi* chiziladi (V.2 – rasm).

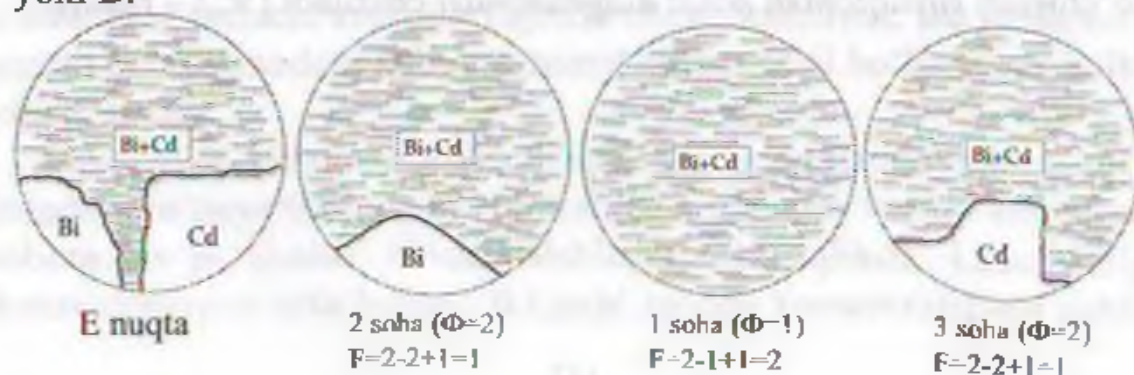


V.2-rasm. Bitta evtektik nuqtaga ega bo'lgan ikki komponentli sistemaning suyuqlanish diagrammasi

Bu diagrammada A va B nuqtalar toza moddalarning kristallanish haroratiga to'g'ri keladi. Ulardan yuqorida sistema suyuq holatda, A, B nuqtalardan pastda qattiq holatda bo'ladi.

Agar A (Bi) moddaga B modda (Cd) qo'shib borilsa, A moddaning kristallanish harorati A nuqtadan pastda bo'lib, B modda miqdori ortgan sari AE chizig'i bo'ylab pasayadi.

Xuddi shunga o'xshash B moddaga A modda qo'shib borilsa, kristallanish harorati BE chizig'i bo'ylab pasayadi. Bu chiziqlarda 2 tadan faza bor – ikkala moddaning suyuq aralashmasi va qattiq A yoki B.



1 sohada 1 ta faza – ikkalasining suyuq aralashmasi bor ($\Phi=1$).
AEB chizig'i "likvidus" deyilib, *suyuqlik chegarasini* bildiradi.
Bu chiziqdan yuqorida sistema faqat suyuq holda mavjud bo'ladi.

2 sohada A va B ning suyuq aralashmasi va A ning kristallari;

3 sohada A va B ning suyuq aralashmasi va B ning kristallari mavjud.

CED chizig'i "solidus" chizig'i deyiladi va *qattiq faza chegarasini* ifodalaydi. Undan pastda konsentratsiya hisobga olinmaydi. U yerda faqat harorat erkinlik darajasi bo'ladi.

4 sohada A ning yirik kristali, A va B ning mayda kristallari;

5 sohada B ning yirik kristali va A va B ning mayda kristallari bor.

Diagrammadagi E nuqta eng past kristallanish nuqtasi bo'lib, unda A va B moddalar baravar kristallanadi. Bu nuqtaga to'g'ri keladigan aralashma **evtektik aralashma** deyiladi, harorat esa **evtektik harorat** deyiladi. Bu haroratdan pastda sistema suyuq holatda bo'lmaydi. Evtektik haroratda ikkala komponentning kristallari suyuq evtektik aralashma tarkibiga proporsional ravishda kristallanadi va oxirigacha shunday davom etadi.

E nuqtada uchta faza $\Phi=3$ mavjud bo'lib, erkinlik darajasi $F=0$ ga teng.

Termik tahlil usuli – eng ko'p qo'llaniladigan usullardan biri bo'lib, uning yordamida turli aralashmalar shu tariqa tahlil qilinadi.

Termik tahlilning afzalligi shundan iboratki, bunda sistemadagi moddani toza holda ajratib olish shart bo'lmay, modda sistemada turgan holda uning miqdorini aniqlash imkonini beradi.

Tajriba qismi:

4 – LABORATORIYA ISHI.

IKKI KOMPONENTLI QATTIQ SISTEMALARNING SUYUQLANISH HOLAT DIAGRAMMASINI TUZISH

Ishning maqsadi: Ikki komponentli *inkongurent* qattiq sistemaning suyuqlanish haroratini tarkibga bog'liqligini $T_s = f(C)$ o'rganib, holat diagrammasini tuzish va aralashmaning evtektik

tarkibini aniqlash.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: probirka, elektr isitgich, ikki komponentli suyuq aralashma, idish va sovuq suv.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: 7 ta probirka olinib, ikkitasiga 8-10 g atrofida texnik tarozida tortilgan toza moddalar, qolgan beshtasiga o'qituvchi tomonidan berilgan tarkibda tayyorlangan aralashmalar solinadi.

300 ml stakanda suv yoki glitserin (moddaning suyuqlanish haroratiga qarab) isitilib, probirkalardan biri u yerga solinadi. Modda suyuqlanib bo'lgandan keyin, probirkaning usti termometrli probka bilan yopiladi. Bunda termometrning uchi probirka devoriga tegmasligi, suyuqlanmaning o'rtasida bo'lishi kerak. So'ng, suyuqlanmali probirkani havo ko'ylagi vazifasini bajaruvchi kengroq probirkaga joylashtirilib, sekundomer ishga tushiriladi va modda to'liq kristallanib bo'lguncha har 0,5 minutda termometr ko'rsatkichlari yozib boriladi. Har bir probirka uchun bu ish bajarib bo'lingandan keyin probirkani issiq suvli (yoki glitserinli) stakanga solib, aralashma qaytadan suyuqlantiriladi va termometr chiqarib olinadi.

Olingan natijalar asosida (sof komponentlar va aralashmalar uchun) sovush egrilari chiziladi. Egrilardagi gorizontal chiziqlardan kristallanishning boshlanish va tugash haroratlari topiladi hamda olingan ma'lumotlar jadvalga kiritiladi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

Tajriba №	Aralashma Tarkibi		Kristallanish boshlanish harorati, °C	Kristallanish tugash harorati, °C
	A	B		
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

“Harorat – vaqt” sovush egrilari (V.1– rasm) va jadvaldagi ma’lumotlardan foydalanib, sistemaning *suyuqlanish* (yoki qotish) *diagrammasi* (V.2– rasm) chiziladi. Buning uchun ordinatalar o‘qiga kristallanishning boshlanish va tugash haroratlari, absissalar o‘qiga esa aralashmalar tarkibi qo‘yiladi.

Ish bajarish uchun komponentlar turi o‘qituvchi tomonidan beriladi va quyidagicha bo‘lishi mumkin:

1. Naftalin–difenilamin
2. Azobenzol-naftalin
3. Benzoy kislotasi-naftalin
4. Naftalin-nitrotoluol
5. Fenol-metilamin

Moddaning suyuqlanish haroratiga qarab, suvli hammom o‘rniga moyli yoki glitserinli hammom ishlatiladi.

Mavzuga oid test savollari

1. Kimyoviy bir jinsli termodinamik sistemaga qanday sistema deyiladi?

- | | |
|--------------|-------------|
| A. Gomogen | V. Oddiy |
| B. Geterogen | G. Murakkab |

2. Kimyoviy har xil jinsli termodinamik sistemaga qanday sistema deyiladi?

- | | |
|--------------|-------------|
| A. Geterogen | V. Oddiy |
| B. Gomogen | G. Murakkab |

3. Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajralgan, ulardan o‘z termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qism nima deyiladi?

- | | |
|------------------|--------------|
| A. Sistema | V. Faza |
| B. Tarkibiy qism | G. Komponent |

4. Sistemadan ajratib olinganda mustaqil mavjud bo‘la oladigan moddalar nima deyiladi?

- | | |
|--------------|----------|
| A. Sistema | V. Faza |
| B. Komponent | G. Modda |

5. Fazalar qoidasining asoschisi kim?

A. Nernst

V. Karno

B. Gelmgols

G. Gibbs

6. Harorat o'zgarishi bilan fazalar tarkibining o'zgarishi qaysi olimning qonunida o'z aksini topgan?

A. Vrevskiy

V. Lomonosov

B. Gibbs

G. Konovalov

7. Bug' faza tarkibi bilan suyuqlik faza tarkibi va eritmaning umumiy bosimi orasidagi bog'lanishi qaysi olimning qonunida o'z aksini topgan?

A. Gibbs

V. Konovalov

B. Vrevskiy

G. Richag

8. Harorat ortganda porsial molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponentning nisbiy miqdori bug' fazada oshadi. Bu qaysi qonun?

A. D.F. Konovalovning I-qonuni

V. Richag qoidasi

B. M.S. Vrevskiyning II-qonuni

G. M.S. Vrevskiyning I-qonuni

9. Biror komponentning nisbiy miqdori suyuq fazada oshirilsa, bug' fazada ham uning miqdori ortadi. Bu qaysi qonun?

A. D.F. Konovalovning I-qonuni

V. Richag qoidasi

B. M.S. Vrevskiyning II-qonuni

G. M.S. Vrevskiyning I-qonuni

10. Eritmaga qo'shilganda eritmaning umumiy bug' bosimini oshiruvchi komponent bug' fazada nisbatan ko'p bo'ladi. Bu qaysi qonun?

A. M.S. Vrevskiyning II-qonuni

V. D.F. Konovalovning I-qonuni

B. Richag qoidasi

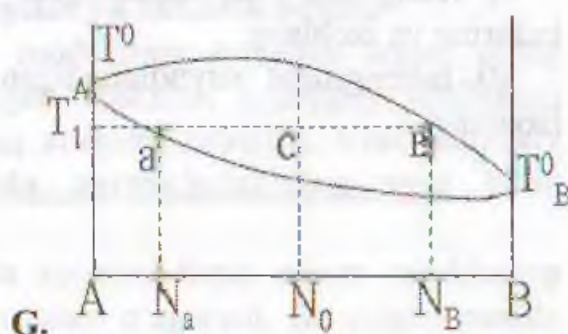
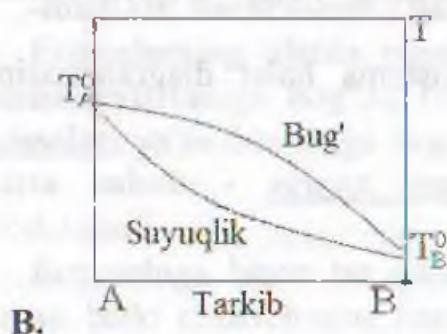
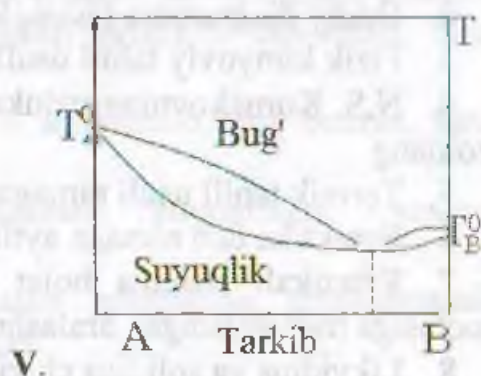
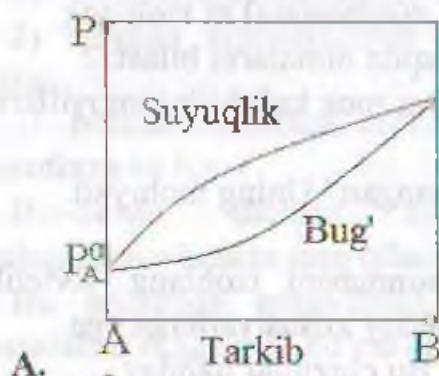
G. M.S. Vrevskiyning I-qonuni

11. Bug' va suyuqlikning egrilarining o'rtasi geterogen sohadan iborat bo'lib, bug' suyuqlik bilan muvozanatda turadi. Geterogen soha ichidagi figurativ nuqtalarda suyuq va bug' fazada turgan

moddalarning miqdori va fazalarning tarkibi asosida aniqlanadi. Bu qaysi qonun?

- A. M.S. Vrevskiyning II-qonuni V. Richag qoidasi
B. D.F. Konovalovning I-qonuni G. M.S. Vrevskiyning I-qonuni

12. Richag qoidasining chizmasini ko'rsating?



13. Sistemaning termodinamik holatini aniqlash uchun zarur bo'lgan parametrlarning eng kichik soniga nima deyiladi?

- A. Valentlar soni V. Komponentlar soni
B. Erkinlik darajalar soni G. Ionlar soni

14. Likvidus chizig'ining ma'nosini ayting.

- A. Suyuq fazani ajratuvchi chiziq V. Qattiq fazani ajratuvchi chiziq
B. Gaz fazani ajratuvchi chiziq G. Bug' fazani ajratuvchi chiziq

15. Solidus chizig'ining ma'nosini ayting.

A. Suyuq fazani ajratuvchi chiziq V. Qattiq fazani ajratuvchi chiziq

B. Gaz fazani ajratuvchi chiziq G. Bug' fazani ajratuvchi chiziq

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Binar sistemalarning holat diagrammalari.

2. Oddiy diagramma (*suyuqlanish diagramma*) ni izohlang.

3. Fizik kimyoviy tahlil usullari haqida nimalarni bilasiz?

4. N.S. Kurnakovning uzluksizlik va mos kelishlik tamoyillarini izohlang.

5. Termik tahlil usuli nimaga asoslangan? Uning mohiyati.

6. Evtetika deb nimaga aytiladi?

7. Evtetikali sistema holat diagrammasini izohlang. Evtetika nuqtasiga mos keladigan aralashma qanday xususiyatlarga ega.

8. Likvidius va solidus chiziqlari. Bu chiziqlar qanday bog'liqlikni ifodalaydi?

9. Kongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini keltiring va izohlang.

10. Inkongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini izohlang.

VI. NOELEKTROLIT ERITMALAR

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

SUYULTIRILGAN ERITMALARNING XOSSALARI

Ikkita suyuqlik bir-birida aralashtirilsa uchta hol ro'y beradi:

- 1) cheksiz aralashadigan (cheksiz erish) – suv-spirt, suv-atseton;
- 2) qisman aralashadigan (chegarali erish) – suv-fenol, suv-anilin;
- 3) butkul bir-birida erimaslik – suv-simob, suv-benzol, suv-xloroform va h.z.

Bir-birida cheksiz aralashadigan suyuqliklar xossasi boshqalardan keskin farq qiladi.

Bu mavzuda erituvchiga nisbatan eritmaning termodinamik xossalarini o'zgarishi ko'rib chiqiladi:

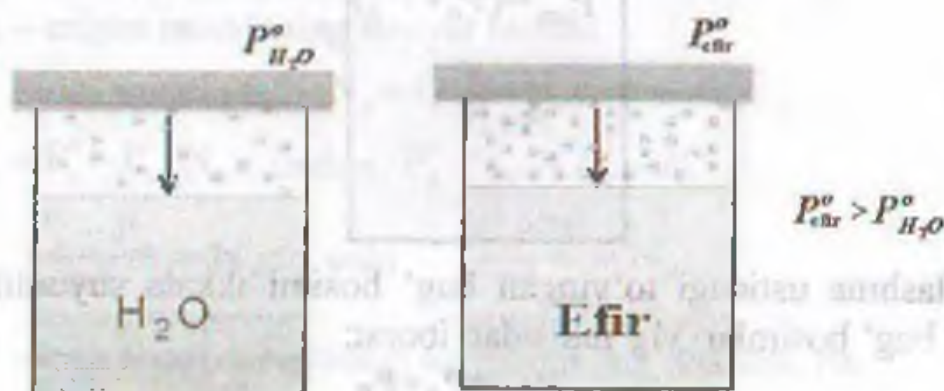
-to'yinagan bug' bosimining pasayishi;

-qaynash haroratining ortishi;

-muzlash haroratining pasayishi va osmotik bosim.

Eritmalarning ularda erigan moddaning tabiatiga emas, uning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan xossalari kolligativ (kollektiv) xossalar, ya'ni bir-biriga bog'liq xossalar deyiladi. Ular umumiy bitta sabab - erigan modda zarrachalarining soni bilan ifodalanadi.

Erituvchiga biron bir modda solinsa, faqat erigan moddaning emas, balki erituvchining ham xossasi o'zgaradi. Bu erigan modda va erituvchi molekulalarining ta'sirlanishiga bog'liq.

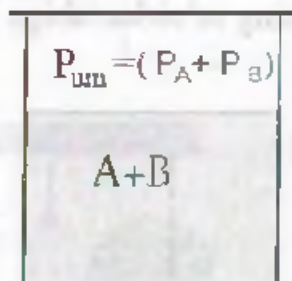


Raul qonnni (1830-1901) erigan moddaning erituvchining fizik xossalariga ta'siriga oid. Bu qonun termodinamikaning ikkinchi qonunidan kelib chiqadi. Ya'ni, $\Delta G=0$ termodinamik muvozanatdagi fizikaviy jarayonlar uchun taalluqlidir.

Agar usti yopiq idishga toza erituvchi solinsa, bug'lanish va kondensatsiya sodir bo'ladi. Ma'lum vaqtdan so'ng sistemada dinamik muvozanat ($\Delta G=0$) hosil bo'ladi. Ya'ni, suyuqlik sathidan bug'lanayotgan zarrachalar (vaqt hirligida) gaz muhitidan suyuqlikka o'tayotgan zarrachalar soniga teng bo'ladi.

Suyuqlik bilan muvozanatda turgan bug' - to'yingan bug' deviladi. To'yingan bug' bosimi – suyuqlikning bug' holatga o'tishga intilishidir. Bunday toza erituvchining bug' bosimi yoki to'yingan bug' bosimi P_0 bilan belgilanadi. Toza suyuqlikning to'yingan bug' bosimi faqat uning tabiatiga bog'liq. Suyuqlik molekulalari orasidagi tortishish, ta'sirlashish kuchlari qancha kuchli bo'lsa, uning ustidagi bug' bosimi shuncha past bo'ladi, va aksincha sust bo'lsa, uning to'yingan bug' bosimi shuncha yuqori bo'ladi. Bug' bosimining qiymati berilgan haroratda barometrlarda o'lchanadi. Berilgan haroratda toza erituvchining to'yingan bug' bosimi (P_0) doimiy qiymatga ega va erituvchining termodinamik xarakteristikasi hisoblanadi. Haroratning ortishi Le-Shatele prinsipiga muvofiq erituvchi ustidagi bug' bosimini oshiradi, chunki bug'lanish endotermik jarayon $\Delta H_{bug'} > 0$.

Bizga 2ta suyuqlik aralashmasi berilgan bo'lsa, uni isitilsa, A va B moddalar bug'lanadi. To'yingan bug' bosimini hosil qilishda ikkala komponent qatnashadi.



Aralashma ustidagi to'yingan bug' bosimi ikkala suyuqlikning Parsial bug' bosimlari yig'indisidan iborat:

$$P_{um.} = P_A + P_B$$

P_A, P_B – A va B suyuqliklarning Parsial bug‘ bosimlari.

Parsial bug‘ bosimi – to‘yingan bug‘ bosimining bitta suyuqlikka to‘g‘ri keladigan qismi.

Bug‘ tarkibidagi A va B komponentlar miqdorlarining nisbati, suyuq aralashma tarkibidagi A va B lar miqdorlarining nisbati bilan bir xil bo‘lmaydi. Chunki ikkala suyuqlikning bug‘ bosimlari har xil bo‘ladi. Bu eritmalarining to‘yingan bug‘ bosimlarini o‘rganib Raul quyidagi xulosaga keldi: **biror komponentning parsial bug‘ bosimi uning suyuqlikdagi molyar qismiga to‘g‘ri proporsional** (Raulning I-qonuni)

$$P_A = K \cdot N_A \quad P_B = K \cdot N_B \quad (VI.1)$$

Erituvchi to‘yingan bug‘ bosimining pasayishi. Raul I qonuni formulasiga murojaat qilamiz:

$$P_A = K \cdot N_A \quad P_B = K \cdot N_B$$

K – proporsionallik koeffitsiyenti.

$N_A = 1$ bo‘lganda $K = P_A = P_A^0$ bo‘ladi va Raul qonuni formulalarini quyidagi ko‘rinishda yozish mumkin:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B \quad (VI.2)$$

Raul I qonuni formulasini **noelektrolit qattiq moddalarning eritmaları** uchun keltirib chiqarish mumkin (*suvdagi eritmaları elektr tokini o‘tkazmaydigan moddalar noelektrolitlar deyiladi. Qand, glitsirin, spirt, mochevina kabi moddalarning suvdagi past konsentratsiyali eritmaları Vant-Goff va Raul qonuniyatlariga bo‘ysunadi*).

$N_A + N_B = 1$ ligidan $N_A = 1 - N_B$ kelib chiqadi.

N_A – erituvchining molyar hissasi;

N_B – erigan moddaning molyar hissasi.

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A = P_A^0 \cdot (1 - N_B) \quad (VI.3)$$

$P_A = P_A^0 - P_A^0 \cdot N_B$ undan $P_A^0 \cdot N_B = P_A^0 - P_A$

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B \quad \text{yoki} \quad \frac{P^0 - P}{P^0} = N_B \quad (VI.4)$$

P^0 – toza erituvchi ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi, P_A ;

P - eritma ustidagi erituvchining to'yingan bug' bosimi, Pa;
 $P^0 - P$ - eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining absolyut kamayishi;

$\frac{P^0 - P}{P^0}$ - eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy kamayishi.

Yuqoridagi tenglamadan Raul I qonunining yana bir ta'rif kelib chiqadi: **Uchuvchan bo'lmagan noelektrolit modda saqlagan eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng.**

Eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi – *haroratga, erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmay, faqat eritma konsentratsiyasiga bog'liq.* Shuni ta'kidlash lozimki, Raul qonuni asosan *ideal eritmalarga*, qisman *suyultirilgan real eritmalarga* ham xosdir.

Bu qonun asosida eritma ustidagi bug' bosimini hisoblab topish mumkin, *masalan*: 18g glyukozani 1000g suvdagi eritmasi ustidagi bug' bosimi 100°C da nechaga teng bo'ladi? Toza suvning shu haroratdagi bug' bosimi 101,325kPa.

Yechish:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_B \text{ dan } P = P^0 \cdot (1 - N_B)$$

Glyukozaning eritmadagi molyar hissasi

$$N_B = \frac{n_{\text{glyukoza}}}{n_{\text{suv}} + n_{\text{glyukoza}}} = \frac{\frac{18}{180}}{\frac{1000}{18} + \frac{18}{180}} = 0,015$$

$$P = P^0 \cdot (1 - N_B) = 101,325 (1 - 0,015) = 99,78 \text{ kPa}$$

Demak, eritma ustidagi bug' bosimi **99,78 kPa** ga teng.

SUYULTIRILGAN ERITMALARNING QAYNASH VA KRISTALLANISH HARORATLARI

Uchmaydigan modda eritmasining qaynash harorati har doim toza erituvchilikidan (*bir xil bosimda*) yuqori bo'ladi hamda uchuvchan bo'lmagan modda saqlagan suyultirilgan eritma ustidagi toza erituvchi bug' bosimining pasayishi, suyultirilgan eritmalarni toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlashiga sabab bo'ladi.

Eritgan moddalarni suvning muzlash haroratini pasaytirish qobiliyatidan sanoatda antifriz tayyorlashda qo'llaniladi.

Raul qonuni har qanday harorat uchun to'g'ri. VI.1 – rasmda toza erituvchi (1) va eritmalar (2,3) ustidagi to'yingan bug' bosimlarining haroratga bog'liqlik egrilari keltirilgan.

Bunda

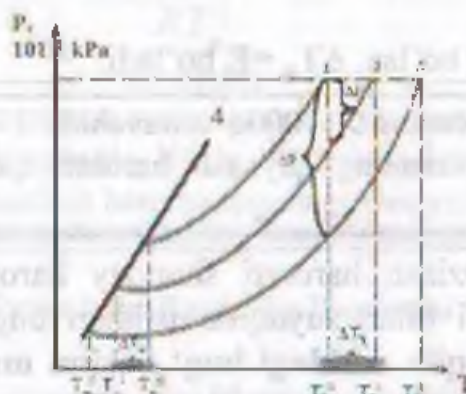
$$N_A > N'_A > N''_A \qquad N'_B < N''_B$$

Suyuqlik ustidagi bug' bosimi tashqi atmosfera bosimiga tenglashganda suyuqlik qaynaydi. Bu T^0_q , T'_q va T''_q nuqtalarga to'g'ri keladi. Ko'rinib turibdiki, eritma erituvchiga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi:

$$T''_q > T'_q > T^0_q$$

$\Delta T_q = T_{eritma} - T^0_{erituvchi}$ eritma qaynash haroratining ortishi deyiladi.

Eritma konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, ΔT_q shuncha katta bo'ladi. ΔT_q bilan eritmaning molyarligi orasidagi miqdoriy bog'lanish Klauzius-Klapeyron tenglamasidan kelib chiqadi:



VI.1 – rasm. Eritma bug' bosimining konsentratsiyaga bog'liqligi
grafigi

- 1 – toza erituvchi uchun;
- 2 – past konsentratsiyali eritma uchun;
- 3 – yuqori konsentratsiyali eritma uchun;
- 4 – muz holatdagi erituvchining bug' bosimini haroratga bog'liqligi.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{TV} \quad PV=RT \quad \text{dan} \quad V = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P \cdot \Delta H_{\text{bugl.}}}{RT^2} \quad \text{dan} \quad \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{\Delta H_{\text{bugl.}}}{RT^2} \cdot \Delta T_q$$

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{P^0 - P}{P^0} = N_B \quad \text{edi.} \quad N_B = \frac{\Delta H_{\text{bugl.}}}{RT^2} \cdot \Delta T_q \quad \text{bundan}$$

$$\Delta T_q = \frac{RT^2 N_B}{\Delta H_{\text{bugl.}}}; \quad \Delta T_q = \frac{RT^2 N_B}{1000 \cdot \lambda_{\text{buglash}}} \quad (\text{VI.5})$$

λ - 1g toza erituvchining qaynash haroratidagi bug'lanish issiqligi.

$$\frac{RT^2}{1000 \cdot \lambda} = E \quad E - \text{ebulioskopik konstanta} \quad (\text{VI.6})$$

$$\Delta T_q = E \cdot C_m \quad (\text{VI.7})$$

C_m – 1000g erituvchida erigan modda miqdori (*molyal konsentratsiya*).

Agar $C=1$ mol/kg bo'lsa, $\Delta T_q = E$ bo'ladi.

Ebulioskopik konstanta 1000g erituvchida 1 mol noelektrolit modda eriganda eritmaning qaynash harorati qanchaga ortishini ko'rsatadi.

Suyuqlikning muzlash harorati shunday haroratki, unda muz ustidagi bug' bosimi bilan suyuqlik ustidagi bug' bosimi bir xil bo'ladi. Ya'ni, suyuqlik ustidagi bug' bosimi muz ustidagi bug' bosimiga tenglashganda suyuqlik muzlaydi.

Eritma toza erituvchidan farqli o'laroq, to'raligicha bitta doimiy haroratda qotmaydi. Ma'lum bir haroratda kristallar paydo bo'lib,

harorat pasayishi bilan kristallar soni ortadi va pirovardida butunlay qotadi. Suyultirilgan eritmalar toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi. *Lomonosov o'z davrida dengiz suvi 273K emas, balki pastroq haroratda muzlashini isbotlagan. Bu keyinchalik Raulning ikkinchi qonuniga asos bo'ldi.*

Eritmalarning muzlash harorati ΔT_M - muzlash haroratining pasayish qiymati bilan xarakterlanadi.

VI.1-rasmdagi 4-egri chiziq muz fazasi va suyuqlik fazalari ustidagi erituvchi bug' bosimi bilan harorat orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Erituvchi va eritma muzlash haroratlarini topish uchun 1, 2, 3 egri chiziqlarni 4 egri chiziq bilan kesishguncha davom ettiramiz va u nuqtalardan absissa o'qiga perpendikulyar tushiramiz.

$T_M^0 > T_M^v > T_M^e$; konsentratsiya qancha yuqori bo'lsa, muzlash harorati shuncha past, ΔT_M shuncha katta bo'ladi.

$\Delta T_M = T_{erituvchi} - T_{eritma}$ - eritma muzlash haroratining pasayishi deyiladi.

ΔT_M bilan (N_B) konsentratsiya orasidagi miqdoriy bog'lanishni yuqoridagiga o'xshab Klauzius-Klapeyron tenglamasidan keltirib chiqariladi:

$$\Delta T_M = K \cdot C_m \quad (VI.8)$$

Eritma muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyaligiga to'g'ri proporsional.

K – krioskopik konstanta bo'lib

$$K = \frac{RT_M^2}{\rho \cdot 1000} \quad (VI.9)$$

Krioskopik konstanta 1000g erituvchida 1mol noelektrolit modda eriganda uning muzlash harorati qanchaga pasayishini bildiradi.

VI.7 va VI.8 formulalar Raulning II-qonuni formulasi hisoblanadi.

Raulning II-qonuni quyidagicha ta'riflanadi: noelektrolit eritmaning qaynash haroratini ortishi yoki muzlash haroratini pasayishi erigan moddaning molyal konsentratsiyasiga to'g'ri

proporsional bo'lib, erigan moddaga bog'liq emas.

Raul II qonunining formulasidan foydalanib, erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash mumkin:

$$C_m = \frac{g \cdot 1000}{G \cdot M} \quad \Delta T_q = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot M} \quad \text{bundan}$$

$$M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_q} \quad (\text{ebulioskopik usul}) \quad (\text{VI.10})$$

$$\Delta T_M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot M} \quad \text{bundan}$$

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_M} \quad (\text{krioskopik usul}) \quad (1.11)$$

Ebulioskopik va krioskopik konstantalarning qiymati erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lib, erigan modda tabiatiga va miqdoriga bog'liq emas.

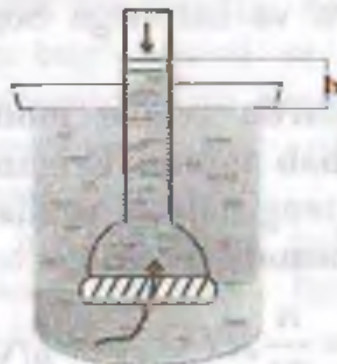
2-jadval

Ayrim erituvchilarning krioskopik va ebulioskopik konstantalari					
Erituvchi moda	K, grad/mol	E, grad/mol	Erituvchi moda	K, grad/mol	E, grad/mol
Sirka kislota	3,90	2,93	Etanol	-	1,23
Benzol	5,12	2,64	Naftalin	6,8	5,65
Kamfora	40,0	-	Suv	1,86	0,514

ERITMALARNING OSMOTIK BOSIMI

Erituvchini o'tkazadigan, ammo erigan moddani o'tkazmaydigan parda *yarim o'tkazgich parda* deyiladi. Agar idishni yarim o'tkazgich membrana bilan ikki bo'limga bo'lsak, birinchisiga eritma, ikkinchisiga toza erituvchi quysak, erituvchi eritma tomonga o'ta boshlaydi. Erituvchining yarim o'tkazgich membrana orqali past konsentratsiyali eritma tomonga bir yoqlama diffuziyasi — **osmos** deyiladi.

Rasmdagi h balandlikda o'tish tezliklari tenglashadi, muvozanat qaror topadi. Shu muvozanat holatiga to'g'ri kelgan gidrostatik bosim – osmotik bosim deyiladi. Boshqacha aytganda osmos hodisasini to'xtatish uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan bosim – osmotik bosim hisoblanadi.



Osmotik bosim membrananing va eritmada erigan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmay, eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq, hatto undan katta bo'lishi mumkin. Osmos hodisasi odam, hayvon va o'simlik organizmlari hayotida katta ahamiyatga ega. Hujayralarga dorilarning, to'yintiruvchi moddalarning kirishi, modda almashinish mahsulotlarining chiqib ketishi osmosga asoslangan.

Osmotik bosimni taxminiy aniqlash uchun biologik usullarni ham qo'llash mumkin (Gyugo de-Friz). Agar qattiq sellyuloza qobig'i, yarim o'tkazgich protoplazma, hujayra sharbatidan iborat o'simlik hujayrasini gipotonik eritmaga solsak, endoosmos natijasida protoplazma tashqi qobig'ga siqilgan bo'ladi. Tashqi suyuqlikning osmotik bosimini oshira horsak, u gipertonik bo'lib qoladi va ekzoosmos kuzatiladi, natijada hujayra protoplazmasi bujmayadi va tashqi qobig'dan chetlashadi. Mikroskop tagida boradigan bu hodisani plazmoliz deyiladi. Osmotik bosimni mikroskopsiz, vizual ham kuzatish mumkin. Buning uchun hayvonlarning hujayralarini – qizil qon zarrachalarini ko'ramiz. Ular mustahkam tashqi qobig'ga ega emas, shuning uchun gipotonik eritmada ularning qobig'i, suv uning ichiga kirgani tufayli, hosil bo'lgan bosimga chiday olmasdan yirtiladi va suyuqlik qizil rangga bo'yaladi (gemoliz deyiladi).

De-Friz o'zining tadqiqotlariga asoslanib quyidagi xulosaga kelgan:

Bir xil haroratda turli moddalarning bir xil molyar konsentratsiyada olingan eritmalarining osmotik bosimi bir xil bo'ladi yoki ekvimolekulyar eritmalar **o'zaro izotonik** bo'ladi.

Pfefer va De-Frizning tekshirishlariga asoslanib, 1886-yilda **Vant-Goff** eritmalarining fizikaviy nazariyasini yaratdi, osmotik bosimning konsentratsiya va haroratga bog'liqlik qonuniyatlarini topdi:

suyultirilgan eritmalarda erigan modda o'zini xuddi shu sharoitdagi gazga o'xshab tutadi. Erigan modda gaz holatida bo'lib, eritma hajmiga teng hajmni egallaganda hosil qiladigan bosimi shu eritmaning osmotik bosimiga teng bo'ladi

$$\pi V = nRT \quad \pi = \frac{n}{V} RT \quad n/V = C \quad \text{bo'lgani uchun}$$

$$\boxed{\pi = CRT} \quad (VI.12)$$

π – osmotik bosim;

V – eritma hajmi;

n – mollar soni;

C – molyar konsentratsiya.

Osmotik bosim erigan modda molyar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional. Formuladagi π konsentratsiya va haroratga bog'liq bo'lib, erigan modda tabiatiga bog'liq emasligi ko'rinib turibdi.

Noma'lum modda eritmasining osmotik bosimini o'lchab, uning molyar massasini aniqlash mumkin:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \quad \pi = \frac{mRT}{M \cdot V}$$

$$M = \frac{mRT}{\pi \cdot V} \quad (\text{osmometrik usul}) \quad (VI.13)$$

 Demak, yuqorida ko'rib chiqilgan eritmalarining xossalari – ΔP , ΔT_q , ΔT_M va π – erigan moddaning mollar soniga bog'liq bo'lganligi uchun ularni o'lchash orqali erigan moddaning molekulyar massasini hisoblab topish mumkin.

Elektrolitlar eritmasi Raul va Vant-Goff qonunlariga bo'ysunmaydi. Vant-Goff tajriba natijalariga asoslangan holda: *«elektrolitlar eritmasida molekulaning dissotsiatsiyanishi hisobiga erigan modda zarrachalari soni ko'p bo'ladi»*, - degan xulosaga keldi. Shu sababli, elektrolit eritmalarida noelektrolit eritmalariga nisbatan qaynash harorati va osmotik bosimining ortishi hamda erituvchining to'yingan bug' bosimi va muzlash haroratlarning pasayishi xuddi shu konsentratsiyali noelektrolitlarnikiga nisbatan yuqori bo'lishi kuzatiladi. Bu o'zgarishlar moddaning dissotsiatsiyanish darajasiga bog'liq.

Shu chetlanishlarni hisobga olgan holda Vant-Goff elektrolit eritmaları uchun Raul qonuniga tuzatish, ya'ni **izotonik koeffitsiyent** – i ni kiritdi.

Izotonik koeffitsiyent quyidagicha topiladi:

$$i = p^{taj}/p^{naz} = \Delta T_q^{taj} / \Delta T_q^{naz} = \Delta T_m^{taj} / \Delta T_m^{naz} \quad (\text{VI.14})$$

Izotonik koeffitsiyent elektrolit eritmaları uchun har doim 1 dan katta bo'lib, suyultirish bilan ortib boradi.

Dissotsiatsiya darajasi va izotonik koeffitsiyent orasidagi bog'liqlikni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$i = 1 - \alpha + n\alpha \quad (\text{VI.15}) \quad \text{bundan}$$

$i = 1 + \alpha(n - 1)$ - bu formula orqali tajribada izotonik koeffitsiyent miqdorini aniqlab, kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiyanish darajasini hisoblab topish mumkin:

$$i - 1 = \alpha(n - 1) \quad \text{yoki} \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

i – izotonik koeffitsiyent;

n – bitta molekula dissotsiatsiyalangandagi ionlar soni;

α – dissotsiatsiyanish darajasi.

Noelektrolit eritmalarida $i=1$, $\alpha=0$. Elektrolit eritmaları uchun esa izotonik koeffitsiyentni hisobga olish kerak, ularda $i > 1$, $\alpha > 0$.

U holda erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash formulasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$M = \frac{i \cdot K \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T_m \cdot m_0}$$

$$M = \frac{i \cdot E \cdot m_1 \cdot 1000}{\Delta T_q \cdot m_0}$$

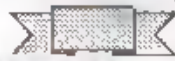
Tajriba qismi:

5 – LABORATORIYA ISHI.

ERIGAN MODDANING MOLEKULAR MASSASINI KRIOSKOPIK USULDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Bir molyarli eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ortishini aniqlab, eritmada erigan moddaning molekulyar massasini; erigan moddaning konsentratsiyasini; kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiya darajasini; kuchli elektrolitlarning aktivlik koeffitsiyentini topish mumkin.

Talabalar mashg'ulot davomida mustaqil ravishda eritmaning muzlash haroratini aniqlab, Raulning ikkinchi qonuni asosida erigan moddaning molekulyar massasini hisoblab topadilar.

 **Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar:** kendal kolbasi, shtativ, elektr isitgich, termometr, benzoy va salitsil kislotalar.

Rasta usuli bo'yicha erigan moddaning molekulyar massani aniqlashda erituvchi sifatida benzoy kislotadan foydalaniladi. Benzoy kislota krioskopik konstantasi $K=8,788$ ga teng bo'lib, uning muzlash haroratlari farqini oddiy termometr yordamida o'lchash mumkin. Bu usul bilan benzoy kislota eriydigan, lekin u bilan ta'sirlashmaydigan moddalarning molekulyar massasini, ular juda oz miqdorda bo'lsa ham aniqlash mumkin.

Izoh: benzoy kislota – C_6H_5COOH ($C_7H_6O_2$), $M=122,05$; rangsiz kristall; $T_{suyul.}=122,4^{\circ}C$, $T_{qayn.}=249,2^{\circ}C$, $E=6,09^{\circ}$

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: Tajriba o'tkazish uchun benzoy kislota va salitsil kislotalardan jadvalda berilgan nisbatda (3-jadval) aralashma tayyorlab olinadi. Ingichka quruq shisha kapillyarning bittasiga ma'lum nisbatda benzoy kislota va salitsil kislota iborat aralashmadan, ikkinchisiga toza benzoy kislota solinadi.

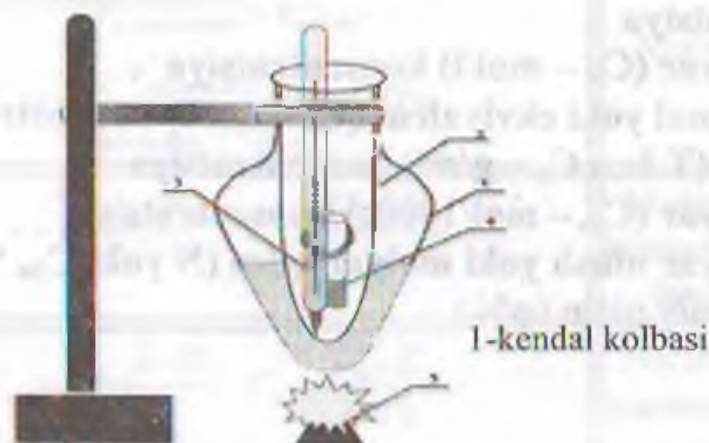
Benzoy kislota(mg)	0,68	0,76	0,84	0,90	0,55	0,62	0,73	0,82	0,70	0,58
Salitsil kislota(mg)	0,32	0,24	0,16	0,10	0,45	0,38	0,27	0,18	0,30	0,42

Ikkala shisha kapillyar (4) termometrning simob ustunchasiga (3) ikki tarafdin mahkamlanadi va vazelin moyli (1) kolbaga o'rnatilgan havo g'ilofiga ya'ni ichki shisha idishga (2) asta tushirilib, aralashma suyuqlanib (gaz gorelkasi (5)) ketguncha qizdiriladi.

VI.2-rasmda ko'rsatilganidek, kapillyar rezina xalqa bilan mahkamlanganda, uning to'ldirilgan qismi termometrning simobli rezervuari bilan barobar turishi kerak. Termometrni mahkamlashda g'ovakli tiqin bo'lakchalaridan foydalaniladi. Termometrning simobli rezervuari havo g'ilofiga tubiga tegmasligi lozim. Hammomdagi moy sathi kapillyarning yuqori tomonidan balandroq turishi kerak. Ishlash vaqtida havo g'ilofiga moy hammomidan olish man etiladi.

Suyuqlanish harorati odatdagi usulda o'lchanadi. Avval qizdirishni sekin olib borib, oxirgi kristallarning suyuqlanish harorati, so'ngra tez sovutilib, birinchi kristallarning hosil bo'lish harorati aniqlanadi va yozib olinadi.

Izoh: keyingi har bir aralashmani qizdirishni oldindan sovutilgan hammomda olib borish zarur.



VI.2 – rasm. Krioskopik usulda erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash qurilmasi

Tajriba bir xil natija olinguncha bir necha marta qaytariladi. Olingan natija asosida salitsil kislotaning molekulyar massasi hisoblanadi.

$$\Delta T_K = K \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G} \quad \text{bundan} \quad M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_K}$$

K – benzoy kislotaning krisoskopik doimiysi

G – benzoy kislotaning massasi (ya'ni, erituvchining massasi)

g – salitsil kislotaning massasi (ya'ni, erigan moddaning massasi)

$\Delta T_K = T_{\text{erituvchi}} - T_{\text{eritma}}$ – erituvchi va eritma kristallanish haroratlari orasidagi farq.

Izoh: salitsil kislota – $C_7H_6O_3$, $M=138,12$; rangsiz kristall; $T_{\text{suyul.}}=159,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{qayn.}}=211^\circ\text{C}$

Amaliy mashg'ulot. Mavzuga oid misollar

Eritma konsentratsiyasi. Konsentratsiya (concentration) – lotin tilidan olingan bo'lib, miqdor ma'nosini beradi. Eritmalar tayyorlashda turli xil konsentratsiyalardan foydalaniladi. Har qanday usul o'z joyida ahamiyatga ega.

1. Erigan moddaning massa ulushi (ω) yoki foiz ($C\%$) konsentratsiya

2. Molyar (C_m – mol/l) konsentratsiya

3. Normal yoki ekvivalent (C_n – erv/l) konsentratsiya

4. Titr (T ёки C_T – g/ml) konsentratsiya

5. Molyar (C_m – mol/1000g) konsentratsiya

6. Molyar ulush yoki molyar qism (N yoki C_N , %)

7. Hajmiy qism ($\phi\%$)

Eritma konsentratsiyalarining bir-biriga bog'liqligi

№	Formula	Nomi
1.	$\omega = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{m_{\text{eritma}}}; \quad \omega = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{m_{\text{erigan modda}} + m_{\text{erituvchi}}};$ $m = V \cdot \rho; \quad \omega = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{V \cdot \rho}$	Massa ulushi
2.	$C_M = \frac{n_{(\text{mol})}}{V_{(\text{lt})}} \quad \text{yoki} \quad C_M = \frac{n_{(\text{mol})}}{V_{\text{ml}}} \cdot 1000$ $n = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{M_r};$ $C_M = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{M_r \cdot V_{(\text{lt})}} \quad \text{yoki} \quad C_M = \frac{m_{\text{erigan modda}} \cdot 1000}{M_r \cdot V_{(\text{ml})}}$	Molyar konsentratsiya
3.	$C_N = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{E \cdot V_{(\text{lt})}}; \quad C_N = \frac{m_{\text{erigan modda}} \cdot 1000}{E \cdot V_{(\text{ml})}}$	Normal konsentratsiya
4.	$T = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{V_{(\text{ml})}}; \quad T = \frac{C_N \cdot E}{1000}; \quad T = \frac{C_M \cdot M_r}{1000}$	Titr
5.	$N = \frac{V_{\text{erigan modda}}}{V_{(\text{erigan modda})} + V_{\text{erituvchi}}};$ $C_N = \frac{V_{\text{erigan modda}}}{V_{(\text{erigan modda})} + V_{\text{erituvchi}}} \cdot 100\%$	Molyar ulush
6.	$C_M = \frac{C_{\%} \cdot \rho \cdot 10}{M_r}; \quad C_{\%} = \frac{C_M \cdot M_r}{\rho \cdot 10}$	Molyar va foiz konsentratsiyalar bog'liqligi
7.	$C_N = \frac{C_{\%} \cdot \rho \cdot 10}{E}; \quad C_{\%} = \frac{C_N \cdot E}{\rho \cdot 10}$	Normal va foiz konsentratsiyalar bog'liqligi
8.	$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$	Eritma konsentratsiyasi va hajmi bog'liqligi

2 - ilova

Noelektrolit eritmalar (nazariy)	Elektrolit eritmalar (tajrihad)	
$(P_{osm})_{naz} = cRT;$	$(P_{osm})_i = (ic) RT$	Osmotik bosim
$(\Delta T_0)_{naz} = kC;$	$(\Delta T_m)_i = ikC$	Muzlash haroratining pasayishi
$(\Delta T_q)_{naz} = EC$	$(\Delta T_q)_{naz} = iEC$	Qaynash haroratining ortishi
$\frac{P^o - P}{P^o} = \frac{\Delta p}{P^o} = \frac{n_2}{n_1 + n_2};$	$\frac{P^o - P}{P^o} = \frac{\Delta p}{P^o} = \frac{in_2}{n_1 + n_2}$	Bug' bosimi
$(M)_{naz} = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T}$	$(M)_m = \frac{iE \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T}$	Molekulyar massa

1. 200ml eritmada 1,6g natriy gidroksid erigan. Eritmaning molyar konsentratsiyasini hisoblang.

Yechish: Molyar konsentratsiya $C = \frac{m}{M \cdot V}$

m – erigan modda massasi, g.

M – erigan modda molyar massasi, g-mol

V – eritma hajmi, l.

$$M_{NaOH} = 40$$

$$C = \frac{1,6}{40 \cdot 0,2} = 0,2 \text{ mol/l}$$

2. 5% fruktoza eritmasining molyar konsentratsiyasini hisoblang. Eritmaning zichligi $1,03 \text{ g/sm}^3$.

Yechish: 5g fruktoza 100g eritmada erigan. 1 eritmaning massasi $m = \rho \cdot V = 1,03 \cdot 1000 = 1030 \text{ g}$

$$5 \text{ g} - 100 \text{ g}$$

$$x \text{ g} - 1030 \text{ g}$$

$$x = \frac{1030 \cdot 5}{100} = 51,5 \text{ g}$$

Fruktozaning miqdorini topamiz: $n = \frac{m}{M} = \frac{51,5}{180} = 0,286$

Eritmaning molyar konsentratsiyasi 0,286M. $C=0,286 \text{ M}$

3. 0,5 litr eritmada 42,6g FeCl_3 erigan. Eritmaning normal konsentratsiyasini aniqlang.

Yechish. 1) $C_n = \frac{m}{E \cdot V}$ formuladan foydalanamiz.

$$2) E_{\text{FeCl}_3} = \frac{162,206}{3} = 54,07 \text{ g}$$

$$3) C_n = \frac{42,6}{54,07 \cdot 0,5} = 1,576 \text{ mol/l}$$

4. 625 ml eritmada 7,5g noelektrolit erigan. Eritmaning 285K dagi osmotik bosimi $8,307 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ bo'lsa, erigan moddaning molyar massasini aniqlang.

Yechish: $\pi = \frac{n}{V} RT$ tenglamadan foydalanamiz. $n = \frac{m}{M}$ ni qo'ysak,

$$\pi = \frac{m}{MV} RT \text{ bundan } M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{7,5 \cdot 8,31 \cdot 285}{0,625 \cdot 10^{-3} \cdot 8,307 \cdot 10^4} = 342,15 \text{ g/mol}$$

Demak, $M=342,15 \text{ g/mol}$

5. 1 mol kaliy bromid 8l suvda eritilishidan hosil bo'lgan eritmaning 25°C dagi osmotik bosimi $5,63 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Kaliy bromidning suvdagi dissotsiatsiya darajasini hisoblang.

Yechish: $M_{\text{KBr}} = 119$. Eritmaning molyal konsentratsiyasini topamiz.

$$C_m = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M} = \frac{119 \cdot 1000}{8000 \cdot 119} = 0,125 \text{ mol/kg}$$

$$\pi = iCRT \text{ dan } i = \frac{\pi}{C_m RT} = \frac{5,63 \cdot 10^5}{0,125 \cdot 8,31 \cdot 298} = 1,817$$

$$n = 2; \alpha = i - 1 = 1,817 - 1 = 0,817$$

$$\alpha = 0,817 \text{ yoki } 81,7 \%$$

6. 298 K da 10% li CaCl_2 eritmasining zichligi $1,22 \text{ g/sm}^3$ ga teng. Eritma tarkibini molyar qism (N), molal (m), molyar (C), normal (n) konsentratsiyalar orqali ifodalang.

Yechish: a) eritma molyar qismi - $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$.

Konsentratsiyaning bir ifodasidan boshqa ifodalariga o'tilganda, avval eritmaning gramm (g) va mollar soni (n) bilan ifodalangan tarkibini aniqlash kerak. $g \leftrightarrow n$ ga o'tishda:

$$n = \frac{g}{M} = \frac{\text{moddaning gramm miqdori}}{\text{moddaning molekulyar massasi}} \quad \text{tenglamasidan}$$

foydalaniladi:

$$M_{CaCl_2} = 40,1 + 2 \cdot 35,46 = 111,02 \approx 111$$

$$M_{H_2O} = 2 + 16 = 18$$

10% li eritmada 10g $CaCl_2$ va 90g suv bor:

$$n_{CaCl_2} = \frac{10}{111} = 0,0901 \text{ mol}; \quad n_{H_2O} = \frac{90}{18} = 5 \text{ mol}.$$

Demak,

$$n_{CaCl_2} = \frac{0,0901}{0,0901 + 5} = 0,0177.$$

$\sum N_i = 1$ ga teng bo'lganligidan:

$$N_{H_2O} = 1 - 0,0177 = 0,9823.$$

b) molal konsentratsiya (m):

0,0901 mol $CaCl_2$ – 90 g suvda

m mol – 1000 g suvda

$$m = \frac{0,0901 \cdot 1000}{90} = 1.$$

d) molyar konsentratsiyanani aniqlash uchun $d = \frac{m}{V}$ yordamida

massa sistemasidan hajm sistemasiga o'tish kerak, ya'ni 100 g eritma qancha hajmni ishg'ol qilishini bilish kerak:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{1,22} = 81,967 \text{ sm}^3.$$

Demak, 0,0901 mol $CaCl_2$ – 81,967 sm^3 eritmada,
C – 1000 sm^3 eritmada esa

$$C = \frac{0,0901 \cdot 1000}{81,967} = 1,099.$$

e) normal konsentratsiya quyidagicha aniqlanadi: CaCl_2 tuzida 1 mol 2 gramm-ekivalentga teng bo'lganligidan:

$$n = 2 \cdot 1,099 = 2,198.$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 0,8M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmasining normal, molyal konsentratsiyasini va massa ulushini aniqlang. Eritmaning zichligi 1 g/sm^3 .

2. Zichligi $1,246 \text{ g/sm}^3$ bo'lgan 8n HNO_3 eritmasining massa ulushi va molyalligini hisoblang. Ushbu eritmada HNO_3 va H_2O larning molyar hissalarini qanday?

3. 4,7 n NaOH eritmasining molyalligini hisoblang. Eritmaning zichligi $1,175 \text{ g/sm}^3$.

4. Mochevinaning suvli eritmasi 27°C da 0,5 M kalsiy xlorid eritmasi bilan izotonik. Kalsiy xloridning dissotsiatsiya darajasi 65,4%. Mochevina eritmasining konsentratsiyasini hisoblang.

5. 0,05 M rux sulfat eritmasining 0°C da tajribada aniqlangan osmotik bosimi $1,59 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Eritmaning osmotik ko'effitsiyentini hisoblang.

6. 27g glyukoza 90g suvda erishidan hosil bo'lgan eritmaning 50°C dagi bug' bosimini hisoblang. Suvning shu haroratdagi bug' bosimi 12320 Pa.

7. Nitrobenzolning benzoldagi 8% li eritmasining muzlash va qaynash haroratlarini aniqlang.

$$K_{\text{benzol}} = 5,1, \quad E_{\text{benzol}} = 2,57, \quad t_{M \text{ benzol}} = 5,5^\circ\text{C}, \quad t_{Q \text{ benzol}} = 80,2^\circ\text{C}.$$

8. 1000g suvda 29,4g noelektrolit modda erigan. Eritmaning muzlash haroratining pasayishi $1,6^\circ\text{C}$ bo'lsa, erigan moddaning molekulyar massasini aniqlang.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

A va B moddalardan hosil bo'lgan eritmaning *molyar qism, molyar, molyal* va *normal konsentratsiyalarini* aniqlang.

Variantlar	A modda konsentratsiyasi, %	Moddalar		T, K	Eritmaning zichligi (10^3 kg/m^3)
		A	B		
1	97	CBr_3CHO	H_2O	323	2,628
2	94	CBr_3CHO	H_2O	313	2,566
3	91	CBr_3CHO	H_2O	313	2,485
4	87	CBr_3CHO	H_2O	313	2,340
5	80	CBr_3CHO	H_2O	313	2,106
6	73	CBr_3CHO	H_2O	313	1,938
7	63	CBr_3CHO	H_2O	313	1,725
8	45	CBr_3CHO	H_2O	313	1,476
9	72	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$	H_2O	298	1,281
10	66	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$	H_2O	298	1,256
11	61	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$	H_2O	298	1,235
12	80	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3$	H_2O	293	1,208
13	62	$(\text{CH}_2)_4\text{O}_2$	H_2O	293	1,041
14	57	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,992
15	50	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,968
16	43	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,945
17	80	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,765
18	60	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,741
19	40	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,719
20	20	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,692
21	25	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,692
22	85	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3$	H_2O	293	1,208
23	67	$(\text{CH}_2)_4\text{O}_2$	H_2O	293	1,041
24	60	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,992
25	55	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,968
26	48	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,945

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi qanday omillarga bog'liq?
2. Berilgan erituvchida uchmaydigan modda eritilsa, to'yingan bug' bosimi qanday o'zgaradi? Bu hodisaning sababini qanday tushuntirish mumkin?
3. To'yingan bug' bosimining pasayishi va eritma qaynash haroratining ortishi, eritma muzlash haroratining pasayishi orasida qanday bog'liqlik mavjud?
4. Krioskopik va ebullioskopik konstantalarning son qiymatlari nima bilan aniqlanadi?
5. Eritma osmotik bosimining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi pasayishi bilan bog'liqligining matematik ifodasi qanday ifodalanadi?
6. Izotonik koeffitsiyent nima?
7. Suyultirilgan KCl , H_2SO_4 eritmaları uchun izotonik koeffitsiyentning maksimal qiymati nechaga teng?
8. Bir xil molyal konsentratsiyali saxaroza va natriy xlorid eritmalarining muzlash haroratining pasayishi bir xil bo'ladimi? Javobingizni izohlang.
9. Erigan modda molekulyar massasini qanday usullarda aniqlash mumkin? Bunda Raul qonuni qanday qo'llaniladi?

VII. ELEKTROLIT ERITMALARINING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK TURLARI

Fizik kimyo fanining muhim bo'limlaridan biri – elektro-kimyodir. Elektrokimyo bo'limi quyidagi qismlardan iborat:

- 1) elektr o'tkazuvchanlik;
- 2) elektr yurituvchi kuch;
- 3) elektroliz;
- 4) elektrokimyoviy kinetika;
- 5) elektrokimyoviy sintez va hokazolar.

Elektrokimyoning rivojlanishida olimlardan – *A. Volta, V. Nernst, S. Arrenius, V. Osvald, D. Daniel, Yu. Evans* va rus olimlaridan *V.V. Petrov, I.A. Kahlukov* kabilarning ishlari muhim rol o'ynagan.

Elektr o'tkazuvchanlik bilan tanishib chiqamiz.

Moddalarning tashqi elektr tok maydoni ta'sirida o'zidan elektr toki o'tkazish xususiyati – elektr o'tkazuvchanlikdir.

Barcha moddalar elektr o'tkazish qobiliyatiga qarab:

- o'tkazgichlar
- yarim o'tkazgichlar
- izolyatorlarga (*dielektrik o'tkazgichlarga*) bo'linadi.

Elektr o'tkazgichlar ikki turga bo'linadi:

1-tur o'tkazgichlarga metallar va ularning qotishmalari, grafit, ba'zi qiyin eriydigan oksidlar va boshqalar kiradi. Ular elektr tokini *elektronlarning tartibli harakati tufayli o'tkazadilar* (bu elektronlar ularning kristall panjarasida kuchsiz bog'langan va erkin holatda bo'ladi).

Bunday o'tkazgichlarda modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi, o'tkazgichlarda hech qanday kimyoviy o'zgarish sodir bo'lmaydi. Bu turdagi o'tkazgichlarning elektr o'tkazuvchanligi harorat ortishi bilan kamayadi.

2-tur o'tkazgichlarga kislota, ishqor, tuzlarning eritmaları, suyuqlanmalari va kristallari misol bo'ladi. Ularda *elektr tokini*

ionlar tashiydi. Ionlarning harakatchanligi qancha katta bo'lsa, elektr o'tkazuvchanlik shuncha yuqori bo'ladi.

Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi eritmada mavjud bo'lgan ionlar (kation va anionlar) harakatlanish tezligiga bog'liqdir. Ionlarning harakatlanish tezligi eritma tabiatiga, konsentratsiyasiga, qovushqoqligiga, haroratga, ionlar o'lchami va gidratlanishi (solvatlanishi)ga, erituvchining tabiatiga bog'liq.

Ionlar erituvchining **qovushqoq muhitida** harakat qiladi. Har qanday ionning absolyut harakat tezligi, erituvchi qovushqoqligi (η) kamayishi bilan ortadi. Harorat ko'tarilishi bilan muhit qovushqoqligi kamayishi hisobiga ionlarning absolyut harakat tezligi yanada ortadi.

Ion harakatiga har bir ionni o'rab olgan qarama – qarshi zaryadli ionlar bulutining ta'siri katta. Solvatlanish ortishi bilan esa ionning absolyut harakat tezligi kamayadi. Gidratlanish natijasida alohida ionlar o'rniga eritmada erituvchi molekulalari bilan bog'langan **komplekslar harakat qiladi.** Elektrolit eritmalarida solvatlangan ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Ulardan elektr toki o'tkazilsa, ionlar qarama – qarshi zaryadlangan elektrod tomon tartibli harakatlana boshlaydi. Elektr toki ta'sirida ionlarning harakat tezligi ortadi, shu bilan birga muhitning qarshiligi ham ortadi. Biroz vaqtdan so'ng ionlarning harakat tezligi doimiy bo'lib qoladi.

Ionning eritma ichidagi potentsiallar ayirmasi 1V bo'lgandagi tezligi - **ion harakatining absolyut tezligi deyiladi (1sekundda qancha yo'l bosib o'tganligini ko'rsatadigan son – U).**

Masalan:

H^+ ionining tezligi – $3,242 \cdot 10^{-6} m/s$,

OH^- ionining tezligi – $1,8 \cdot 10^{-6} m/s$,

K^+ ion uchun – $6,65 \cdot 10^{-7} m/s$,

Cl^- ion uchun – $6,76 \cdot 10^{-7} m/s$ ga teng.

Eritma konsentratsiyasi (C) kamayishi bilan ionning absolyut tezligi ortadi, sababi, ionlar orasidagi masofa ortadi. Ionlar o'rtasidagi elektrostatik o'zaro ta'sirlashuv kamayadi. Eritmani cheksiz suyultirganda ($C \rightarrow 0$) U_+ va U_- maksimal qiymatga erishadi. H_3O^+ va OH^- ionlari maksimal absolyut tezlikka egadirlar.

Ion harakati absolyut tezligining Faradey soniga ko'paytmasi – ion harakatchanligi deviladi.

$\ell = U \cdot F$ $F=96500 \text{ K}$ (F – Faradey soni. Ionlarning absolyut harakat tezligi juda kichik kasr sonlardan iborat bo'lganligi uchun, uni Faradey soniga ko'paytirib yaxlitlab olinadi).

Ionlarning harakatchanligi ularning xiliga, erituvchining tabiatiga va haroratga bog'liq. Harorat ortsa, ularning harakatchanligi ortadi. Ionlarning harakatchanligi qancha katta bo'lsa, elektr o'tkazuvchanlik ham shuncha katta bo'ladi.

Moddalarning elektr o'tkazuvchanligi ularning elektr toki o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi bilan ifodalanadi, ya'ni **elektr o'tkazuvchanlik – elektr tokiga bo'lgan qarshilikka teskari qiymatdir:**

$$\chi_0 = \frac{1}{R} \quad (VII.1) \quad \begin{array}{l} \chi_0 - \text{elektr o'tkazuvchanlik} \\ R - \text{elektr to'kiga bo'lgan qarshilik} \end{array}$$

Fizika kursidan ma'lumki o'tkazgich qarshiligi:

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (VII.2) \quad \begin{array}{l} \rho - \text{solishtirma qarshilik} \\ \ell - \text{o'tkazgich uzunligi} \\ S - \text{o'tkazgichning ko'ndalang kesim yuzasi} \end{array}$$

SOLISHTIRMA ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Uzunligi 1sm, ko'ndalang kesim yuzasi 1sm² bo'lgan o'tkazgichlarning elektr oqimiga ko'rsatadigan qarshiligi **solishtirma qarshilik** (ρ - u o'tkazgich turiga bog'liq) **deyiladi.** Unga teskari bo'lgan kattalik **solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi** va kapp (grekcha- χ) harfi bilan belgilanadi:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (VII.3)$$

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad \text{dan} \quad \rho = \frac{R \cdot S}{\ell} \quad \text{bo'ladi. Uni (VII.3) ga qo'ysak:}$$

$$\chi = \frac{\ell}{R \cdot S} \quad (\text{VII.4}) \text{ bo'ladi. O'lchov birligi } \chi = \frac{\text{sm}}{\text{Om} \cdot \text{sm}^2} = \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$$

Elektr o'tkazuvchanlik birligi qilib – xalqaro SI sistemasida **simens (Sm)** qabul qilingan.

Simens – qarshiligi 1 Om bo'lgan o'tkazgichning elektr o'tkazuvchanligiga teng.

Shunday qilib, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – bu uzunligi 1sm, ko'ndalang kesimi yuzasi 1 sm² bo'lgan moddaning elektr o'tkazuvchanligidir (bu yerda 1-tur o'tkazgichlar haqida gap borayapti, masalan, metallardan yasalgan sim).

2-tur o'tkazgichlar, ya'ni *eritmalar*ning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini aniqlash turli shakldagi idishlarda olib boriladi va unga albatta elektrod tushiriladi. Tushirilayotgan elektrodning sath yuzasi 1sm² va ular orasidagi masofa 1sm bo'lishi kerak.

Demak, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deganda – bir-biridan 1sm masofada joylashgan, ko'ndalang kesim yuzasi 1sm² bo'lgan, 2 ta parallel tushirilgan elektrodlar orasidagi 1sm³ eritmaning elektr o'tkazuvchanligi tushuniladi.

Elektr tokini vomon o'tkazadigan eritmalar uchun elektrodlar sathi katta bo'lib, bir-biriga yaqin joylashtirilishi kerak.

Yaxshi o'tkazgichlar uchun esa, elektrodlar sathi kichik va elektrodlar orasi uzoq bo'lgan idishlar qo'llangani ma'qul:

Bunday hollarda har bir idish uchun uning doimiyligi, ya'ni idish sig'imi aniqlab olinadi:

$$\chi = \frac{\ell}{R \cdot S}$$
 bu yerdagi $\ell/S = C$ – idish qarshilik sig'imini beradi. U holda

$$\chi = \frac{C_{\text{idish sig'imi}}}{R} \quad (\text{VII.5}) \text{ bundan } C_{\text{idish sig'imi}} = \chi \cdot R \quad (\text{VII.6})$$

Idish sig'imi (yoki doimiyligi) quyidagi usulda aniqlanadi:

solishtirma elektr o'tkazuvchanligi aniq bo'lgan (ko'pincha KCl, KNO_3) eritmasi idishga quyiladi va qarshiligi aniqlanadi. So'ngra idishdan eritmani to'kib, o'miga tekshiriluvchi eritma quyiladi, qarshiligi o'lchanib, elektr o'tkazuvchanligi hisoblab topiladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – elektrolit va erituvchi tabiatiga, haroratga hamda eritma konsentratsiyasiga bog'liq.

Haroratning ortishi 1-tur o'tkazgichlarda elektr o'tkazuvchanlikni kamayishiga, 2-tur o'tkazgichlarda ortishiga olib keladi.

Harorat ortsa, elektronlarning harakati tartibsizlashadi, shu sababli qarshilik ortadi va elektr o'tkazuvchanlik kamayadi.

Ionlarning harakat tezligi va oz bo'lsa-da, dissotsiatsiylanish darajasi haroratga bog'liq bo'ladi.

Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlashda haroratning doimiyligiga katta e'tibor berish lozim. Chunki 2-tur o'tkazgichlarda muhit harorati 1°C ortishi bilan:

- erituvchining qovushqoqligi kamayadi;
- ionlarning gidratlanishi kamayadi;
- kuchsiz elektrolitlarda dissotsiatsiylanish darajasi ortadi;
- ionlarning harakat tezligi ortadi va natijada solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning 2 – 2,5% ortishi kuzatiladi.

Shuning uchun elektr o'tkazuvchanlik termostatda aniqlanishi kerak.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning haroratga bog'liq ravishda o'zgarishini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$\lambda_T = \lambda_{298} [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2]$$
$$\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174)$$

bu yerda

λ_{298} – 298K da aniqlangan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik.

α va β – elektr o'tkazuvchanlikning harorat koeffitsientlari.

Harorat koeffitsiyentlari (α va β) elektrolit tabiatiga bog'liq bo'lib, kuchli kislotalar uchun $\alpha = 0,0164$, kuchli asoslar uchun $\alpha = 0,0190$; tuzlar uchun esa $\alpha = 0,0220$ ga teng.

Bosim o'zgarishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik juda kam o'zgaradi. *Masalan:* bosim 2000 atm. gacha o'zgarganda sirka kislotaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0,6% ga kamaydi.

Quyidagi jadvalda KCl eritmasining 18°C da solishtirma elektr o'tkazuvchanligi berilgan:

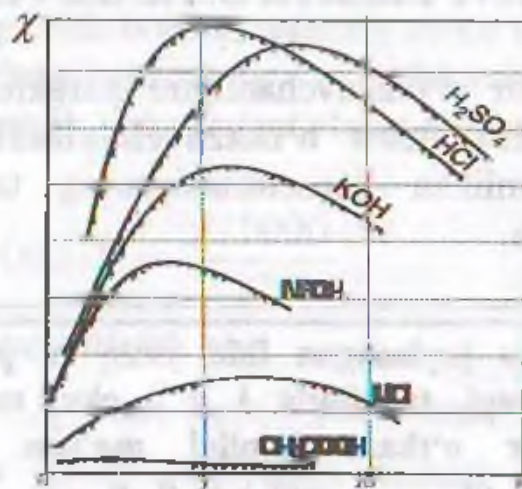
4 - jadval

C konsentratsiya	V suyultirish soni, g ekv/l	χ $\text{om}^{-1}\text{sm}^{-1}$	α - dissotsiatsiya darajasi
1 N	1	$0,9827 \times 10^{-1}$	0,78
0,1 N	10	$1,1200 \times 10^{-2}$	0,86
0,01 N	100	$1,2240 \times 10^{-3}$	0,94
0,001 N	1000	$1,2730 \times 10^{-4}$	0,98
0,0001 N	10000	$1,2910 \times 10^{-5}$	0,99

Jadvalga nazar solsak, eritma 10 marta suyultirilsa, har 1sm^3 dagi ionlar soni kamayadi, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ham kamayadi. Biroq bu kamayish 10 marta emas. Chunki bu yerda suyultirish bilan dissotsiatsiya darajasi ortadi, agar α o'zgarmasa χ suyultirishga mos holda kamayib borgan bo'lar edi.

Elektr o'tkazuvchanlikning elektrolit va erituvchi tabiatiga bog'liqligini dissotsiatsiya darajasi hamda ionlarning har xil harakat tezliklari bilan tushuntirish mumkin.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi grafik orqali ifodalanadi.



VII.1 - rasm. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi

VII.1-rasmdan ko'rinib turibdiki, suvda yaxshi eriydigan elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi konsentratsiya ortishi bilan avval ortib, ma'lum maksimumga yetgach, so'ngra pasayadi.

Masalan, VII.1-rasmda KOH va H_2SO_4 larda mahsulot hosil bo'lishiga sabab birinchidan, H^+ va OH^- ionlarining harakatchanligi yuqori; ikkinchidan elektrolit konsentratsiyasi ortishi bilan hajm birligidagi ionlar soni ortib boradi va ular orasidagi *elektrostatik tortishish kuchlari* ortib, har bir ion o'z atrofiga qarama-qarshi zaryadli ionlarni tortadi va ion bulutlari hosil qiladi. Natijada ionlarning tezligi pasayib ketadi va λ ham kamaya boshlaydi.

Kuchsiz elektrolitlarda (*masalan*, CH_3COOH va LiCl) ionlar konsentratsiyasi kichik bo'lganligi uchun ular orasidagi elektrostatik tortishish kuchlari sezilarsiz. Ionlarning harakat tezligi konsentratsiyaga deyarli bog'liq emas.

Ularning suyultirilgan eritmalarida $\alpha=1$ va elektr o'tkazuvchanlik elektrolit konsentratsiyasi ortishi bilan ma'lum miqdorda ortadi.

Kontsentrlangan eritmalarida $\alpha<1$ bo'ladi. Eritmada ionlar konsentratsiyasi kamayadi va solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ortishi sekinlashadi.

EKVIVALENT ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Eritmaning elektr o'tkazuvchanligini xarakterlovchi yana bir kattalik – **ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik**dir. Bu tushuncha elektr o'tkazuvchanlikka konsentratsiyaning ta'sirini yo'qotish maqsadida kiritilgan.

1 sm uzoqlikda joylashgan ikki yassi va parallel bo'lgan elektrodlar orasidagi, tarkibida 1 g – ekv. modda saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi *ma'lum suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik* deyiladi va λ harfi bilan belgilanadi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash uchun rasmda

ko'rsatilganidek, baland prizma shakldagi idishdan foydalaniladi. Idishning ikki qarama – qarshi devori platinali plastinkadan iborat, qolgan devorlari esa shishadan yasalgan. Bu verda platinali devorlar elektrod vazifasini bajaradi



VII.2 – rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni o'lchaydigan prizma shaklidagi shisha idish

Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orasida ma'lum bog'lanish bor. Agar shu idishga 1sm^3 eritma solinsa, uning elektr o'tkazuvchanligi solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka teng bo'ladi. Eritmadan yana qo'shib borilsa, umumiy elektr o'tkazuvchanlik ham ortib boradi va eritma hajmida 1g – ekv elektrolit saqlagan holatdagi elektr o'tkazuvchanlik – ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

Demak,

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V = \frac{\chi \cdot 1000}{C} \quad (\text{VII.7})$$

bu yerda, V – suyultirish soni.

$$\lambda_v = \text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1} \cdot \text{sm}^3 = \text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^2$$

bo'lib, eritma konsentratsiyasiga teskari bo'lgan kattalikdir:

$V = \frac{1}{C}$; suyultirish soni tarkibida ekvivalentning 1 molyar massasini saqlagan eritmaning hajmini ko'rsatadi.

χ – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik;

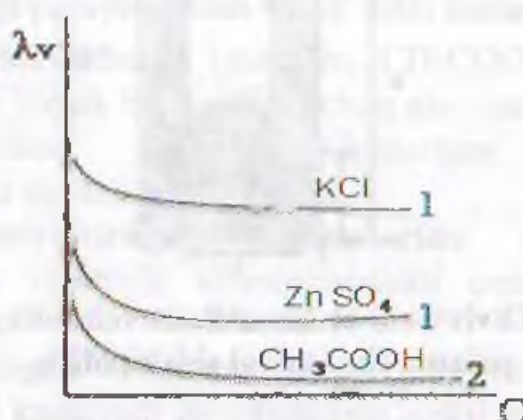
C – ekvivalentning molyar konsentratsiyasi

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir etuvchi omillar:

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik modda tabiatiga, haroratga, konsentratsiya(suyultirish)ga bog'liq.

Harorat ortishi bilan χ_v - uzluksiz ortib boraveradi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi kuchli va kuchsiz elektrolitlar uchun grafikda (VII.3 - rasm) keltirilgan:



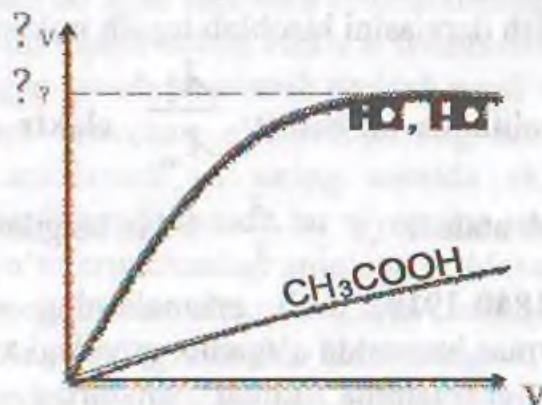
VII.3-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi.

1-kuchli elektrolitlar; 2-kuchsiz elektrolitlar

Konsentratsiya ortishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni kamayishi **kuchsiz elektrolitlar uchun** dissotsiatsiyalanish darajasining (α) kamayishi bilan tushuntiriladi.

Kuchli elektrolitlarda esa, konsentratsiya ortishi bilan hajm birligidagi ionlar soni ortadi va kuchli elektrostatik tortishuv kuchi hisobiga effektiv ionlar soni kamayib ketadi hamda ion harakatchanligi pasayadi.

Suyultirishning ta'siri esa barcha elektrolitlar uchun bir xil – ortib borib, so'ngra o'zgarmay qoladi (VII.4 – rasm).



VII.4 – rasm. Ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlikning suyultirishga bog‘liqlik grafigi

Suyultirib borish bilan ionlar orasidagi masofa ortadi – ionlarning elektroddan-elektrodga ko‘chish tezligi o‘sib boradi va shu bilan bog‘liq ravishda λ_v ham ortadi. Kuchli elektrolitlarda bu juda tez, kuchsiz elektrolitlarda esa sekin sodir bo‘ladi.

Elektr o‘tkazuvchanlikning doimiy bo‘lib qolishiga sabab, eritmani qanchaga suyultirishdan qat’iy nazar erigan modda miqdori o‘zgarmaydi (1g - ekv), ya’ni tashuvchilar soni o‘zgarmaydi.

Demak, konsentratsiya ortishi bilan eritmalarining elektr o‘tkazuvchanligi kamayadi. Eritmani suyultirish bilan uning ekvivalent elektr o‘tkazuvchanligi ma’lum bir maksimum qiymatga erishadi, **buni cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik (λ_∞) deyiladi.**

Grafikdan ko‘rinib turibdiki, kuchli elektrolitlarning ekvivalent elektr o‘tkazuvchanligi suyultirish bilan ortib, keyin o‘zgarmay qoladi. Kuchsiz elektrolitlarda esa ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik tajriba to‘xtamaguncha ortib boraveradi, ya’ni α ga bog‘liq. Bundan

$$\lambda_v = K \cdot \alpha \quad \alpha=1 \quad \text{bo'lsa,} \quad K = \lambda_\infty \quad \lambda_v = \lambda_\infty \cdot \alpha$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad (\text{VII.8}) - \text{bu nisbat eritmadagi elektrolitning}$$

haqiqiy dissotsiatsiyalanish darajasini bildiradi. Bu formula Arrenius tomonidan taklif qilingan bo‘lib, tajriba asosida topilgan

ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib, elektrolitning dissotsiatsiyanish darajasini hisoblab topish imkonini beradi.

Kuchli elektrolitlarda bu nisbat $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ elektr o'tkazuvchanlik

koeffitsiyenti deb ataladi: $f = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ bilan belgilanadi.

Kolraush (1840-1910) turli eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'zgaras haroratda o'rganib, quyidagi xulosaga keldi:

Suyultirilgan eritmalarda ionlar bir-biriga xalaqit bermay mustaqil harakatlanadi. Bunday cheksiz suyultirilgan eritmalarda elektr o'tkazuvchanlik kation va anionlarning harakatchanliklarining yig'indisiga teng bo'ladi:

$$\lambda_\infty = \ell_a + \ell_k \quad (\text{VII.9})$$

bu yerda ℓ_a va ℓ_k – anion va kationlarning harakatchanliklari
bu qonun ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni ham deb ataladi.

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIKNING AMALIY AHAMIYATI. KONDUKTOMETRIYA

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi faqat nazariy jihatdan ahamiyatga ega bo'lib qolmay, balki amaliy ahamiyati ham katta. Elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib bir qancha amaliy masalalarni hal qilish mumkin.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi elektroliz jarayonini sanoat miqyosida qo'llanishini belgilab beradi, chunki uning qiymati bo'yicha elektrolizda elektr energiyasini tejash imkoniyatlari mavjud bo'ladi. Shu bilan birga eritmalarining elektr o'tkazuvchanligidan *ilmiy – tadqiqot va laboratoriyada* analiz qilish izlanishlarida foydalaniladi. Jumladan, turli eritmalaridagi tuzlarning miqdori suvni bug'lanishi bo'yicha elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash bilan (*masalan, suv qozonlari yoki sutni quyiltirishda*) olib boriladi. Bunday sharoitlarda elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash orqali borayotgan jarayon muhiti (*kislotalik*)ni aniqlash mumkin bo'ladi.

Eruvchanligi kam bo'lgan elektrolit eritmalarining eruvchanligini va konsentratsiyasini topish uchun elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash bilan olib boriladigan *konduktometrik titrlash usuli* qo'llaniladi. Bu usul bo'yicha kam eruvchan elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi aniqlanadi va uning asosida ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik hisoblanadi hamda bu qiymatlar yordamida eritma konsentratsiyasi, ya'ni eruvchanligi aniqlanadi. Masalan, AgCl ning 25°C (298K)dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $3,14 \cdot 10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ bo'lsin. Toza suvning esa shu haroratdagi $\lambda_s = 1,60 \cdot 10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ ga teng. Bunday sharoitdagi AgCl bilan to'yingan eritmaning λ_s ni qiymati

$$\lambda_{\text{AgCl}} = 3,14 \cdot 10^{-6} - 1,60 \cdot 10^{-6} = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1} \text{ ni tashkil etadi.}$$

AgCl ning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini topish uchun ma'lumotnomalardan foydalanib AgCl tarkibidagi Ag^+ va Cl^- ionlarini harakatchanlik qiymatlari orqali hisoblanadi. Bunda eritma cheksiz suyultiril-ganidagi λ_s va λ_∞ miqdorlari amalda bir-biridan keskin farq qilmaydi, shunga ko'ra

$$\lambda_\infty = \ell_{\text{Ag}^+} + \ell_{\text{Cl}^-} = 61,92 + 76,34 = 138,26 \text{ sm}^2 \cdot \text{om}^{-1} \cdot \text{g} - \text{ekv}^{-1}$$

Shu sababli eritma konsentratsiyasi

$$C = 1000 \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_\infty} = 1000 \cdot \frac{1,54 \cdot 10^{-6}}{138,26} = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

teng bo'ladi. AgCl ning eruvchanlik ko'paytmasi qiymati

$$I_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^+} + C_{\text{Cl}^-} = (1,11 \cdot 10^{-3})^2 = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ ni tashkil qiladi.}$$

Chunonchi, elektr o'tkazuvchanlik fizik-kimyoviy tahlil usullarida bemorlarga tashxis qo'yishda; eritmalarining ya'ni, kuchsiz kislota va kuchsiz asoslarning konsentratsiyasini aniqlashda; rangli, loyqali, cho'kma hosil qiladigan eritmalarini va ko'p komponentli sistemalarni analiz qilishda; moddalarning tozaligini bilishda ham katta ahamiyat kasb etadi.

Quyida ularning ayrimlari bilan tanishib chiqamiz:

1. Hujayra va to'qimalarning normadagi va patologiyadagi elektr o'tkazuvchanligi.

Tirik organizmni elektrokimyó nuqtai nazaridan hujayra va

elektrolitlar eritmasi bilan to'ldirilgan hujayralararo bo'shliq deb qarash mumkin. Hujayralarning elektr o'tkazuvchanligi $\sim 10^{-3}$ - 10^{-9} $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ bo'lsa, hujayralararo suyuqlikning elektr o'tkazuvchanligi 10^{-3} $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ atrofida bo'ladi. Demak, barcha biologik suyuqliklar o'zining ma'lum bir elektr o'tkazuvchanligiga ega.

Elektr o'tkazuvchanligiga qarab biologik suyuqliklar, to'qimalar quyidagi tartibda joylashadilar:

qon, limfa, sapro > mushak to'qimasi, orqa miya suyuqligi > o'pka to'qimasi, yurak to'qimasi, jigar to'qimasi > yog' to'qimasi, ilik > terining epidermik qatlami.

To'qima va hujayralarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab, olingan natijalarni tashxis (diagnoz) qo'yishda ishlatish mumkin. Patologik jarayonlarda to'qimalar o'lganda hujayra membranalarining elektr o'tkazuvchanligi o'zgaradi.

Shuni inobatga olish kerakki, hujayra va to'qimalarning elektr o'tkazuvchanligi *erkin ionlar konsentratsiyasiga bog'liq*. Shunday ekan, elektr o'tkazuvchanlik orqali hujayra membranalaridan ionlarni o'tishini kuzatish mumkin. Elektr o'tkazuvchanlikning ortishi erkin ionlarni ortganidan, kamayishi esa, ularning konsentratsiyasini pasayganidan dalolat beradi.

2. Konduktometrik titrlash

Shunday qilib, elektr o'tkazuvchanlikning asosiy omili ionlar harakatchanligi bo'lgani uchun, elektr o'tkazuvchanlikni indikator sifatida qo'llash mumkin.

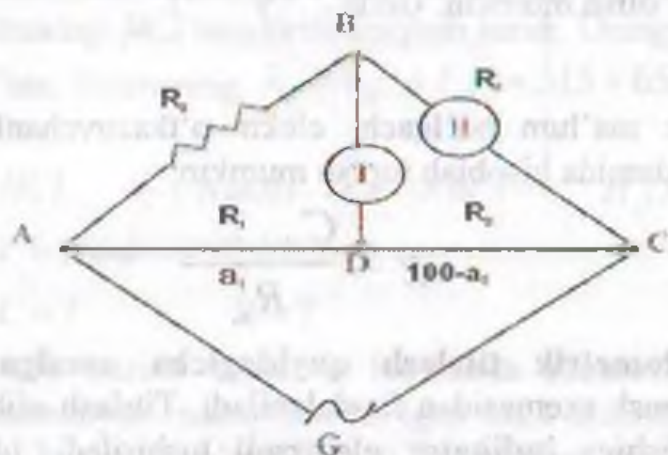
Indikator sifatida elektr o'tkazuvchanlik qo'llaniladigan titrlash **konduktometrik titrlash** deyiladi (konduktor — o'tkazuvchi).

Ma'lumki, ishlab chiqarish sharoitida ko'pgina hom ashyo, tayyor mahsulotlar, kislota yoki ishqorlarni sinab ko'rish kerak bo'ladi. Lekin bunday hollarda ba'zan kimyoviy titrlash usullaridan foydalanish qiyin, chunki eritma loyqa yoki rangli bo'lganidan oddiy indikatorlar (*fenolftalin, kraxmal, metiloranj*) tiniq rangni ko'rsatmaydi. Shunday hollarda konduktometrik titrlashdan foydalanish aniq natija beradi. Bir qancha moddalar aralashmasini ham titrlab, aniq konsentratsiyasini hisoblab topish mumkin.

Tajriba qismi:

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIKNI ANIQLASH

Tajribada elektr o'tkazuvchanlik emas, balki unga teskari bo'lgan kattalik – **qarsbilik o'lchanadi**. Buning uchun Kolraush ko'prigi sxemasi tuziladi (VII.5-rasm).



VII.5 – rasm. Kolraush ko'prigi sxemasi

AC – reoxord

R_3 – qarshiliklar magazini

R_x – tekshiriluvchi eritma qarshiligi

G – o'zgaruvchan tok generatori

T – telefon go'shagi

D – surgich

Elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash asosida fizikada Uitson ko'prigi deb nom olgan Kolraush usuli yotadi. Bu usulda doimiy tok manбайдan to'g'ridan-to'g'ri foydalanib bo'lmaydi, chunki *elektroliz jarayoni va polyarizatsiyalanish hodisalari* sodir bo'ladi. Shuning uchun tok manbai sifatida akkumulyator olinib, tok induksion g'altakdan o'tkaziladi va yuqori chastotali o'zgaruvchan tokka aylantiriladi.

Sxema yig'ilgach, R_x -idishga tekshiriluvchi eritma quyiladi, qarshiliklar magazinidan ma'lum bir qarshilik beriladi. D surgich lineyka bo'ylab surilib, ovoz eng past eshitiladigan nuqta topiladi. Bu nuqtada ADC simda tok bo'lmaydi va zanjirdagi qarshiliklar uchun

$$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_x} \text{ tenglik to'g'ri bo'ladi. Bundan } R_x = R_2 \frac{R_3}{R_1} \quad (\text{VII.10})$$

R_1 va R_2 lar o'rniga ularning (ya'ni lineykaning) uzunliklarini

$$\text{olish mumkin. Unda } R_x = a_2 \frac{R_3}{a_1} \quad (\text{VII.11})$$

Qarshilik ma'lum bo'lgach, elektr o'tkazuvchanlikni (VII.5) formula yordamida hisoblab topish mumkin:

$$\chi = \frac{C_{\text{idish doim}}}{R_x}$$

Konduktometrik titrlash quyidagicha amalga oshiriladi: bunda Kolraush sxemasidan foydalaniladi. Titrlash olib boriladigan Arrenius idishiga **indikator elektrodi** tushiriladi. Idish tepasiga byuretka o'rnatiladi. Lozim bo'lsa, idish termostatga o'rnatiladi. Titrlash borasida elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi kuzatib boriladi. Elektr o'tkazuvchanlik bilan titrlash uchun ketgan titrant hajmi orasidagi bog'liqlik grafigi chiziladi va **grafik orqali ekvivalent nuqta** topiladi.

5 – jadval

Ayrim ionlarning suvli eritmadagi molyar harakatchanligi
($T=298 \text{ K}$)

Ion	$1 \cdot 10^4, \text{Om}^{-1} \text{m}^2/\text{mol}$	Ion	$1 \cdot 10^4, \text{Om}^{-1} \text{m}^2/\text{mol}$
H^+	349,8	Ag^+	61,9
Li^+	36,6	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9
K^+	73,5	OH^-	198,3

Ionlarning molyar harakatchanligi qiymatlarini tahlil qilib, quyidagi qoidalarni keltirib chiqarish mumkin:

1. Teng konsentratsiyali kuchli kislota yoki kuchli asosning elektr o'tkazuvchanligi ular tuzi elektr o'tkazuvchanligidan katta.

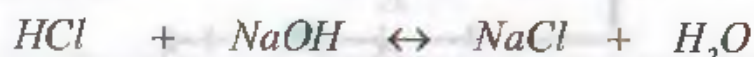
2. Teng konsentratsiyada kuchsiz kislota ning elektr o'tkazuvchanligi uning tuzi elektr o'tkazuvchanligidan kichik.

Shuning uchun kislota eritmasini asos eritmasi bilan titrlashda ekvivalent nuqtada elektr o'tkazuvchanlikning keskin o'zgarishi ro'y beradi.

Ayrim misollarni ko'rib chiqamiz:

1) Kuchli kislota ni kuchli asos bilan konduktometrik titrlash:

25°C da eritmada gi HCl miqdorini aniqlash kerak. Uning konsentratsiyasi 0,1n bo'lsin. Eritmaning $\lambda_{\infty} = \ell_{H^+} + \ell_{Cl^-} = 315 + 65,3 = 380,3$ teng



$$V = 10ml \quad C = 0,1n$$

$$C = ? \quad V = ?$$

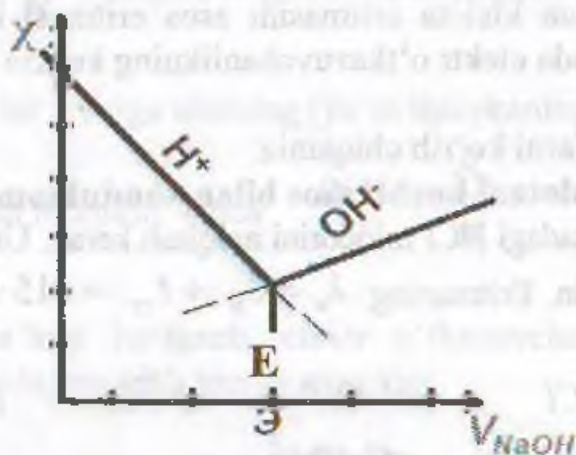
Titrlashni olib borish uchun λ Kolraush sxemasi yig'iladi. Idishga konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan HCl eritmasi solinadi. Idish tepasiga byuretkaga o'rnatilib, 0,1n ishqor eritmasi bilan to'ldiriladi. Ma'lum hajm – 0,5 yoki 1ml dan ishqor qo'shib, elektr o'tkazuvchanlik o'lchanib boriladi.

Xlorid kislotasiga natriy ishqori qo'shilsa, gidroksil ionlari tez harakatlanadigan vodorod ionlari bilan birikadi va dissotsiatsiylanmaydigan suv hosil bo'ladi. Vodorod o'rnida eritmada unga nisbatan kam harakatlanadigan Na^+ qoladi ($\ell_{Na^+} = 43$). Eritma batamom neytrallanadi, unda asosan, Na^+ va Cl^- ionlari bo'ladi:

$$\lambda_{\infty} = 65,3 + 43 = 108,3 \quad \text{teng}$$

Shu sababli titrlash borasida elektr o'tkazuvchanlik minimumga yetadi. Keyingi qo'shilgan 1 tomchi NaOH ($\ell_{OH^-} = 174$), ya'ni gidroksil ionlarining harakatchanligi tufayli elektr o'tkazuvchanlik yana ortadi. Olingan natijalar asosida grafik chizilsa ($\chi = f(V, NaOH)$), ya'ni abtsissa o'qiga titrlashga sarflangan ishqorning ml miqdori, ordinata o'qiga esa eritma elektr o'tkazuvchanligi qo'yilsa, VII.6-rasmda ko'rsatilgan egri chiziq

hosil bo'ladi. OH^- ionlarining harakatchanligi kichikroq bo'lgani uchun yotiqroq bo'ladi.



VII.6-rasm. Kuchli kislotani kuchli ishqor bilan titrlash grafigi

Titrlash davomida hosil bo'lgan egri chiziqning singan joyidan absissa o'qiga perpendikulyar chiziq tushirib, E – ekvivalent nuqta aniqlanadi. Bu nuqtadan titrlash uchun sarflangan ishqor miqdori topiladi va quyidagi formula yordamida eritma konsentratsiyasi hisoblab topiladi:

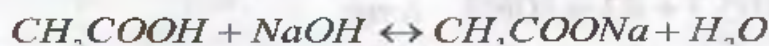
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1(\text{HCl})}; \quad N_1(\text{HCl}) = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

V_1 – berilgan HCl hajmi;

V_2 – titrlash uchun ketgan ishqorning miqdori, grafikdan topiladi;

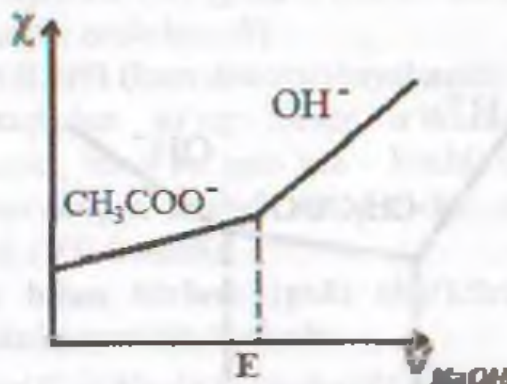
N_2 – ishqor konsentratsiyasi.

2) **Kuchsiz kislotani** (masalan, sirka kislotasi), **kuchli asos (NaOH) bilan titrlash:**



$$C = ? \quad C = 0,1m$$

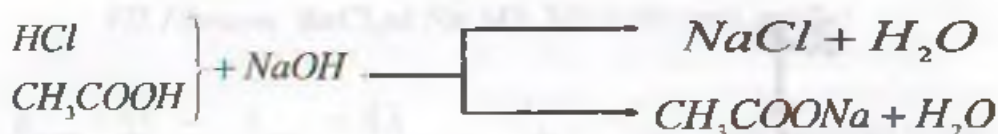
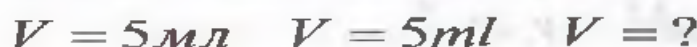
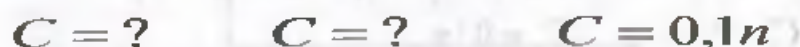
$$V = 10ml \quad V = ?$$



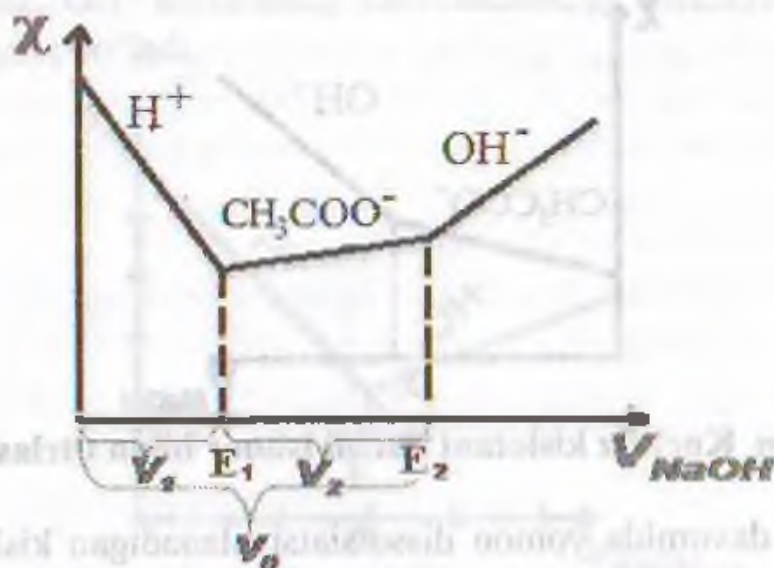
VII.7-rasm. Kuchsiz kislotani kuchli ishqor bilan titrlash grafigi

Titrlash davomida yomon dissotsiatsiyalanadigan kislota yaxshi dissotsiatsiyalanadigan uning tuziga almashinadi. Shuni hisobiga elektr o'tkazuvchanlik asta-sekin ortib boradi. Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik OH^- ionlari hisobiga keskin ortadi (VII.7-rasm).

3. Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli asos bilan titrlash:



Dastlab kuchli kislota titrlanadi va χ pasayadi, so'ngra kuchsiz kislota titrlanadi. Bunda elektr o'tkazuvchanlik natriy atsetat hisobiga asta-sekin orta boshlaydi. Ekvivalent nuqtadan keyin elektr o'tkazuvchanlikning ortishi ortiqcha titrant hisobiga kuzatiladi (VII.8-rasm).



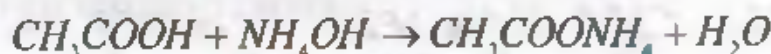
VII.8-rasm. Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli ishqor bilan titrlash grafiği

V_0 – aralashmani titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;

V_1 – HCl ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;

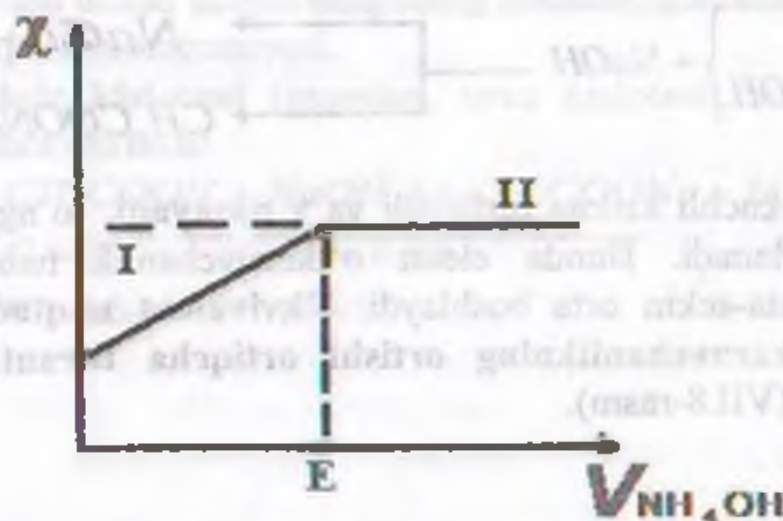
V_2 – CH_3COOH ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi.

4. Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan titrlash:



$$C_1 = ? \quad C_2 = 0,1n$$

$$V_1 = 10\text{ml} \quad V_2 = ?$$



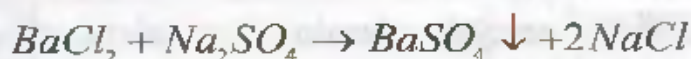
VII.9-rasm. Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan titrlash grafiği

I – chiziq – $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (yaxshi dissotsiatsiyalanishi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi).

II – chiziq – NH_4OH (kam dissotsiatsiyalanadi).

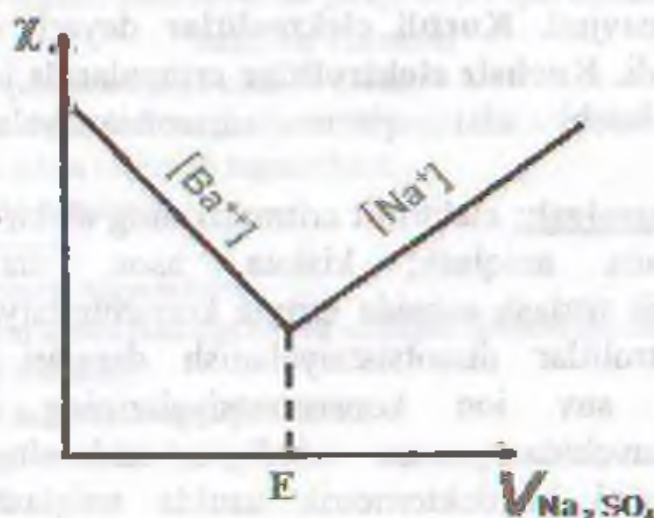
Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik qariyb o'zgarmaydi. Chunki, hosil bo'lgan tuz – kuchli elektrolit bo'lgani uchun ortiqcha qo'shilgan kuchsiz asos elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir ko'rsatmaydi (VII.9-rasm).

5. Tuzni tuz bilan titrlash (yoki cho'ktirish reaksiyasiga asoslangan) konduktometrik titrlash:



$$C_1 = ? \quad C_2 = 0,1n$$

$$V = 10\text{ml} \quad V_2 = ?$$



VII.10-rasm. BaCl_2 ni Na_2SO_4 bilan titrlash grafigi

$$l_{\text{Ba}^{2+}} = 55 \quad l_{\text{Na}^+} = 43 \quad l_{\text{Ba}^{2+}} > l_{\text{Na}^+} \quad \text{bo'lganligi uchun}$$

elektr o'tkazuvchanlik avval kamayadi. Ekvivalent nuqtadan so'ng Na^+ va SO_4^{2-} ionlarining soni ko'payishi hisobiga yana ortadi (VII.10-rasm).

6-LABORATORIYA ISHI.

6.1. KUCHSIZ ELEKTROLITLARNING DISSOTSIATSIYALANISH DARAJASI (α) VA KONSTANTASINI (K_D) ANIQLASH

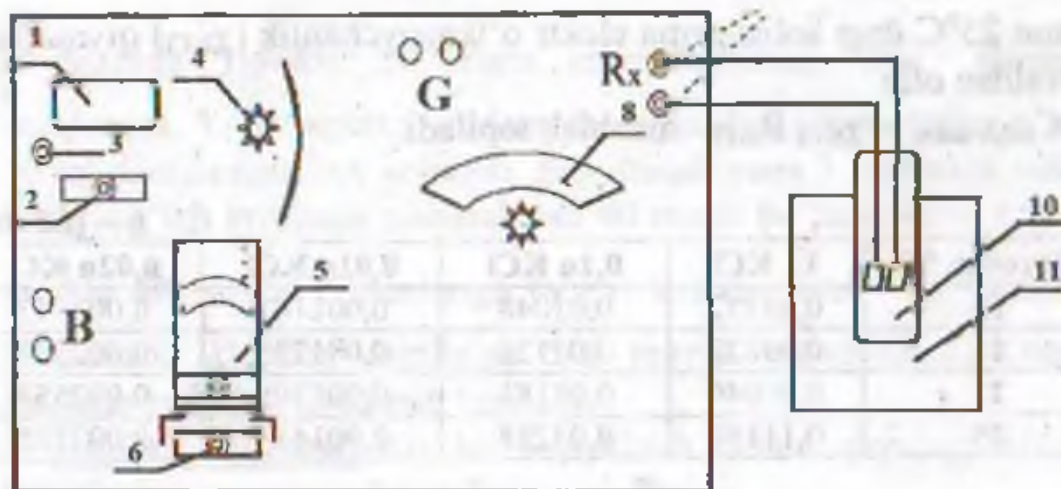
Ishning maqsadi: eritmalar elektrokimyosi bo'yicha sifat va miqdoriy tekshirishlarni o'tkazishda talabalarning bilim va amaliy mahoratlarini rivojlantirish. Ilmiy ma'lumotnomalarda keltirilgan axborotlardan foydalanib, kuchsiz elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligini aniqlab, ularning dissotsiatsiyalanish darajasi va konstantasini hisoblash.

Eritmalarda qisman yoki to'liq ionlarga ajraladigan kimyoviy birikmalar **elektrolitlar** deb nomlanadi. Kuchsiz yoki kuchli elektrolitlar mavjud. **Kuchli elektrolitlar** deyarli to'liq ionlarga dissotsiyanadi. **Kuchsiz elektrolitlar** eritmalarida ionlar orasidagi ta'sirlashuv kuchi ular qisman dissotsiatsiyalangani uchun kuchsizroq.

Mavzuni asoslash: elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini tajribada aniqlash; kislota, asos, tuz eritmalarini konduktometrik titrlash asosida eritma konsentratsiyasini aniqlash, kuchsiz elektrolitlar dissotsiatsiyalanish darajasi va ionlanish konstantasini, suv ion konsentratsiyalarining ko'paytmasini aniqlash, erituvchida yomon eriydigan tuzlarning eruvchanlik konsentratsiyasini konduktometrik usulda aniqlashlar – kimyo sanoatida muhim ahamiyatga egadir.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: *Reoxord ko'prigi R-38, 0,02n KCl, turli konsentratsiyadagi CH_3COOH eritmaları, elektrodlar tushirish uchun idish.*

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash uchun Kolraush ko'prigi yoki R-38 qurilmasi qo'llaniladi (VII.11-rasm).



VII.11-rasm. Renxord ko'prigi R-38 qurilmasining tuzilish sxemasi

- 1-elektir oqimi manbaiga ulanish qismi,
- 2-ashobga elektr kelayotganini bildiruvchi indikator lampochkasi,
- 3-ashobni ishga tushirish tugmachasi,
- 4-qarshiliklar magazini;
- 5-galvonometr,
- 6-galvonometr tugmachasi,
- 7-noma'lum qarshilikka ega eritma solingan elektrod simlari ulanish joylari,
- 8-reoxord shkalasi,
- 9-reoxord ko'prigining tugmachasi,
- 10-elektrodlar tushirilgan idish,
- 11-stakan.

Eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S} \quad \text{bu yerda } \ell/S = C - \text{idish doimiysini beradi. U}$$

holda VII.5 formuladan $C_{\text{idish doim}} = \chi \cdot R$ bo'ladi.

ℓ/S nisbat faqatgina elektrodlar o'lchami va ularning bir-biriga nisbatan qanday joylashganligiga bog'liq. Idish doimiysini aniqlash uchun elektr o'tkazuvchanlik o'lchanayotgan idishga pipetka yordamida 40ml 0,002N KCl eritmasi quyiladi. Termostatda 25°C da 15 minut ushlab turiladi, so'ng R_{KCl} aniqlanadi. KCl eritmasi

uchun 25°C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik (χ_{KCl}) qiymatini jadvaldan olib

$C_{idish\ doim.} = \chi_{KCl} R_{KCl}$ hisoblab topiladi.

6 – jadval

Harorat, °C	1n KCl	0,1n KCl	0,01n KCl	0,002n KCl
15	0,09252	0,01048	0,001147	0,002243
18	0,09827	0,01120	0,001225	0,002397
21	0,01040	0,01181	0,001305	0,002553
25	0,11180	0,01288	0,001413	0,002765

Umumiy elektr o'tkazuvchanligi juda kichik bo'lgan juda suyultirilgan eritmalar uchun suvning o'zini ham elektr o'tkazuvchanligi hisobga olinadi. Suvda elektr o'tkazuvchanlikning paydo bo'lishi uning molekullari juda oz miqdorda bo'lsa ham H^+ va OH^- ionlariga dissotsiatsiyanishidandir, buni unda erigan is gazi va shishadan erib o'tgan moddalar borligi bilan tushuntirsa bo'ladi. Suvning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash uchun elektrodlar va shisha idish tozalab yuviladi va unga 40ml suv quyiladi. Termostatga 15 minutcha qo'yilib, keyin uning qarshiligi o'lchanadi va suv bir necha marta almashtirilib o'lchashlar takrorlanadi. Suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$\chi_{u.p} = \frac{const}{R_{u.p}}$$

So'ngra elektrodnlarni chiyotkorlik bilan idishdan chiqarib, suv to'kiladi va pipetka yordamida tekshirilayotgan kuchsiz elektrolitning 0,1n eritmasidan 40ml quyiladi. Bu eritmaning 10l da 1g-ekv. erigan modda bor, ya'ni u 10 marta suyultirilgan. Elektrolit eritmasi quyilgan idish termostatga o'rnatiladi va u termostatning haroratini qabul qilgandan keyin R_x aniqlanadi. Pipetka yordamida idishdan 20ml eritma olib tashlanadi va 20ml distillangan suv quyiladi. U suv termostatdagi alohida kolbachadan olinadi. Endi idishdagi tekshirilayotgan eritma 2 marta suyultirilgan bo'lib, umumiy suyultirish esa 20 ga teng, ya'ni tekshirilayotgan

moddaning 1g-ekv. 20 litrda erigan. Uning R_{X_2} qarshiligi aniqlanadi. Yana pipetka yordamida eritmada olinib, uning o'rniga 20 ml distillangan suv solinadi. Suyultirish yana 2 marotaba oshadi, boshlang'ich eritmaga nisbatan esa 40 marta bo'ladi, ya'ni 1 g-ekv.

modda 40l suvda eriganligiga to'g'ri keladi, yana R_{X_3} qarshilik aniqlanadi. Bunday tajribalar 5-6 marta takrorlanadi. Olingan natijalar jadvalga qayd etib boriladi:

Ishning hisoboti: har bir suyultirish uchun quyidagi hisoblar bajariladi:

1. Tekshiriluvchi eritma qarshiligi aniqlanadi. Buning uchun qarshiliklar magazinidan olingan $R_{o'rt.}$ ko'rsatkichi qiymati va reoxord shkalasi bo'yicha olingan qiymatlar

$R_x = m \cdot R_{o'rt.}$ formulaga qo'yilib hisoblanadi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

No	C(kons-ya)	M	$R_{o'rt.}$	R_x	χ	λ_v	α	K_d
1.	0,002n KCl		1000					
2.	1n CH_3COOH							
3.	0,5n							
4.	0,25n							
5.	0,125n							
6.	0.0625n							

2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni hisoblash

$$\chi = \frac{C_{idish\ doim.}}{R} \quad \text{bunda idish sig'imi } C_{idish\ doim.} = \chi_{KCl} R_{KCl}$$

hisoblab topiladi.

$\chi_{KCl} = 0,00278$ ga teng.

3. Ma'lum suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

4. Cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik(yoki Kolraush qonuni) quyidagi formula yordamida topiladi:

$\lambda_{\infty} = \lambda^{+} + \lambda^{-}$ bizning misolimizda ($\lambda_{H^{+}} = 349,8$). ($\lambda_{Cl^{-}, \infty} = 49,9$),

$$\lambda_{\infty} = 349,8 + 49,9 = 399,7 \text{ teng}$$

5. Dissotsiatsiyanish darajasi quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

6. Dissotsiatsiyanish konstantasi quyidagi formula asosida hisoblab topiladi:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (\text{VII.12})$$

7. Vodorod ionlarining konsentratsiyasi quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

$$[H^{+}] = \alpha \cdot C \cdot n \quad (\text{VII.13})$$

n – kislota ionlashidan hosil bo‘lgan vodorod ionlarining soni.

Bundan eritma muhitini ham aniqlash mumkin –

$$pH = -\lg[H^{+}] \quad (\text{VII.14})$$

Olingan natijalar asosida $\chi = f(V)$ bog‘liqlik grafigi chiziladi.

6.2. KUCHLI ELEKTROLIT ERITMALARNING EKVIVALENT ELEKTR O‘TKAZUVCHANLIGINI SUYULTIRISH SONIGA BOG‘LIQLIGI

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: kuchli elektrolitlar Kolraush qonuniga bo‘ysunadi. $\lambda_v = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c}$ (Kolraushning kuchli elektrolitlarning elektr o‘tkazuvchanligini konsentratsiyaga bog‘liqlik empirik tenglamasi).

Bu yerda a – har qaysi elektrolitga xos o‘zgarmas kattalik.

Bu qonunni isbotlash va λ_{∞} ni aniqlash uchun turli konsentratsiyali kuchli elektrolit eritmasining solishtirma elektr

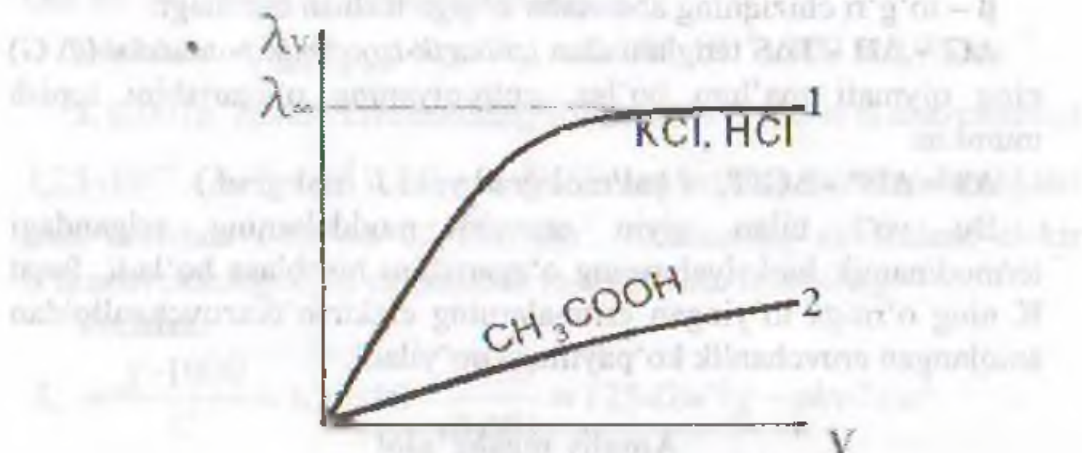
o'tkazuvchanligini aniqlash kerak. Buning uchun o'qituvchi tomonidan berilgan kuchli elektrolitning 0,1n eritmasidan 40ml o'lchab olib elektr o'tkazuvchanlikni o'lchaydigan idishga solinadi va kuchsiz elektrolitning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini aniqlashdagi tajriba ish tartibi takrorlanadi. Shuningdek, yuqoridagi qiymatlar hisoblanadi (χ , λ).

Ishning hisoboti: topilgan qiymatlar jadvalga kiritiladi

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

Tajriba №	V	$C_{g-ekv/l}$	V_e	R_x	$\chi = \chi_{eritma}$	χ	λ

Natijalar asosida $\lambda_v = f(V)$ grafigi (VII.12 – rasm) chizilib, kuchli elektrolit eritmasi uchun λ_∞ ning qiymati topiladi.



II.12 – rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni suyultirish soniga bog'liqlik grafigi:

kuchli (1) va kuchsiz (2) elektrolit eritmaları uchun.



Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiyanish konstantasi haroratga bog'liq. Bu bog'liqlikdan foydalanib, bir qator termodinamik funksiyalarni hisoblash mumkin. Qaytar va izotermik ravishda ketadigan dissotsiyanish jarayonining maksimal foydali

ishini quyidagi tenglama yordamida topish mumkin:

$$\Delta_{\max} = -\Delta G^0 = RT \ln K$$

Agar bir necha haroratdagi dissotsiyanish konstantasi ma'lum bo'lsa, **Vant-Goffning izobara tenglamasidan** dissotsiyanish jarayonining issiqlik effekti hisoblash mumkin.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{VII.15})$$

Bu yerda:

K_1 va K_2 – turli haroratdagi dissotsiyanish konstantasi;

ΔH^0 – jarayonning issiqlik effekti, kal/mol yoki J/mol.

ΔH^0 ning qiymatini $\lg K = f(1/T)$ ga bog'liqlikni grafik ko'rinishidan aniqlasa bo'ladi, chunki

$$2,3 \lg K = -\Delta H^0 / RT + \text{const}$$

$$\Delta H^0 = 2,303 R \lg \beta$$

bu yerda:

β – to'g'ri chiziqlarning absissalar o'qiga tushish burchagi.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamadan *izobarik-izotermik potentsial* (ΔG) ning qiymati ma'lum bo'lsa, entropiyaning o'zgarishini topish mumkin:

$$\Delta S = \Delta H^0 - \Delta G/T, \quad (\text{kal/mol} \cdot \text{grad yoki J/mol} \cdot \text{grad})$$

Bu yo'l bilan qiyin eruvchi moddalarning erigandagi termodinamik funksiyalarining o'zgarishini hisoblash bo'ladi, faqat K ning o'rniga to'yingan eritmalarining elektr o'tkazuvchanligidan aniqlangan eruvchanlik ko'paytmasi qo'yiladi.

Amaliy mashg'ulot

Mavzuga oid misollar

1. 298 K $1/32n$ sirka kislota eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,02870 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Agar H^+ va CH_3COO^- ionlarining harakatchanligi 34,98 va $4,09 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^2$ bo'lsa, dissotsiyanish darajasi va konstantasi topilsin.

Yechish:

1) Dissotsiyanish darajasini $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ tenglamadan topiladi.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_K + \lambda_a = 34,98 + 4,09 = 39,07 \text{ } \Omega\text{m}^{-1}\text{m}^2$$

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V = \chi \cdot 1000 \cdot \frac{1}{C} = 0,0287 \cdot 1000 \cdot \frac{1}{32} = 0,9184$$

λ_{∞} va λ_v qiymatlarini tenglamaga qo'yamiz:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \frac{0,9184}{39,07} = 0,0235$$

2) Dissotsiyanlanish konstantasi Ostvald tenglamasidan topiladi:

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\frac{1}{32} \cdot 0,0235^2}{1-0,0235} = 1,768 \cdot 10^{-5}$$

2. 0,02n KCl eritmasining 293 K dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $2,501 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{m}^{-1} \text{ } \text{sm}^{-1}$. Eritmaning qarshiligi 300 Ω bo'lsa, idish sig'imini hisoblang.

Yechish: $C_{idish \text{ sig'imi}} = \chi \cdot R_x = 2,501 \cdot 10^{-3} \cdot 300 = 0,75 \text{ } \text{sm}^{-1}$

3. 0,001n KNO_3 eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{m}^{-1} \text{ } \text{sm}^{-1}$. K^+ va NO_3^- ionlarining harakatchanliklari mos ravishda 64,6 va 62 $\Omega\text{m}^{-1}\text{sm}^2$. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini va dissotsiatsiya darajasini hisoblang.

Yechish:

$$\lambda_v = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1000}{0,001} = 125 \text{ } \Omega\text{m}^{-1}\text{g} - \text{ekv}^{-1}\text{sm}^2$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_K + \lambda_a = 64,6 + 62 = 126,6$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \frac{125}{126,6} = 0,987 \text{ yoki } 98,7\%$$

4. 291 K da kumush yodidning to'yingan eritmasi uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik $5,144 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega\text{m}^{-1} \text{ } \text{sm}^{-1}$. Suvning shu haroratdagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega\text{m}^{-1} \text{ } \text{sm}^{-1}$. Kumush yodidning konsentratsiyasi va eruvchanlik ko'paytmasini (EK) hisoblang.

Yechish: AgJ ning to'yingan eritmasini cheksiz suyultirilgan deb hisoblash mumkin. χ va λ_{∞} ni hisoblab, konsentratsiyani aniqlaymiz:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\kappa} + \lambda_{\beta} = 54,36 + 66,5 = 120,86 \text{ } Om^{-1}sm^2 / g - ekv$$

$$\chi_{AgJ} = \chi_{eritma} - \chi_{H_2O} = 5,144 \cdot 10^{-8} - 4,0 \cdot 10^{-8} = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{ } Om^{-1}sm^{-1}$$

$$C_{AgJ} = \frac{\chi \cdot 1000}{\lambda_{\infty}} = \frac{1,44 \cdot 10^{-8} \cdot 1000}{120,86} = 9,53 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$EK = [Ag^+][J^-] = 9,53 \cdot 10^{-8} \cdot 9,53 \cdot 10^{-8} = 9,08 \cdot 10^{-15}$$

5. Sirka kislotasining $3,6 \cdot 10^{-5} g\text{-ekv/l}$ konsentratsiyali eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblang. Kislota ning dissotsiatsiya konstantasi $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Yechish:
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{3,6 \cdot 10^{-5}}} = 0,71$$

$$\lambda_{\infty} = 35 + 315 = 350$$

$$\chi_{CH_3COOH} = \frac{\lambda_{\infty} \cdot C}{1000} = \frac{350 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}}{1000} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ } Om^{-1}sm^{-1}$$

6. Qiyin eriydigan tuzlarning (A moddaning) to'yingan eritmasini solishtirma qarshiligi 298 K da (ρ)ga teng. Shu haroratdagi suvning solishtirma qarshiligi $\rho_{H_2O} = 1 \cdot 10^4 (Om \cdot m)$ bo'lsa:

- 1) A moddaning toza suvdagi eruvchanligi aniqlansin;
- 2) A moddaning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlang (eritma o'ta suyultirilgan va $\gamma_{\pm} = 1$ ga teng deb qaralsin);
- 3) A moddaning 0,01 mol B modda saqlagan eritmadagi eruvchanligi aniqlansin;
- 4) A moddaning 0,01 mol C modda saqlagan eritmadagi eruvchanligi aniqlansin. Bunda A, B, C moddalar to'liq dissosiyalangan deb qaralsin.

$\rho_{H_2O} = 1 \cdot 10^4 (Om \cdot m)$	Moddalar		
	A	B	C
0,333	AgCl	HCl	Na ₂ SO ₄

Yechish: $\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0,333 \cdot 10^{-4}} = 3,003 \cdot 10^{-4}$.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_- = 38,6 + 53,5 = 92,1.$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \frac{3,003 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{C} = 92,1$$

$$C = \frac{3,003 \cdot 10^{-4}}{92,1} = 0,00325$$

$$S_{\text{cruv.}} = 1000 - 0,00325$$

$$100 - x$$

$$x = 0,000325.$$

$$\Pi_{\text{cruc.}} = 0,000325 \cdot 0,000325 = 1,05 \cdot 10^{-7}.$$

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1 \cdot 1^2) = 0,01$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,508 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I} = -0,508 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,02} = -0,0718 = \bar{1},9282$$

$$\gamma_{\pm} = 8,472 \cdot 10^{-1} = 0,8472.$$

$$\Pi_p = 1,73 \cdot 10^{-10}; \quad [AgCl] = \sqrt{\frac{1,73 \cdot 10^{-10}}{0,8472 \cdot 0,8472}} = 1,55 \cdot 10^{-5}.$$

C modda uchun:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1 \cdot 2^2) = 0,03$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,508 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I} = -0,508 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,03} = -0,176 = \bar{1},824$$

$$\gamma_{\pm} = 6,668 \cdot 10^{-1} = 0,6668.$$

$$\Pi_p = 1,73 \cdot 10^{-10}; \quad [Na_2SO_4] = \sqrt{\frac{1,73 \cdot 10^{-10}}{0,6668 \cdot 0,6668}} = 1,97 \cdot 10^{-5}.$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 0,01n KCl eritmasini 291 K da qarshiligi 408 Om ga teng, uning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,1225 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Shu haroratda 0,01n KNO_3 eritmasining qarshiligi 423 Om. Agar K^+ va NO_3^- ionlarining harakatchanligi mos ravishda 6,45 va $6,16 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^2$ bo'lsa, KNO_3 eritmasining solishtirma va ekvivalent elektr

o'tkazuvchanligi hamda elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti topilsin.

2. NH_4OH eritmasining qanday konsentratsiyasida dissotsiyanish darajasi 2% bo'ladi? Bunda gidroksil ionlarining konsentratsiyasi qanday? NH_4OH ning elektrolitik dissotsiyanish konstantasi $1,79 \cdot 10^{-5}$.

3. 291 K da 5% li $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $4,38 \cdot 10^{-2} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, zichligi $1,038 \text{ g/sm}^3$ ga teng. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi hamda dissotsiyanish darajasi topilsin.

4. 20°C da solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,25 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bo'lgan 0,02n KCl eritmasi bilan to'ldirilgan elektr o'tkazuvchanlikni o'lchaydigan idish 82,4 Om qarshilikni ko'rsatdi. 0,005n K_2SO_4 eritmasi bilan to'ldirilgan esa 326 Om ga teng. Idish doimiysi va K_2SO_4 eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

5. KClO_4 eritmasining 291 K dagi cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $122,8 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2 \text{ g-ekv}^{-1}$. ClO_4^- ionining tashish soni 0,481. K^+ va ClO_4^- ionlarining harakatchanliklarini aniqlang.

6. Monoxlorsirka kislotaning $V = 32 \text{ ml}$ suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $77,2 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2 \text{ g-ekv}^{-1}$, dissotsiatsiya konstantasi $K = 1,55 \cdot 10^{-3}$. Eritmaning 298 K da solishtirma va cheksiz suyultirishdagi elektr o'tkazuvchanliklarini hisoblang.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Qiyin eriydigan tuzlarning (A moddaning) to'yingan eritmasini solishtirma qarshiligi 298 K da (ρ)ga teng. Shu haroratdagi suvning solishtirma qarshiligi $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^4 (\text{Om} \cdot \text{m})$ bo'lsa:

- 1) A moddaning toza suvdagi eruvchanligini aniqlang;
- 2) A moddaning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlang (eritma o'ta suyultirilgan va $\gamma_{\pm} = 1$ ga teng deb qaralsin);
- 3) A moddaning 0,01 mol B modda saqlagan eritmadagi

eruvchanligi aniqlansin;

4) A moddaning 0,01 mol C modda saqlagan eritmadagi eruvchanligi aniqlansin. Bunda, A, B, C moddalar to'liq dissotsiyalangan deb qaralsin.

№	$\rho_{H_2O} = 1 \cdot 10^4 (Om \cdot m)$	Moddalar		
		A	B	C
1	0,0141	SrC_2O_4	$H_2C_2O_4$	Na_2SO_4
2	0,333	$AgCl$	HCl	Na_2SO_4
3	0,0550	$AgIO_3$	HIO_3	Na_2SO_4
4	0,330	$BaSO_4$	Na_2SO_4	KBr
5	0,0038	$TiBr$	KBr	Na_2SO
6	0,0248	$PbSO_4$	Li_2SO_4	KBr

Mavzuga oid test savollari

Variant - 1.

1. Elektrokimyo – fizikaviy kimyoning bir bo'limi bo'lib

A. Elektrolizni o'rganadi

B. Elektr va kimyoviy energiyalarning bir-biriga o'tish qonuniyatlarini o'rganadi

C. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'rganadi

D. Barcha javob to'g'ri

2. 2-tur o'tkazgichlar orqali tok o'tganda

A. Kompleks birikmalar harakat qiladi

B. Ionlar harakat qiladi

C. Modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi

D. Elektronlar tartibli harakat qiladi

3. χ -konsentratsiya ortishi bilan avval ortib, maksimumga yetgach, so'ngra kamayadi. Bunga sabab.....

1. Elektrolit miqdori ortishi bilan hajm birligidagi ionlar soni ortib boradi

2. Har bir ion o'z atrofiga qarama-qarshi zaryadli ionlarni tortib, ion bulutlarini hosil qiladi

3. Ionlar harakatchanligi pasayib ketadi

4. Hamma javob to'g'ri

A. 1,2.

B. 3,4.

C. 4.

D. 2,4.

4. χ - uzunligi 1sm, ko'ndalang kesimi yuzasi 1sm² bo'lgan modda ustunining elektr o'tkazuvchanligi. Bu yerda qaysi tur o'tkazgichlar haqida gap boryapti?

A. 1-tur o'tkazgichlar

B. 2-tur o'tkazgichlar

C. To'g'ri javob yo'q

D. A, V.

5. Ma'lum suyultirishdagi eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi:

A. $\lambda_v = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$

B. $\lambda_v = \frac{\lambda}{V \cdot 1000}$

C. $\lambda_v = \lambda \cdot V \cdot 1000$

D.

6. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikda:

A. Hajm bir xil (1sm³) qolib, bu hajmdagi erigan modda miqdori o'zgaradi

B. Erigan modda miqdori bir xil (1gr/ekv) qolib, eritma hajmi o'zgaradi

C. Hajm ham, erigan modda miqdori ham o'zgarmaydi

D. to'g'ri javob yo'q

7. Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlash asosida:

A. Uitson ko'prigi deb nom olgan Kolraush usuli yotadi

B. Termik analiz usuli yotadi

C. Mikroskopik usul

D. EYuKni kompensatsiya usulida o'lchash

8. Kuchsiz elektrolitlarda λ_v/λ_∞ nisbat:

A. Elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deyiladi

B. Elektrolitlarning haqiqiy dissotsiatsiyanish darajasini bildiradi

C. Cheksiz suyulgrishdagi elektr o'tkazuvchanlik deyiladi

D. Suyultirish sonini bildiradi

9. Konduktometrik titrlash usulining mohiyati:

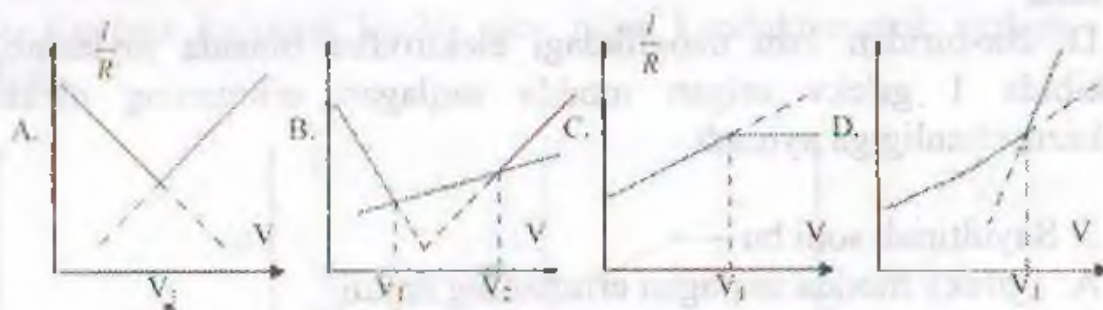
A. Indikator sifatida elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib, titrning ekvivalent nuqtasini topish

B. Indikator qog'ozlardan foydalanib, eritma konsentratsiyasini aniqlash

C. Qarshilikni o'lchash orqali ekvivalent nuqtani topish;

D. To'g'ri javob berilmagan

10. Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasining konduktometrik titrlash grafigi:



Variant - 2.

1. Elektr toki o'tkazish qobiliyatiga ko'ra barcha moddalar:

A. Ion tashuvchilariga bo'linadi

B. Dielektriklarga

C. Elektron tashuvchilariga

D. O'tkazgich, yarim o'tkazgich va izolyatorlarga

2. Harorat oshirilsa metallarning...

A. Elektr o'tkazuvchanligi va qarshiligi ortadi

B. Elektr o'tkazuvchanligi kamayadi, qarshiligi ortadi

C. Elektr o'tkazuvchanligi va qarshiligi kamayadi

D. Elektr o'tkazuvchanligi ortadi, qarshiligi kamayadi

3. Eritma qarshiligini aniqlashda o'zgarmas tokdan foydalanib bo'lmaydi – nima uchun?

1. Qarshilik ortadi

2. Elektroliz prosessi sodir bo'ladi

3. Eritilgan modda miqdori o'zgaradi

4. Moddalar elektrodalarda qutblanadi

A. 1,3,4. B. 2,3,4. C. 3,2,1. D. 1.

4. 2-tur o'tkazgichlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi deb –

A. Bir-biridan 1m^2 masofada joylashgan, 2ta parallel elektrod orasidagi eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

B. Bir-biridan 1sm masofada joylashgan va har birining yuzasi 1sm^2 teng bo'lgan ikkita parallel elektrod orasida joylashgan 1sm^3 eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

C. Uzunligi 1m , $S=1\text{m}^2$ bo'lgan o'tkazgichning qarshiligiga aytiladi

D. Bir-biridan 1sm uzoqlikdagi elektrodlar orasida joylashib, tarkibida 1 gr/ekv erigan modda saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

5. Suyultirish soni bu –

A. 1gr/ekv modda saqlagan eritmaning hajmi

B. 1gr modda saqlagan eritmaning hajmi

C. 1gr modda saqlagan eritma konsentratsiyasi

D. 1gr/ekv modda saqlagan eritma konsentratsiyasi

6. Ionlarning harakatchanligi deb:

A. Ionlarning eritma ichida 1sekundda bosib o'tgan yo'liga aytiladi

B. Ion harakati absolyut tezligining Faradey soni ($R=96500$) ko'paytmasiga aytiladi

C. Ionlarni katoddan anodga, anoddan katodga tomon bosib o'tgan yo'liga aytiladi

D. Tashib o'tgan elektr tokining umumiy miqdoriga aytiladi

7. Elektr o'tkazuvchanlikka konsentratsiyaning ta'sirini yo'qotish uchun tushunchasi kiritilgan.

A. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

B. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

C. Qarshilik

D. Ion tashish soni

8. Ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni to'g'ri ta'riflangan qatorni ko'rsating

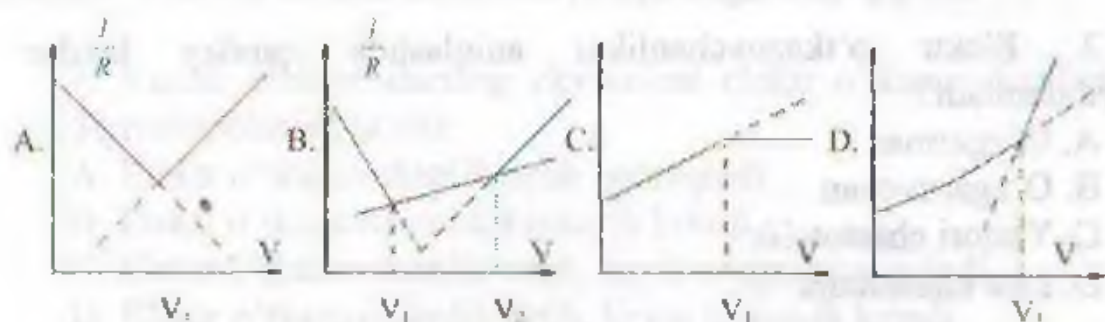
A. Kuchli elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligi kation va anionlar harakatchanligining yig'indisiga teng

B. Cheksiz suyultirilgan eritmada ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kation va anion harakatchanligining yig'indisiga teng

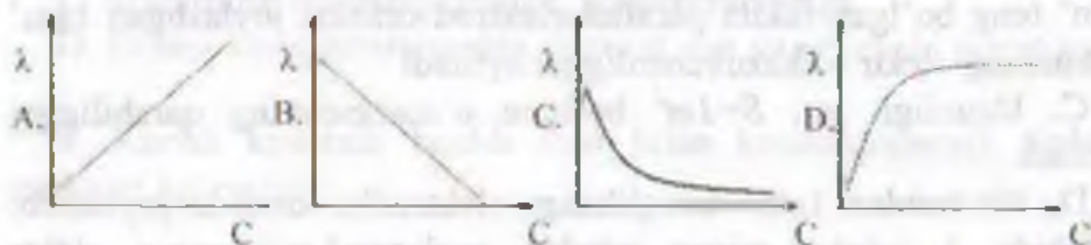
C. Kuchsiz elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligi kation va anionlar harakatchanligining yig'indisiga teng

D. Ani ionning elektr o'tkazuvchanligi elektrolit tarkibidagi shu ion qaysi ion bilan birikkaniga bog'liq emas

9. Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan konduktometrik titrlash grafigi:



10. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigini ko'rsating:



Variant - 3.

1. 1-tur o'tkazgichlarga kiradi:
 - A. Eritmalar va elektrolit suyuqlanmalari
 - B. Oksidlar
 - C. Metall va metalloidlar
 - D. Organik birikmalar

2. 2 -tur o'tkazgichlarning harorat ortishi bilan...
 - A. Elektr o'tkazuvchanligi va qarshiligi ortadi
 - B. Elektr o'tkazuvchanligi kamayadi, qarshiligi ortadi
 - C. Elektr o'tkazuvchanligi va qarshiligi kamayadi
 - D. Elektr o'tkazuvchanligi ortadi, qarshiligi kamayadi

3. Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlashda qanday tokdan foydalaniladi?
 - A. O'zgarmas
 - B. O'zgaruvchan
 - C. Yuqori chastotalik
 - D. Past chastotalik

4. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deb –
 - A. Bir-biridan 1m masofada joylashgan ikkita parallel elektrod orasida joylashgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi
 - B. Bir-biridan 1sm masofada joylashgan va har birining yuzasi 1sm² teng bo'lgan ikkita parallel elektrod orasida joylashgan 1sm³ eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi
 - C. Uzunligi 1m, $S=1m^2$ bo'lgan o'tkazgichning qarshiligiga aytiladi
 - D. Bir-biridan 1sm uzoqlikdagi elektrodlar orasida joylashib, tarkibida 1 gr/ekv erigan modda saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi

5. Kuchli elektrolit eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirish ortishi bilan
 - A. Avval tez ortadi, keyin ortishdan to'xtaydi
 - B. Avval ortadi, so'ng kamayib ketadi

- C. Kamayib ketadi
- D. Ortib boraveradi

6. Kuchsiz elektrolitlarning suyultirilgan eritmaları uchun Kolraush qonuni

A. Cheksiz suyultirilgan eritmalarda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (λ_e) anion va kation harakatchanligining ayirmasiga teng;

B. Cheksiz suyultirilgan eritmaların elektr o'tkazuvchanligi ionlarni qaysi ion bilan bog'langanligiga bog'liq

C. Cheksiz suyultirilgan eritmaların λ_e kation va anion harakatchanliklari yig'indisiga teng

D. Cheksiz suyultirilgandagi elektr o'tkazuvchanlik qiymati anion va kation harakatchanliklari tenglashgandagi qiymat

7. Kuchli elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligiga (λ_v) suyultirishning ta'siri:

A. Elektr o'tkazuvchanlik ortib boraveradi

B. Elektr o'tkazuvchanlik kamayib ketadi

C. Elektr o'tkazuvchanlik ortib, keyin o'zgarmay qoladi

D. Elektr o'tkazuvchanlik ortib, keyin kamayib ketadi

8. Ionlar harakatchanligi bog'liq.

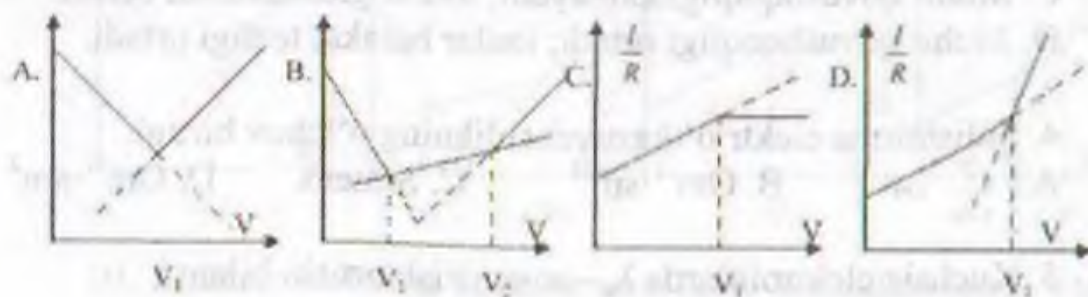
A. Modda tabiatiga, pH muhitiga, bosimga

B. Ion turiga, erituvchanning tabiatiga, haroratga

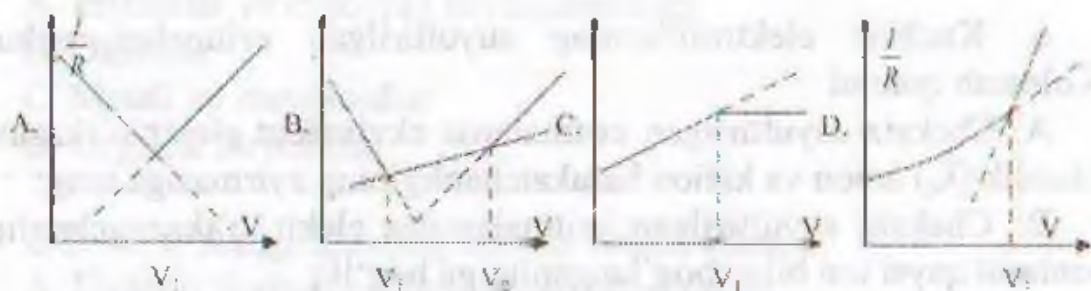
C. Muhitning qovushqoqligiga, konsentratsiyaga

D. Eritma konsentratsiyasiga, harorat, ion va erituvchi tabiatiga

9. Kuchli kislotani kuchli asos bilan konduktometrik titrlash grafigini ko'rsating:



10. Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan konduktometrik titrlash grafigi:



Variant – 4

1. 2-tur o'tkazgichlarga kiradi:

- A. Eritmalar
- B. Metallar
- C. Metall va metalloidlar
- D. Organik birikmalar

2. Elektr o'tkuzuvchanlik moddalarning –

- A. Elektr toki o'tkazish xususiyati
- B. Elektr kuchlanish ta'sirida parchalanish
- C. Disotsatsiyanlash miqdori
- D. Elektr o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi

3. Harorat ortganda solishtirma elektr o'tkuzuvchanlik ortishiga sabab:

- A. Muhit qovushqoqligi kamayadi; ionlar harakat tezligi ortadi; ionlar gidratlanishi kamayadi.
- B. Muhit qovushqoqligi ortadi; ionlar harakat tezligi kamayadi; ionlar gidratlanishi ortadi.
- C. Muhit qovushqoqligi kamayadi; ionlar gidratlanishi ortadi.
- D. Muhit qovushqoqligi ortadi; ionlar harakat tezligi ortadi.

4. Solishtirma elektr o'tkuzuvchanlikning o'lchov birligi:

- A. $\frac{2}{Om} \cdot sm^2$
- B. $Om^{-1} \cdot sm^{-1}$
- C. Simens
- D. $Om^{-1} \cdot sm^2$

5. Kuchsiz elektrolitlarda λ_c - suyultirish ortishi bilan:

- A. Avval ortib, so'ng kamayadi

B. Ortib boraveradi va critmaning disotsatsiyalanish darajasiga to'g'ri proporsional bo'ladi

C. Kamayib boradi

D. Avval tez ortadi, keyin ortishdan to'xtaydi

6. Ionlarning harakatchanligi deb:

A. Ionlarning eritma ichida 1sekundda bosib o'tgan yo'liga aytiladi

B. Ion harakati absolyut tezligining Faradey soni ($R=96500$) ko'paytmasiga aytiladi

C. Ionlarni katoddan anodga, anoddan katodga tomon bosib o'tgan yo'liga aytiladi

D. Tashib o'tilgan elektr tokining umumiy miqdoriga aytiladi

7. Kuchsiz elektrolitlarda suyultirish bilan ortishiga (λ_c) sabab:

A. Disotsatsiya darajasining ortishi

B. Ionlar harakat tezligining ortishi

C. Muhit qovushqoqligining kamayishi

D. Haroratning ortishi

8. Ionlarning harakat tezligi bog'liq

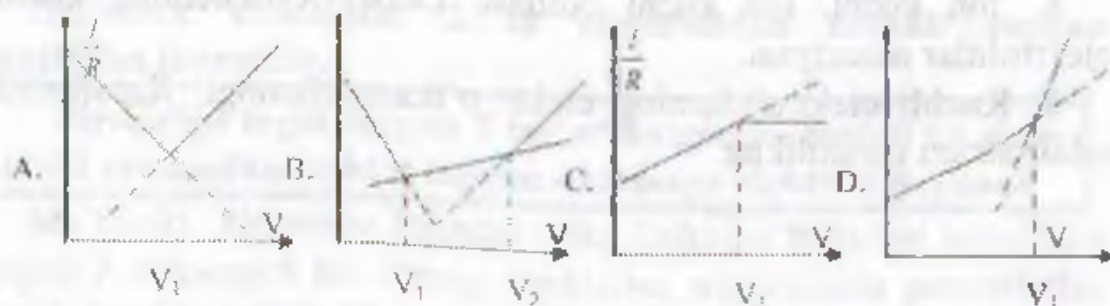
A. Modda tabiatiga, pH muhitiga, bosimga

B. Ion turiga, erituvchinning tabiatiga, haroratga

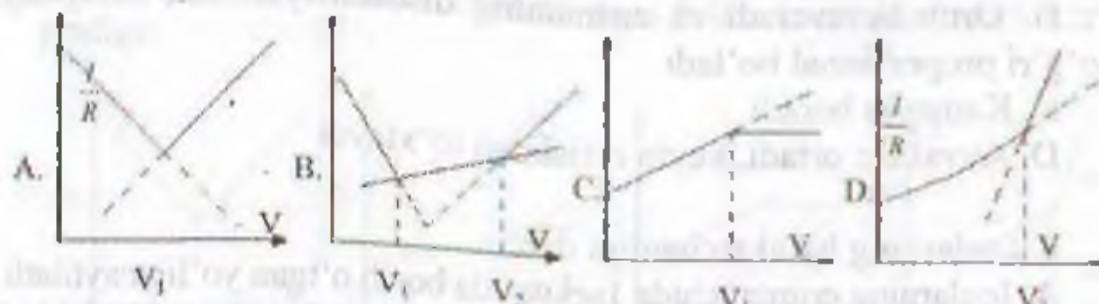
C. Muhitning qovushqoqligiga, konsentratsiyaga

D. Eritma konsentratsiyasiga, harorat, ion va erituvchi tabiatiga

9. Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasining konduktometrik titrlash grafigi:



10. Kuchsiz kislotalani kuchsiz asos bilan konduktometrik titrlash grafigi:



O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlar. Elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday o'lchov birliklarda o'lchanadi?
2. Birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlarning elektr o'tkazuvchanligini aniqlash uslubida qanday farq mavjud? Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi qanday omillarga bog'liq? Ikkinchi tur o'tkazgichlarning qarshiligi qanday aniqlanadi?
3. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday omillarga bog'liq? Cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday omillarga bog'liq?
4. Elektrolit eritmalarining disotsiatsiyanish sabablari. Elektrolitik disotsiatsiyanish nazariyalari (Arrenius, Kablukov va boshqalar).
5. Disotsiatsiyanish darajasi. Uning konsentratsiya bilan o'zgarishi. Dissotsiatsiyanish konstantasi. Disotsiatsiyanish konstantasining disotsiatsiyanish darajasi bilan bog'liqligi.
6. Ionlar harakatchanligi. Uning fizik ma'nosi. Kolraush qonuni.
7. Ostvaldning suyultirish qonuni. Bu qonun nimani ifodalaydi.
8. Ion kuchi. Ion kuchi qoidasi. Debay-Xyukkelning kuchi elektrolitlar nazariyasi.
9. Kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi. Katoforetik relaksatsion qarshiliklar.

VIII. ELEKTROD POTENSIALLARI. GALVANIK ELEMENTNING ELEKTR YURITUVCHI KUCHI (EY_{uK})

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

ELEKTROD POTENSIALLARI

Elektr toki kashf qilinmasdan ilgari, elektr razryadlarining ta'siri havoning tarkibida kuzatilgan. Shuning uchun 1756-yildayoq M.V. Lomonosov **“kimyosiz elektr toki hosil bo'lishining haqiqiy sababini topish yo'li yopiq”** – deb kimyoviy va elektr energiyasi orasidagi o'zaro bog'liqlikni ko'ra bilgan.

1800-yillarda **Volta** elektr tokining birinchi kimyoviy manbaini kashf qildi. Bu tok manbai **Volta ustuni** deb atadi. Volta ustuni – orasiga elektrolit eritmasi bilan ho'llangan latta qo'yilgan har xil metall plastinkalaridan iborat edi. **Voltaning izlanishlari har xil tabiatli metallar orasida yuzaga keladigan kontaktli potentsiallar farqini kashf etilishiga olib keldi.** Yuzaga kelayotgan potentsiallar farqini aniqlaydigan asbob sifatida – yangi so'yilgan baqaning muskulidan foydalandi.

Keyinchalik **italyan** fiziologi **Galvani** va fizigi Voltalarning elektrokimyo sohasida olib borgan kuzatish va chuqur izlanishlari *galvanik elementlarning* kashf etilishiga sabab bo'ldi.

Kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga aylanish hodisasi – **galvanik elementlarda** yuz beradi. (Aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish hodisasi *elektroliz* vaqtida yuz beradi).

Gal'vanik elementlar **2 ta elektroddan tashkil topgan zanjirdan iboratdir.**

Bir-biriga tegib turgan 2 tur o'tkazgich – metall va elektrolit eritmadan tashkil topgan sistemaga elektrod deyiladi.

Ma'lumki, kimyoviy jihatdan yoki fizikaviy holatlari bilan farq qilgan 2 o'tkazgich bir - biriga tekkizilsa, ular orasida **potentsiallar farqi** vujudga keladi. Chunonchi, turli metallar, metall va metall tuzi eritmasi hamda ikki xil elektrolit eritmalarida bu hol kuzatiladi.



Bu potentsiallarning qiymati – oʻtkazgichlarning shakli, oʻlchami, tegib turgan yuzalarining kattaligiga bogʻliq boʻlmasdan, faqat ularning kimyoviy tabiatiga va fizikaviy holatiga bogʻliq.

Potentsiallar farqini vujudga kelishi bir-biriga tekkizilayotgan materiallar tabiatiga bogʻliqligining asosiy sabablari:

- zaryadlangan zarrachalar almashinuvi va uning natijasida sathlar chegarasining bir tomonida maʼlum zaryadli zarrachalarning ortib ketishi, ikkinchi tomonida esa yetishmasligidir. Zaryadlangan zarrachalarning almashinuvi qoʻsh elektr qavatning hosil boʻlishiga sabab boʻladi;

- baʼzan fazalar chegarasi orqali zaryadlangan zarrachalarning oʻtishi mumkin emas (*m*: elektrolit eritmasi - havo, SFM eritmasi - havo). Bunday vaqtda potentsiallar sakrashi sathlar chegarasidagi erigan moddaning adsorbsiyasi tufayli sodir boʻladi.

Tokning kimyoviy manbai va kontaktli potentsiallar farqini kashf etilishi elektrokimyoviy hodisalarning rivojlanishida muhim rol oʻynadi.

1889-yilda Nernst elektrod potentsiallari osmotik bosim nazariyasini kashf etdi. Bu nazariyaga muvofiq:

- agar biror metall plastinkasi suvga tushirilsa, D.I.Mendeleevning gidratlar nazariyasiga muvofiq sathda joylashgan metall kationlari suvning polyar molekullari bilan gidratlanadi. Ajralgan gidratatsiya energiyasi (*Q*) metall kristall panjaralaridan ion bogʻini uzishga sarflanadi.

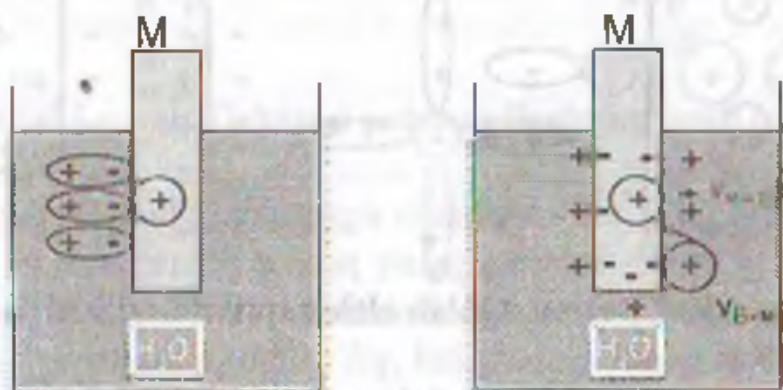
Metallarning kristall panjarasi qanchalik mustahkam boʻlsa, uning eritmaga oʻtishi shuncha qiyin boʻladi. Gidratlanish energiyasi

qancha katta bo'lsa, suv molekulari metall kationlarini shuncha yaxshi gidratlaydi va ionlarning eritmaga o'tishi shuncha oson bo'ladi.

Natijada sathda joylashgan metall kationlari kristall panjaralardan uzilib, suv fazasiga o'ta boshlaydi, plastinkada **elektronlar saqlanib qoladi**. (Metalning bu xususiyati – uning eruvchanlik uprugosti yoki eruvchanlik qobiliyati deyiladi va ρ bilan belgilanadi).



Oqibatda, metall plastinkasi **manfiy**, unga yaqin turgan suv qatlami esa **musbat** zaryadlanadi, ya'ni eritmaga o'tgan ionlar butun hajmga baravar taqsimlanmay metallga tortiladi va metall sirti yaqinida joylashib, **metall-suv sathlar chegarasida qo'sh elektr qavati** hosil bo'ladi va potentsiallar farqi yuzaga keladi.



VIII.1-rasm. a). metall plastinkaning gidratlanishi;

b) metall-suv sathlar chegarasida qo'sh elektr qavati hosil bo'lishi

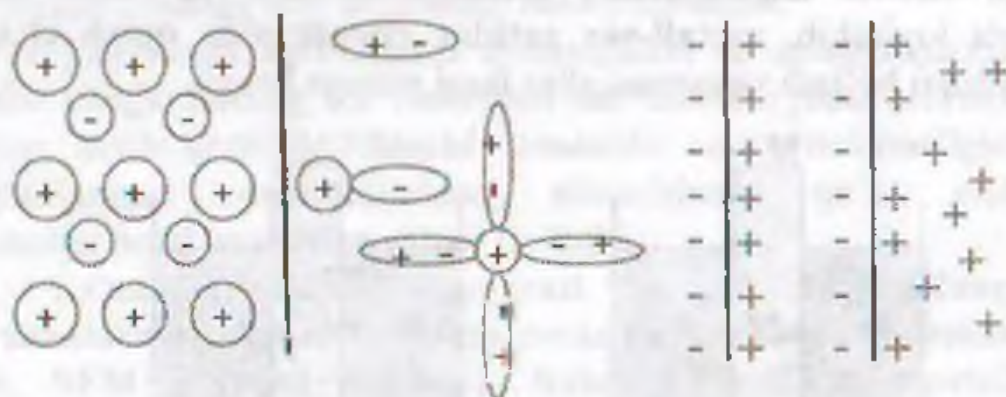
Bu potentsiallar farqi – **elektrod potentsiali** deyiladi, ϕ – bilan belgilanadi. Potentsiallar farqi metallning bundan keyingi erishishga to'sqinlik qiladi va **sistemada muvozanat yuzaga keladi**. Muvozanat vaqtida metalldan eritmaga o'tayotgan ionlar soni bilan eritmadan plastinka yuzasiga cho'kayotgan ionlar soni tenglashadi.

Demak, potentsiallar farqi metall–eritma sistemasining muvozanat holatini xarakterlaydi, shuning uchun sistemaning termodinamik xossasi hisoblanadi. Muvozanat potentsial qiymati – metall va erituvchi tabiatiga, haroratga bog'liq.

QO'SH ELEKTR QAVAT HAQIDAGI NAZARIYALAR

Dastlab qo'sh elektr qavat yassi tuzilishga ega deb faraz qilindi. 1879 yilda **Gelmgolts** taklif qilgan nazariyaga muvofiq qo'sh elektr qavat yassi kondensatorga o'xshash bo'lib, qatlamlari orasidagi masofa bitta molekula diametriga teng (VIII.2 - rasm) hamda ular orasida faqatgina elektrostatik tortishish kuchlari ta'sir qiladi. Lekin, u eritma konsentratsiyasi va haroratning o'zgarishi bilan qo'sh elektr qavat xossalari o'zgarishini hisobga olmadi.

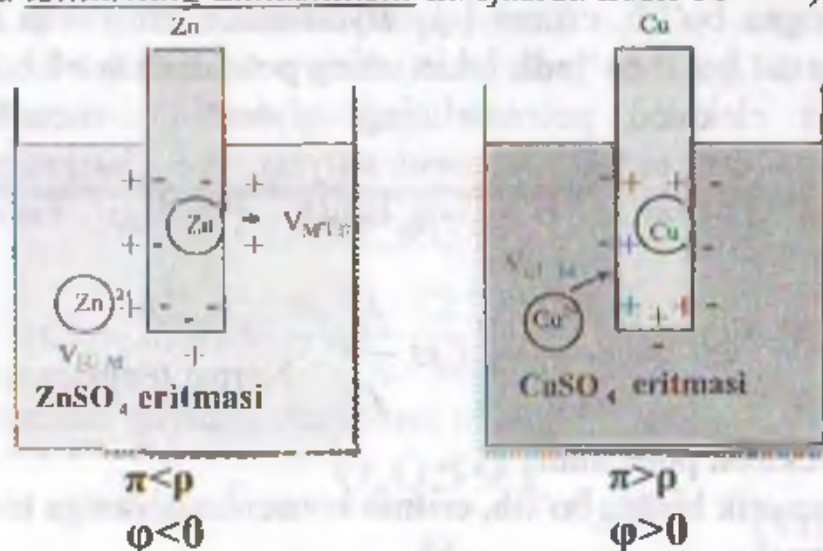
Zamonaviy nazariyaga muvofiq (**A.N. Frumkin**), eritmadagi ionlar qatlami elektrostatik tortishish va issiqlik harakatlari tufayli diffuziyalangan ko'rinishga ega:



VIII.2-rasm. Qo'sh elektr qavat tuzilishi

Issiqlik harakati ta'sirida qo'sh qavatdagi ionlarning bir qismi eritma ichiga o'tish uchun harakat qiladi va qo'sh qavatning diffuzion sohasiga o'tadi. Metall yuzasi bilan diffuzion qo'sh qavat orasidagi soha *Gelmgolts qavati* yoki qo'sh qavatning zich qismi (VIII.2-rasm) deyiladi. Bu qatlamning qalinligi taxminan ion radiusiga teng. Bu qatlamda potensial metall yuzasidan uzoqlashgan sari to'g'ri chiziq qonuniga muvofiq ravishda kamayadi. Diffuzion qavatda esa eksponensial qonun bo'yicha kamayadi. Bu qatlamning qalinligi ma'lum haroratda ionlarning zaryadi va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, suyultirilgan eritmalarda bir necha angstromga, konsentrlangan eritmalarda bir necha o'n angstromga ($\text{\AA}$) yetadi. Metall eritma chegarasidagi potensiallar ayirmasi mana shu ikki qavatning potensiallari yig'indisiga teng bo'ladi.

Agar metall suvga emas, o'zining tuzi eritmasiga tushirilgan bo'lsa, elektrod potensialining vujudga kelishi kationlarni metaldan uning tuzi eritmasiga va aksincha eritmada metalg qayta o'tishi bilan tushuntiriladi (*elektrod potensial* «elektrod – eritma» chegarasida *ionlarning almashinshi* natijasida hosil bo'ladi).



VIII.3-rasm. Elektrod potensiallarining hosil bo'lishi

Bunda plastinkadan eritmaga o'tadigan Zn^{2+} kationlarining soni kamayadi va muvozanat tezroq yuzaga keladi. Bunday hollarda φ – potensial qiymati metall va erituvchi tabiatidan tashqari *eritmada ionlar konsentratsiyasiga bog'liq*. Eritmadagi ionlar konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, metaldan ionlarning eritmaga o'tishi shuncha qiyinlashadi. Shu sababli metall potensialining (-) qiymati kamayib boradi.

Potensial qiymati metallning tabiatiga qarab har xil bo'ladi, chunonchi,

1) Mg, Al, Zn, Fe va **hokazolar kimyoviy aktiv metallar** bo'lib – sath eruvchanligi yuqoriligi bilan harakterlanadi. Bu metallar tuzlarida ozmi-ko'pmi haribir eriydi va elektrod potensiallari doimo (-) bo'ladi $\varphi < 0$.

2) Nodir metallar yoki **aktivligi past metallarning** – Cu, Hg, As, Au, Pt – eruvchanligi juda past. Ularning kristall panjaralari juda mustahkam bo'lganligi uchun, o'zini tuzini saqlagan kontsentrlangan eritmaga tushirilsa, metall ionlari

eritmadan plastinka yuzasiga cho'ka boshlaydi. Rasmdagi holat uchun Nernstning elementlarning osmotik bosim nazariyasiga ko'ra, eritmadagi ionlarning elektrodga (metallga) o'tishi – eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib – uni osmotik bosim kuchi deyiladi va π bilan belgilanadi. Bunda metall (+) zaryadlangan bo'lib, eritma (-) zaryadlanadi. Bu holda ham qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi, lekin uning potentsiali $\varphi > 0$ bo'ladi.

Nernst elektrod potentsialining qiymati – metall tabiatiga, ionlarning eritmadagi konsentratsiyasi va haroratga bog'liq ekanligini ko'rsatdi. Bu bog'lanish quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\pi}{\rho} \quad \text{Nernst tenglamasi (VIII.1)}$$

φ – elektrod potentsiali

π – osmotik bosim bo'lib, eritma konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional

$\pi = K \cdot C$

ρ – metalning eruvchanlik qobiliyati

R – universal gaz doimiyligi

T – absolyut harorat

n – elektronlar soni.

F – Faradey soni (96500 kulon)

$\pi = K \cdot C$ qiymatini (VIII.1) tenglamaga qo'ysak

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{K \cdot C}{\rho} \quad \text{(VIII.2) bo'ladi,}$$

bundan

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln C - \frac{RT}{nF} \ln \rho \quad \text{(VIII.3) kelib}$$

chiqadi.

O'zgarmas haroratda – R bilan K doimiy, ρ – har bir metall uchun o'zgarmas bo'lganligi uchun:

$$\frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \rho = \varphi^0 \quad (\text{VIII.4}) \quad \text{bo'ladi va}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (\text{VIII.5})$$

bu yerda φ^0 – normal elektrod potensial bo'lib(yoki normal potensial), u eritmadagi metall ionlarining aktivligi 1 g-ion/l bo'lgandagi potensialni ifodalaydi.

$$\ln \rightarrow 2,303 \lg$$

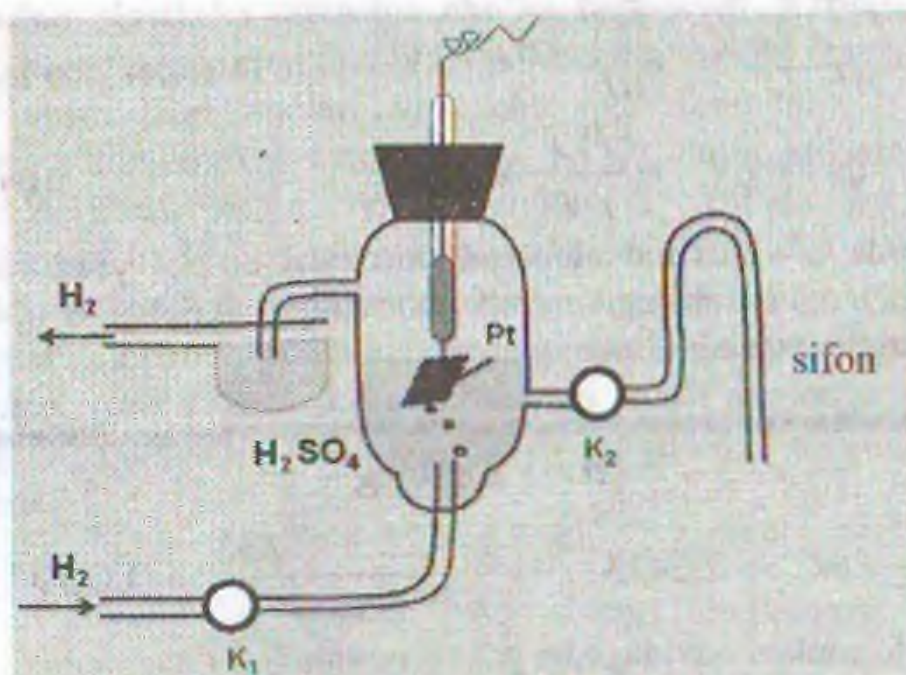
$$\frac{RT}{nF} \ln C = 2,303 \cdot \frac{8,31 \cdot (25 + 273)}{n \cdot 96500} = 0,0591$$

Unda formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0591}{n} \lg C \quad (\text{VIII.6})$$

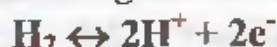
Metallarning normal potenciallari nisbiy kattalik bo'lib, absolyut qiymatlari ma'lum emas. Barcha normal elektrodlar potentsiali normal vodorod elektrodiga (VIII.5–rasm) nisbatan o'lchanadi, chunki uning potensial qiymati shartli ravishda nolga teng deb qabul qilingan.

Normal vodorod elektrodini tayyorlashda platina plastinkasi elektroliz usulida g'ovak platina qatlami bilan qoplanadi. Bundan asosiy maqsad – platina sathini oshirib vodorod gazining yaxshi adsorbsiyalanishini ta'minlashdir.



VIII.4 – rasm. Vodorod elektrodi

Gaz holidagi vodorod shimdirilgan platina plastinkasi – vodorod plastinkasi vazifasini bajaradi. Uning tuzi eritmasi sifatida odatda sulfat kislotaning 1mol/l eritmasi ishlatiladi. Platina sathiga yutilgan vodorod molekulasini qisman ionlarga dissotsiatsiyalanadi:



va potentsiallar farqi $\text{H}_2 | 2\text{H}^+$ chegarasida hosil bo'ladi.

Elektroddagi vodorod gazining bosimi 1 atm. va vodorod ionining konsentratsiyasi 1₂-ion/l bo'lgan vodorod elektrodi bo'lib, uning normal vodorod elektrod potentsiali deyiladi.

Agar $\pi > 1$ bo'lsa, platina vodorod gazini ko'p yutadi va ko'proq ionlarini eritmaga yuboradi. Natijada elektrodning manfiy zaryadi ham ko'p bo'ladi. Elektrodning potentsial qiymati Nernst tenglamasi yordamida hisoblanadi: ($T=298\text{ K}$)

$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [\text{H}^+] / \sqrt{P_{\text{H}_2}} \quad (\text{VIII.7})$$

$\varphi_{\text{H}_2}^0 = 0$ deb qabul qilingan, bundan

$$\varphi_{H_2} = 0,0591 \lg[H^+] / \sqrt{P_{H_2}}$$

Quyidagi jadvalda ayrim elektrodning normal elektrod potensial qiymatlari keltirilgan (298 K):

7 – jadval

Suvli muhitdagi normal elektrod potentsiallari

Elektrod	Elektrod jarayoni	φ^0 , V
Li^+, Li^0	$Li^+ + e \leftrightarrow Li^0$	- 3,24
Zn^{2+}, Zn^0	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn^0$	- 0,762
Fe^{2+}, Fe^0	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe^0$	- 0,441
Cd^{2+}, Cd^0	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd^0$	- 0,403
Sn^{2+}, Sn^0	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn^0$	- 0,140
$2H^+, H_2$	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,000
Hg^{2+}, Hg^0	$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg^0$	0,789
$Fe^{3+}, Fe^{2+} / (Pt)$	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,771
Ag^+, Ag^0	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag^0$	0,799
$Cl_2, Cl^- (Pt)$	$Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	1,36

Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, elektrodning normal potensial qiymati ortib borishiga qarab joylashtirilsa, **metallarning kuchlanish qatori** hosil bo‘ladi. Metallarning kuchlanish qatoridan galvanik elementlar tuzishda, metallar bilan kislotaga va tuzlar orasidagi ta‘sirni o‘rganishda foydalaniladi.

ELEKTROD TURLARI

Elektrodlar bir necha turga bo‘linadi:

1. I - tur elektrodlar
2. II - tur elektrodlar
3. Oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodleri.

I - tur elektrodlar:

Bular o‘z eritmasiga tushirilgan metall va metalloidlardan iborat elektrodlar. $Me|Me^{z+}$

Masalan: $Cu|CuSO_4$; $Zn|ZnSO_4$; $Ag|AgNO_3$

Bunday elektrodning potentsiali faqat kation konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘ladi va kationga nisbatan qaytar bo‘ladi. Ularning potentsiali Nernst formulasi bo‘yicha:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [Me^{n+}] \quad (\text{VIII.8})$$

Misollar:

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+] \quad \varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cu^{2+}] \quad (\text{VIII.9})$$

Agar kumush elektrodi uchun $\varphi_{Ag}^0 = 0,80$ bo'lsa va uni 0,01n eritmasiga tushirilsa, unda potensial qiymati

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + 0,0591 \lg [Ag^+] = 0,80 + 0,0591 \lg 0,01 = 0,80 - 0,118 = 0,682 \text{ V}$$

2n eritmasiga tushirilsa

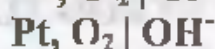
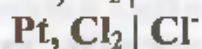
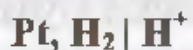
$$\varphi_{Ag} = 0,80 + 0,0591 \lg 2 = 0,80 + 0,002 = 0,802 \text{ V bu}$$

misollar yordamida potensial qiymatiga konsentratsiyaning ta'sirini tushuntirish mumkin.

Metalloid elektrodiga selen elektrodini misol qilish mumkin:
 $\text{Se}|\text{Se}^{-2}$

$$\varphi_{Se} = \varphi_{Se}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Se}^{2-}] \quad (\text{VIII.10})$$

Birinci tur elektrodlariga gaz elektrodleri ham kiradi. Bunday elektrodler inert metallarni biror bir gaz bilan to'yintirish va tegishli eritмага tushirish natijasida hosil bo'ladi.



Gaz elektrodlariga asosiy talab – elektrod inert bo'lishi va gazni yaxshi yutishi lozim. Bo'lmasa potensial turg'un bo'lmaydi.

II - tur elektrodlar:

Bu elektrodlar – metall, shu metalning qiyin eriydigan tuzi va bir xil anionli yaxshi eriydigan tuzi eritmasidan iborat bo'ladi, umumiy holda



Masalan, $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$ – xlor kumush elektrodi

$\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ – kalomel elektrodi

II-tur elektrodlerning potensial qiymati yaxshi eriydigan tuz anioni konsentratsiyasiga bog'liq va anionga nisbatan qaytar bo'ladi.

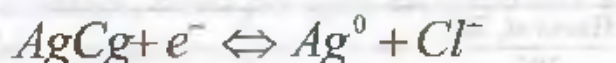
Ular oson tayyorlanadi va laboratoriyalarda **solishtirish elektrodi** sifatida ishlatiladi, chunki ularning elektrod potentsiallari doimiy qiymatga ega.

Xlor kumush elektrodi quyidagicha tayyorlanadi:

-kumush sim AgCl bilan qoplanadi va KCl ning to'yingan eritmasi solingan idishga tushiriladi. Idish tubidagi mikroteshik orqali KCl tekshirilayotgan eritma bilan kontaktda bo'ladi. Potensial farqi Ag/Ag^+ chegarasida hosil bo'ladi.

Elektrodda ketadigan asosiy jarayon

$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^0$ bo'lib, unga **kumush xloridning erishi va cho'kishi** sabab bo'ladi:



AgCl bilan bir xil anionga ega bo'lgan KCl eritmasi **kumush xloridning** eruvchanligini kamaytiradi. Demak, berilgan haroratda va KCl ning ushbu konsentratsiyasida **kumush ionlarining konsentratsiyasi** doimiy. Bu xlor-kumush elektrodining potentsiali doimiyligiga sabab bo'ladi.

Bu elektrodning potentsiali **xlor ioni konsentratsiyasiga bog'liq** bo'ladi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

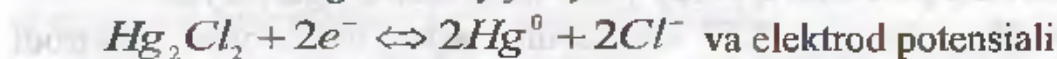
$$\varphi_{\text{x.k.}} = \varphi_{\text{x.k.}}^0 \cdot \frac{RT}{nF} \ln[\text{Cl}^-] \quad \varphi_{\text{x.k.}}^0 = 0,222 \text{ V} \quad (\text{VIII.11})$$

Kalomel elektrodining bir necha turlari mavjud:

- 1) normal kalomel elektrodi - $[\text{KCl}] = 1 \text{ n}$
- 2) to'yingan kalomel elektrodi

Yasalishi: - idish tagiga simob, uning ustiga Hg_2Cl_2 pastasi va KCl ning to'yingan eritmasi solinadi. Idish tubiga platina plastinkasi kavsharlangan, u mis simdan yasalgan o'tkazgichga ulanadi. Mis o'tkazgich shisha naychaga mahkamlangan. Platina plastinkasi elektron tashuvchi vazifasini bajaradi.

Elektrodda ketadigan asosiy jarayon:



$$\varphi_{\text{kal}} = \varphi_{\text{kal}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Cl}^-] \quad \varphi_{\text{kal}}^0 = 0,2438 \text{ V yordamida hisoblanadi.}$$

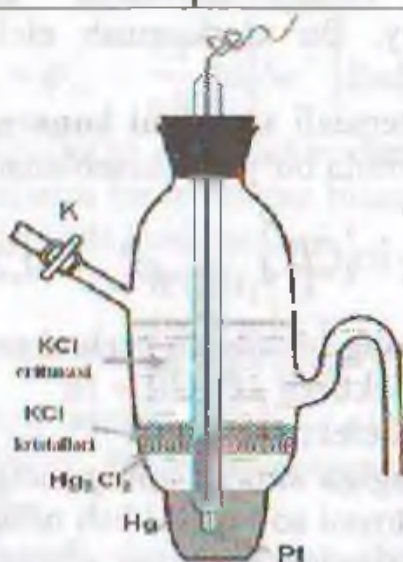
8 – jadval

KCl konsentratsiyasi	$\phi_{\text{kal}}, 291 \text{ K}$
0,1n,	0,336
1n	0,2486(normal kalomel elektrodi)
to'yingan eritma	0,2503(to'yingan kalomel elektrodi)

Kalomel elektrodining potentsiali turg'un. Harorat o'zgarishi bilan kam o'zgaradi:

9 – jadval

Harorat, K	$\phi_{\text{kal}}, \text{V}$
286	0,2538
291	0,2503
293	0,2486
297	0,2463



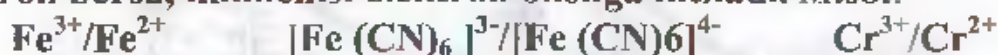
VIII.5 – rasm. Kalomel elektrodi

Ularning potentsial qiymati yillar tursa ham o'zgarmaydi.

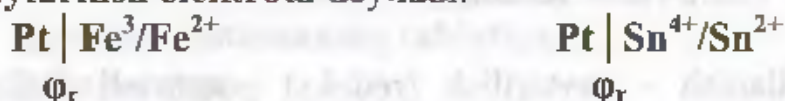
Odatda to'yingan KCl eritmasini saqllovchi kalomel elektrodi ko'proq qo'llaniladi. Agar aniq o'lchashlar lozim bo'lsa, 1n KCl eritmasi ishlatiladi.

OKSIDLANISH-QAYTARILISH (REDOKS) ELEKTRODLARI

Muvozanatda turgan oksidlangan va qaytarilgan shakllarni saqlovchi bir yoki bir necha modda aralashmasining eritmasi – **redoks sistema** deyiladi. Bunday eritmalarda oksidlangan va qaytarilgan shakllar orasida muvozanat qaror topadi. **Chunki, biri elektron bersa, ikkinchisi elektron olishga intiladi. Misol:**

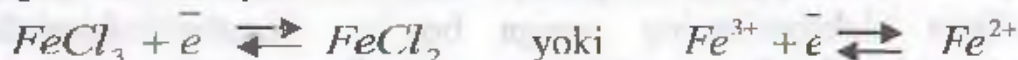


Inert metall (**Au, Pt, Pd** singari) biror - bir moddaning oksidlangan-qaytarilgan shakllarini saqlovchi eritmaga tushirilishi natijasida hosil bo'lgan potensial - **oksidlanish-qaytarilish** yoki **redoks potensial** deyiladi, hosil bo'lgan elektrod esa **oksidlanish-qaytarilish elektроди** deyiladi:



Redoks elektrodlardagi inert metall eritma bilan **na kation va na anion almashmaydi**, faqat eritmada erigan moddalar orasida sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari uchun elektron olish yoki berishni ta'minlab beradi.

Qo'sh elektr qavat hosil bo'lish mexanizmi:



Agar reaksiya chapdan o'ngga ketsa, reaksiyaning borishi uchun *elektron* kerak bo'ladi, aksincha, reaksiya o'ngdan chapga tomon borsa, elektron ajralib chiqadi. Reaksiyaning borishi uchun kerak bo'ladigan elektronni eritmaga tushirilgan *platina beradi* (VIII.6-rasm). *Masalan, Fe³⁺ ioniga elektron platinadan o'tadi, sistemada qaytarilish jarayoni* ketadi. Natijada platina **musbat** zaryadlanadi. Musbat zaryadli platina eritmada manfiy ionlarni o'ziga tortadi va qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Shunday qilib, platina bilan eritma chegarasida **potensiallar farqi** vujudga keladi.

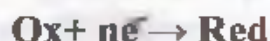
Jarayon o'ngdan chapga borganda, oksidlanish jarayoni sodir bo'ladi. Eritmada borayotgan jarayon natijasida e^- ajralib chiqadi. Bu elektron eritmadan **Pt** ga o'tirib, uni (-) zaryadlaydi (VIII.6 –

rasm). (-) zaryadlangan Pt eritmada musbat ionlarni tortib qo'sh elektr qavat hosil qiladi.



VIII.6-rasm. Redoks elektrodleri

Demak, oksidlanish - qaytarilish (redoks) potentsiali elektrod bilan eritma chegarasida – elektrodan eritmaga yoki eritmada elektrodga elektron o'tishi natijasida hosil bo'lar ekan. Umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Oksidlanish-qaytarilish potentsialining qiymati, ya'ni elektrodning naqadar musbat yoki manfiy zaryadlanishi elektrodan olingan yoki berilgan elektronlarning soniga bog'liq. Bunday sistemalarda moddaning oksidlangan (Ox) va qaytarilgan (Red) shakllarining konsentratsiyalari nisbatlarining o'zgarishi bilan ularning potentsiali ham o'zgaradi.

Redoks sistemalarning potentsiali Peters (1910) tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (\text{VIII.12})$$

Bu formulani istalgan redoks sistemaga qo'llash mumkin:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} \quad \varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (\text{VIII.13})$$

$$\varphi_r = \varphi_r^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \varphi_r = \varphi_r^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \quad (\text{VIII.14})$$

bu yerda φ_r° - normal redoks potentsiali bo'lib, olingan sistema tabiatiga bog'liq. Agar oksidlangan shaklning konsentratsiyasi qaytarilgan shaklning konsentratsiyasiga teng bo'lsa $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ hosil bo'lgan potentsial - normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi, chunki,

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0 \quad \text{teng bo'ladi, bundan } \varphi = \varphi^\circ \text{ kelib chiqadi.}$$

Ya'ni - normal redoks potentsial deb, oksidlangan va qaytarilgan shakllarning aktivliklari lga teng bo'lgandagi eritmaga tushirilgan platina elektrodining potentsialiga aylanadi.

Demak, redoks potentsial qiymati:

- 1) redoks sistemaning tabiatiga;
- 2) haroratga
- 3) $[Ox]$

$[Red]$ - nisbatiga bog'liq ekan.

Bunday sistemalar - I tur redoks sistemalar deyiladi.

Normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallarining ahamiyati katta. Maxsus lug'atlarda turli redoks sistemalarning normal potentsial qiymatlari keltirilgan (10-jadval). Quyidagi jadvalda ularning ayrimlari keltirilgan.

10 - jadval

Normal redoks potentsial qiymatlari

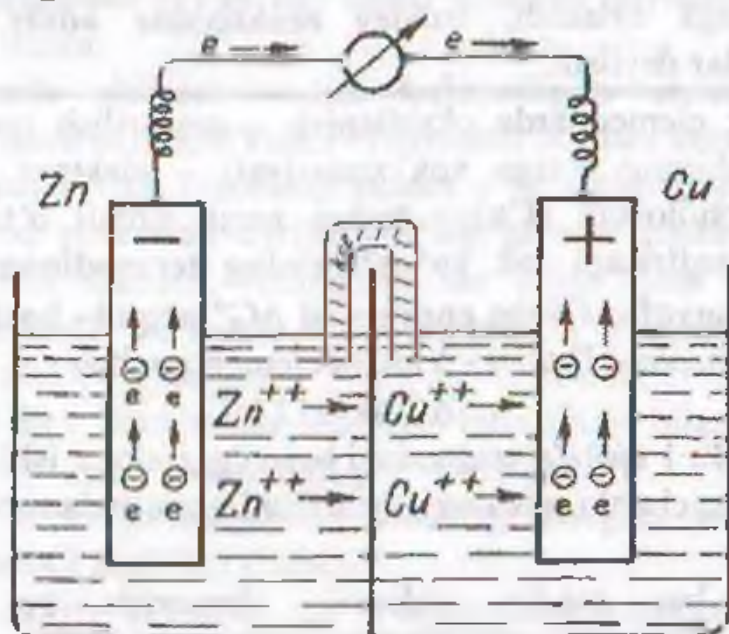
Elektrod	Elektrod jarayoni	φ_r° , V
Pt/ Cr^{3+} , Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	- 0,400
Pt/ Sn^{4+} , Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	+ 0,153
Pt/ Cu^{2+} , Cu^+	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^+$	+ 0,167
Pt/ Fe^{3+} , Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0,771
Pt/ Mn^{3+} , Mn^{2+}	$Mn^{3+} + e \leftrightarrow Mn^{2+}$	+ 0,51
Pt/ Co^{3+} , Co^{2+}	$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	+ 1,817

Bu jadvalning ahamiyati - metallarni bir-biri bilan oksidlash mumkinmi-yo'qmi? - shuni oldindan aniqlash mumkin.

Ko'pgina OX - Red sistemalarning, ayniqsa, organik va biologik sistemalarning potentsiallarining qiymati H^+ ning konsentratsiyasiga

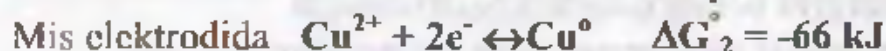
-ikkinchi qismda esa mis sulfat eritmasi (CuSO_4 $C=1 \text{ mol/l}$) ga tegishli mis plastinkasi tushirilgan bo'ladi.

Galvanik element ishlashi uchun metall plastinkalar sim orqali, eritmalar esa tuz ko'prigi orqali birlashtiriladi. Odatda, tuz ko'prigini tayyorlashda egilgan shisha naycha agar-agar ivig'i va KCl ning to'yingan eritmasi bilan to'ldiriladi.



VIII.7 – rasm. Daniel – Yakobi galvanik elementi

Element qutblari tashqi zanjir bilan ulansa, unda elektronlar rux plastinkasidan mis plastinkasiga o'ta boshlaydi va quyidagi reaksiya hisobiga elementda tok hosil bo'ladi:



Demak, Daniel-Yakobi elementida elektr yurituvchi kuch quyidagi *reaksiya energiyasi hisobiga* hosil bo'ladi va *elektr toki* – har ikkala oksidlanish-qaytarilish reaksiyalar energiyalarining yig'indisidan iborat:



$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = -212 \text{ kJ}$$

Bunday reaksiyalar **elektrokimyoviy reaksiyalar** deyiladi.

Xuddi shu reaksiya probirkada ham ketadi. Lekin bunda hosil bo'lgan energiya (Q) issiqlik energiyasiga aylanib tashqariga tarqalib ketadi. Sabab, bunda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bir joyda ketadi va elektronlar qaytaruvchidan oksidlovchiga bevosita o'tadi. Shuning uchun bu elementlarning holati tartibsiz bo'lib, reaksiya natijasida ajralib chiqqan energiya issiqlik energiyasiga aylanadi, bunday reaksiyalar oddiy kimyoviy reaksiyalar deyiladi.

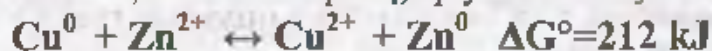
Galvanik elementlarda oksidlanish – qaytarilish reaksiyasining sodir bo'lishining o'ziga xos xususiyati – elektron qaytaruvchi (Zn)dan oksidlovchi (Cu)ga tashqi zanjir orqali o'tib, ish (W) bajaradi. Zanjirdagi tok yo'nalishining termodinamikaning II qonuniga muvofiq Gibbs energiyasi ΔG° orqali– bashorat qilish mumkin. Masalan, Daniel - Yakobi elementi uchun

$$\Delta G^\circ = -212 \text{ kJ}$$

ga teng. Bu 1 mol Zn erigandagi bajarilgan elektr ishi. U manfiy qiymatga ega, chunki misning qaytarilishi o'z-o'zidan sodir bo'lyapti.

Demak, har qanday galvanik elementda bir elektrodda oksidlanish, ikkinchi elektrodda qaytarilish jarayoni boradi. Qaytarilish jarayoni borgan elektrod musbat qutb, oksidlanish jarayoni ro'y berayotgan elektrod manfiy qutb deb belgilanadi.

Agar ushbu galvanik elementga tashqaridan tok berilsa, (EYuK=1,1V dan ko'proq) qaytar reaksiya sodir bo'ladi:



Gibbs energiyasi bu jarayonda (+) qiymatga ega. Chunki, ish tashqaridan energiya berish hisobiga bajarilmoqda.

Bunday elementlar qaytar galvanik elementlar deyiladi.

Doimiy tok manbai sifatida akkumlyatorlardan foydalanishdan ilgari, tok manbai sifatida batareykalardan foydalanilgan. Kimyoviy reaksiya tugashi bilan batareykalarni ishlatish muddati ham tugagan. Ularni qayta tiklash mumkin bo'lmagan. Bunday galvanik elementlar (Volta) – I tip galvanik elementlar deb atalgan.

Demak, Volta elementi qaytmas elementlarga misol bo'ladi.



Ya'ni, bunday elektrodalarda qaytmas reaksiyalar sodir bo'ladi.

Akkumlyatorlarni – ya'ni II tip galvanik elementlarni qayta tiklash mumkin. Daniel – Yakobi elementi akkumlyatorlar turkumiga mansubdir.

Galvanik zanjirni, unda sodir bo'layotgan reaksiyalarni yozishda YuPAK tomonidan (1953 yil) qabul qilingan quyidagi qoidalarga rioya qilish lozim:

1. Galvanik element - ish bajaradigan elektrokimyoviy sistema bo'lgani uchun, EYuK (+) qiymatli bo'lishi kerak;

2. Element EYuK hisoblash uchun o'ng elektrod potensialidan chap elektrod potensialini ayiradi («o'ng plyus» qoidasi). Shuning uchun element sxemasi yozilganda har doim chap tomonga (-) (oksidlanish sodir bo'lgan), o'ng tomonga (+) (qaytarilish sodir bo'ladigan) elektrod yoziladi;

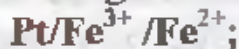
3. I va II tur o'tkazgichlar chegarasi bitta chiziq bilan ifodalanadi
$$\text{Zn/ZnSO}_4; \quad \text{CuSO}_4/\text{Cu}$$

4. Ikkita II tur o'tkazgichlar orasidagi chegara punktir chiziq bilan ifodalanadi $\text{ZnSO}_4 : \text{CuSO}_4$

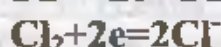
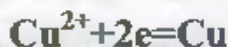
5. Agar ikkita ikkinchi tur o'tkazgichlar elektrolitik ko'priq orqali ulansa, chegara ikkita chiziq bilan ifodalanadi



6. Bitta faza komponentlari vergul bilan ajratiladi



7. Elektron tenglamasini yozishda chapda oksidlangan, o'ngda qaytarilgan shakl yoziladi



Umumiy tarzda $(-)\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 : \text{CuSO}_4 / \text{Cu}(+)$ yoki
 $(-)\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 / \text{Cu}(+)$ yoziladi.

Daniel elementida 4 ta fazalar chegarasi bor:

1. $\text{Zn/ZnSO}_4; \text{Cu/CuSO}_4$ – I va II tur o'tkazgichlar orasidagi

potensial – elektrod potensial (φ_{Cu} φ_{Zn});

2. Zn|Cu – ikkita I tur o'tkazgichlar orasidagi potensial – kontakt

potensial ($\varphi_k = 0,0033 V$) ga teng. Buni yo'qotish uchun zanjir shunday yig'iladiki, ularning uchi bir tabiatli metall bilan tugasin, ya'ni ikkita qutbda bir xil metall bo'ladi:



Bunday yig'ilgan galvanik zanjir to'g'ri ulangan hisoblanadi.

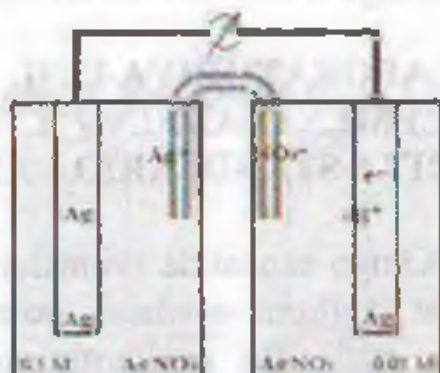
3. $\text{ZnSO}_{4(\text{eritma})} \cdot \text{CuSO}_{4(\text{eritma})} - 2\text{ta II tur o'tkazgichlar orasida}$ vujudga keladigan potensial – diffuzion potensial deyiladi. Diffuzion potensial φ_D anion va kation diffuziyasining tezligi turlicha bo'lishi bilan vujudga keladi. Diffuzion potensial hosil bo'lishi $\varphi_D = 0,0028 V$ teng. φ_D muvozanat potensial emas, lekin ko'pincha doimiy bo'ladi. φ_D ni yo'qotish uchun 2ta II tur o'tkazgich orasiga *tuz ko'prigi* (solevoy mostik) o'rnatiladi. Elektrolitning kation va anionining diffuzion koeffitsiyenti bir xil bo'lishi kerak (masalan - KCl , NH_4NO_3).

Yuqoridagi qoidalarga muvofiq, galvanik zanjirning elektr yurituvchi kuchi – EYUK muvozanatdagi elektrokimyoviy sistemaning barcha fazalar chegarasidagi potentsiallar farqi algebratik yig'indisiga teng:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} + \varphi_{\text{Zn}} + \varphi_k + \varphi_D$$

Kimyoviy elementlardan tashqari **konsentratsion elementlar** ham mavjud. Bu toifa elementlarda ikkala (qutb) elektrod tabiatan bir xil bo'lib, faqatgina elektrod reaksiyasining bir yoki bir nechta ishtirokchisining aktivliklari bilan farq qiladi. Konsentratsion elementlar ion (elektrolit) *tashuvchi* va *tashimasdan ishlaydigan zanjirlarga* bo'linadi.

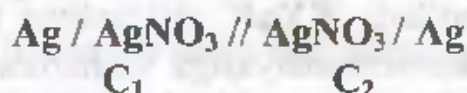
Elektrolit (ion) tashib ishlovchi konsentratsion elementlar - bir xil moddaning turli konsentratsiyalaridagi eritmalariga tushirilgan bir xil metall (modda) elektrodlardan iborat bo'ladi.



VIII.8 – rasm. Konsentratsion galvanik element

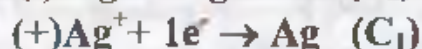
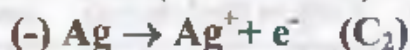
Tashuvchi konsentratsion zanjirlarda 2ta bir xil metall o'zining bir xil tuzining turli konsentratsiyadagi eritmasiga tushiriladi.

Masalan:



hunda, $C_1 > C_2$

Kumush elektrodlarining potentsiali bir xil emas. Kichik konsentratsiyali eritmada kumush eritmaga ko'proq kumush kationini beradi: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1e^-$. Elektrodda ortiqcha elektronlar hosil bo'ladi va u manfiy zaryadlanadi. Konsentratsiyasi yuqoriroq eritmaga tushirilgan elektrod esa, II yarim elementga nisbatan musbat zaryadlanadi. Bu elektrodlar sim orqali tutashtirilsa, potentsiallar baravarlashishga intilib, natijada elektronlar musbatligi kamroq elektrodan musbatligi ko'proq elektrodga o'ta boshlaydi, natijada *elektr toki hosil bo'ladi* (VIII.8-rasm).



Konsentratsion zanjirlar ishlaganda C_1 konsentratsiya kamayadi, C_2 esa ortadi. Pirovardida konsentratsiyalar $C_1 = C_2$ tenglashganda jarayon to'xtaydi, ya'ni EYuK $E = 0$ bo'ladi.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_1 - \varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln C_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} = 0,058 \lg \frac{C_1}{C_2}; \quad (\text{VIII. 18})$$

Agar $C_1 = 0,1$; $C_2 = 0,01$, bo'lsa,

$$E = 0,058 \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,058 \lg 10 = 0,058 \text{ B}$$

Tajriba qismi:

7-LABORATORIYA ISHI.

7.1. GALVANIK ELEMENTLARNING EYuKni VIRTUAL LABORATORIYA STENDLARIDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Kimyo sanoatida eritmalarining pH qiymatini aniqlash, ulardagi ionlar faolligini o'lchash, potensiometrlik titrlash muhim ahamiyat kasb etadi. Bu usullarning asosida esa elektr yurituvchi kuchni (EYuK) hamda elektrod potentsiallarini(φ) o'lchash yotadi.

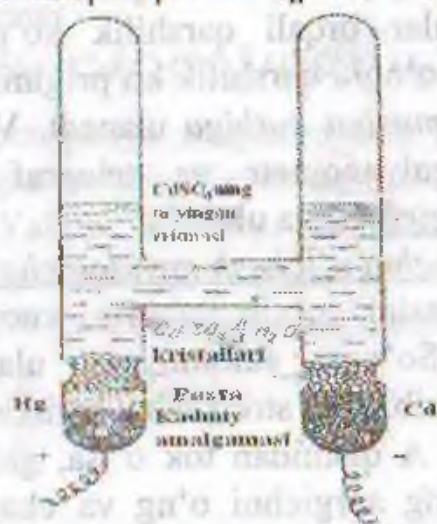
Kimyoviy reaksiya natijasida elektr energiyasi hosil qiladigan qurilma *galvanik element* deb ataladi. Bunday asbobda kimyoviy energiya elektr energiyasiga aylanadi. Galvanik elementda o'ziga xos EYuK paydo bo'ladi. EYuK elektrolitga tushirilgan metallar tabiatiga, elektrolit konsentratsiyasiga va haroratga bog'liq. EYuK metall bilan elektrolit chegarasida hosil bo'ladigan potentsiallar farqiga tengdir: $E = \varphi_1 - \varphi_2$.

Bilimlarni kengaytirish va chuqurlashtirishga mo'ljallangan laboratoriya mashg'uloti bo'lib, maqsad talabalarni *axborot kommunikatsion texnologiyalardan* darslarda to'liq hamda to'g'ri foydalanishga o'rgatish. Bunda talabalar olgan bilimlarini kompyuterda mavzuga oid laboratoriya ishini bajarish bilan mustahkamlaydilar. (2041kR).

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: amaliy mashg'ulot olib boriladigan laboratoriyada 2V akkumulyator, normal Veston elementi, reoxord, kalomel va xingidron elektrodleri, PPTV – 1 yoki R – 375, R – 300 markali potensiometr, mis va rux elektrodleri (plastinkalari), elektrolitik ko'priq, kaliy xlorid, xingidron kukuni, mis(II) sulfati, rux sulfati eritmaları va distillangan suv bo'lishi lozim.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: elementlarning EYuK ni kompensasion moslama yordamida o'lchash mumkin. Moslama, o'zgarmas elektr toki manbai bo'lishi uchun 1,8-2,0V kuchlanishli akkumulyatordan va normal Veston elementidan tashkil topgan. Veston elementi doimiy EYuK ga ega (25°C da $E=1,0183\text{V}$), faqat

tashqi harorat o'zgarganda bir muncha o'zgarishi mumkin (VIII. 9-rasm).



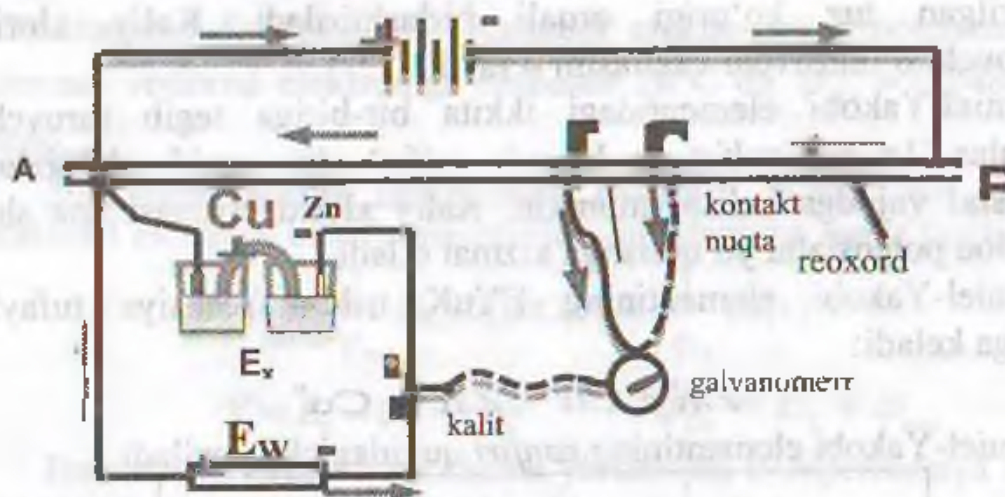
VIII.9 – rasm. Normal Veston elementining tuzilishi

Galvanik elementlarning EYuKni -

1. kompensatsion (yoki to'g'ridan – to'g'ri) usulda;
2. additivlik (yig'indi) qonunidan foydalanib ham aniqlash mumkin.

Daniel – Yakobi elementlarining EYuK ini aniqlash uchun quyidagi zanjir tuziladi (VIII.10–rasm):

Akkumulyator



VIII.10 – rasm. EYuK o'lchashni kompensatsion sxemasi

1-usul. Galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi **kompensatsion** usulda quyidagicha aniqlanadi:

- akkumlyator simlar orqali qarshilik ko'prigining **A** va **B** tomonlariga ulanadi, so'ngra qarshilik ko'prigining chap tomoni (**A**) **Veston** elementining *musbat qutbiga* ulanadi. **Veston** elementining *manfiy qutbi* esa galvanometr va telegraf kalit (**K**) orqali harakatchan kalit (*surgich* **C**) ga ulanadi.

Elektr yurituvchi kuchni o'lchash quyidagicha amalga oshiriladi:

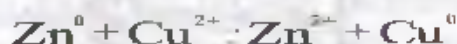
galvanometr strelkasini qo'yib yuborib, knopka orqali uni **nol nuqtaga** keltiriladi. So'ngra akkumlyator ulanadi. Kalit orqali galvanometr ham ulanib, uni strelkasini harakati kuzatiladi. Agar qarshilik ko'prigining **A** qismidan tok o'tsa, galvanometr strelkasi suriladi. Shundan so'ng surgichni o'ng va chapga surib shunday holat topiladiki (**C- kompensatsiya nuqtasi**), bunda zanjirda tok bo'lmasin. Binobarin, bunday holatda galvanometr strelkasi ham nol nuqtada to'xtaydi.

Akkumlyator bevosita o'lchov vaqtidagina ulanib, boshqa vaqt uzib qo'yiladi.

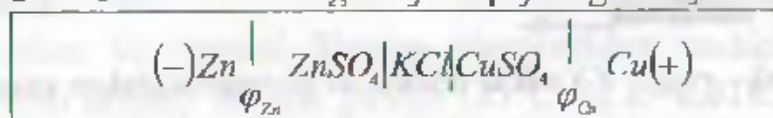
Tekshiruvchi element sifatida **Daniel-Yakobi** elementi olinadi. Bu **1n rux sulfat** eritmasiga tushirilgan **rux** va **1n mis sulfat** eritmasiga tushirilgan **mis plastinkalaridan** tashkil topgan. Eritmalar o'zaro *agar-agar ivig'i* va **KCl** ning to'yingan eritmasi bilan to'ldirilgan tuz ko'prigi orqali birlashtiriladi. Kaliy xlorid bog'lovchi o'tkazuvchi vazifasini o'taydi.

Daniel-Yakobi elementidagi **ikkita** bir-biriga tegib turuvchi eritmalar (**1n rux sulfat** va **1n mis sulfat**) chegarasida **diffuzion potensial** vujudga kelishi mumkin. Kaliy xlorid eritmasi ana shu diffuzion potensialni yo'qotishga xizmat qiladi.

Daniel-Yakobi elementining **EYuK** ushbu reaksiya tufayli vujudga keladi:



Daniel-Yakobi elementining zanjiri quyidagicha yoziladi.



EYuK ni **to'g'ridan - to'g'ri** usulda aniqlash uchun, dastlab sxemaga normal *Veston elementi* ulanadi, uni EYuK ma'lum – $E_w = 1,0183 \text{ V}$ ga teng:

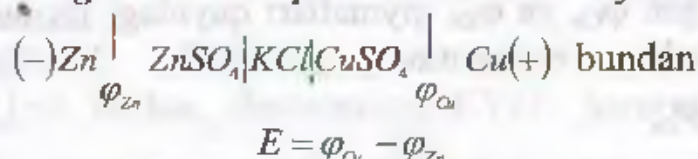


So'ngra, kompensatsiya nuqtasi (AC) topildi. Olaylik, u AC masofada joylashgan bo'lsin. Keyin normal Veston elementi o'rniga sxemaga Daniel-Yakobi elementi ulanadi va uning uchun ham kompensatsiya nuqtasi (AC₁) aniqlanadi.

Proporsiya orqali tekshiruvchi elementning EYuK aniqlaniladi:

$$\frac{AC_w - E_w}{AC_1 - E_x} = 1,0183 \quad X = E_x = \frac{1,0183 \cdot AC_1}{AC_w}$$

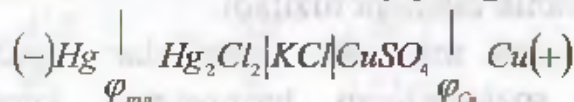
2 – usul. Daniel–Yakobi elementining EyuK ni *additivlik* (yig'indi) qonunidan foydalanib ham aniqlash mumkin. Buning uchun *alohida olingan elektrod potentsiallaridan* foydalaniladi:



Buning uchun taqqoslash elektrodi yordamida zanjir tuziladi.

Bu ishda taqqoslash elektrodi sifatida kalamel $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$ elektrodidan foydalaniladi. Kalamel elektrodining potensial farqi normal vodorod elektrodiga nisbatan 20°C da $\varphi_{kall} = 0,2486 \text{ V}$ ga teng.

Mis elektrodining potensialini aniqlash uchun rux elektrodi kalamel elektrodi bilan almashtirilib, quyidagicha zanjir tuziladi:



$$X = E_2 = \varphi_{Cu} - \varphi_{kall} \quad \varphi_{Cu} = E_2 + \varphi_{kall}$$

Bu element uchun ham sxema yordamida kompensatsiya nuqtasi (AC₂) topiladi va EYuK (E₂) hisoblanadi:

$$AC_w - E_w = 1,0183$$

$$AC_2 - E_2$$

$$X = E_2 = \frac{1,0183 \cdot AC_2}{AC_w}$$

Rux elektrodini potensialini aniqlash uchun, endi mis elektrodi o'rniga kalomel elektrodi ulanadi va zanjir tuziladi:



Tuzilgan zanjir uchun kompensatsion nuqta (AC_3) topiladi va EYuK (E_3) hisoblanadi:

$$X = E_3 = \varphi_{ms} - \varphi_{Zn}$$

$$\varphi_{Zn} = \varphi_{ms} - E_3$$

$$AC_w - E_w = 1,0183$$

$$AC_3 - E_3$$

$$X = E_3 = \frac{1,0183 \cdot AC_3}{AC_w}$$

Aniqlangan φ_{Cu} va φ_{Zn} qiymatlari quyidagi formulaga q o'yilib, Daniel-Yakobi elementining EYuK hisoblab topiladi:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$

7.2. R-307 POTENSIOMETR YORDAMIDA EYuK ni ANIQLASH

Galvanik elementning EYuKni har xil haroratlarda o'lchab turib, reaksiyaning *termodinamik potensialini, entropiya va entalpiyasini* aniqlash mumkin. Elementlarda sodir bo'layotgan reaksiyalarning termodinamik funksiyalarini aniqlash uchun qo'l ostidagi elektrodlardan galvanik element tuziladi.

Yarim elementlarni maxsus ushatgichlar yordamida harorati $0,1^\circ C$ aniqlikda sozlanadigan termostatga kerakli haroratda o'rnatiladi. Element issiqlik muvozanati qaror topguncha termostatda **10-15 minut** ushlab turiladi. So'ng elektrodlar tuz ko'prigi bilan birlashtirilib, **R-307** potensiometr yordamida potension usulda EYuK o'lchanadi.

Elementning EYuK bir xil haroratda har **5-6 minut** oralatib bir necha marta o'lchanadi. Qachonki uchta ketma-ket o'lchovlar bir xil

natija bersa, o'lehash tugatilib, boshqa haroratdagi o'lehovlarga o'tiladi. O'qituvchi tomonidan berilgan haroratlarda o'lehovlar olib boriladi.

Olingan natijalar asosida EYuK va uning harorat koeffitsiyenti hisoblanadi:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}$$

Harorat koeffitsenti manfiy yoki musbat bo'lishi mumkin.

Agar $\left(\frac{dE}{dT}\right)$ ning qiymati musbat bo'lsa, elementning EYuK harorat ko'tarilishi bilan oshadi, $T\Delta S > 0$ va element issiqlik yutilishi bilan ishlaydi. Galvanik elementda sodir bo'ladigan reaksiya endotermikdir.

Agar $\left(\frac{dE}{dT}\right)$ ning qiymati manfiy bo'lsa, elementning EYuK harorat ko'tarilishi bilan kamayadi va ish sistemaning ichki energiyasi kamayishi hisobiga bajarilib, issiqlik chiqadi. Demak, reaksiya ekzotermik.

Agar $\left(\frac{dE}{dT}\right) = 0$ bo'lsa, elementning EYuK haroratga bog'liq emas. Bunda elementning ishi faqatgina sistemaning ichki energiyasining kamayishi hisobiga borib, issiqlik chiqmaydi va yutilmaydi ham.

EYukni qiymatini ikki xil haroratda aniqlab, quyidagi termodinamik funksiyalarni va reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab topish mumkin:

$$\Delta G = -nFE \quad \Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_r \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta C_p = nFT \frac{d^2 E}{dT^2} \quad E = \frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_r \quad \ln K_s = \frac{nFE^0}{RT}$$

n -- reaksiyada ishtirok etayotgan elektronlar soni; F -- Faradey doimiysi;

ΔH -- reaksiyaning issiqlik effekti.

Amaliy mashg'ulot. Mavzuga oid misollar

1. 150 ml da 1,2g rux sulfat saqlagan eritmaga tushirilgan rux elektrodining 25°C dagi potensialini hisoblang. Rux sulfatning eritmadagi dissotsiatsiya darajasi 60% (0,6)

Yechish: Eritmaning molyarligini hisoblaymiz:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{150 \cdot M} \text{ yoki } C = \frac{m}{0,150 \cdot M}$$

$$C = \frac{1,2}{0,150 \cdot 161,4} = 0,0496 \text{ mol/l}$$

Rux ionlarining konsentratsiyasi

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = C \cdot \alpha = 0,0496 \cdot 0,6 = 0,02976 \text{ g-ion/l}$$

Elektrod potensialini hisoblaymiz: $\varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$

$$\varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ (jadvaldan olinadi)}$$

$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,02976 = -0,763 - 0,0746 = -0,8376 \text{ V}$$

2. 2 M mis sulfat eritmasiga tushirilgan mis elektrodi va 0,1 M rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux elektrodlaridan tuzilgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini 298 K da hisoblang.

Yechish: $(+) \text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{KCl} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}(-)$

2M 0,1M

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}; \quad \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} \text{ larni o'rniga}$$

qo'ysak:

$$E = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\varphi_{\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}; \quad \varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$$

$$E = 0,34 + 0,0295 \lg 2 + 0,763 - \lg 0,1 = 1,1 + 0,0295 \lg \frac{2}{0,1} = 1,1 + 0,0295 * 1,301 = 1,133 \text{ V}$$

3. Nitrat kislotasining 0,1 va 0,05 n eritmalariga tushirilgan vodorod elektrodlaridan tuzilgan konsentratsion zanjirning 291 K

dagi elektr yurituvchi kuchini aniqlang. Kislota to'la disotsiatsiyanlanadi deb hisoblansin.

Yechish: konsentratsion zanjirning elektr yurituvchi kuchi

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} = 0,0577 \lg \frac{0,1}{0,05} = 0,0577 \cdot 0,301 = 0,0174 \text{ V}$$

4. 298 K da xingidron – kalomel elektrodlaridan tuzilgan zanjirning elektr yurituvchi kuchi 0,106V. Eritmaning pH va vodorod ionlarining konsentratsiyasini hisoblang.

Yechish: Zanjir sxemasi



$$\text{pH} = \frac{0,4554 - E}{0,0591} = \frac{0,4554 - 0,106}{0,0591} = 5,91$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ dan}$$

$$\lg[\text{H}^+] = -5,91 = -6 + 0,09 = \lg 10^{-6} + \lg 1,230 = \lg 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ yoki}$$

$$[\text{H}^+] = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/l}$$

5. 0,5n va 0,05n kumush nitrat eritmalariga tushirilgan kumush plastinkalaridan tashkil topgan konsentratsion zanjirning 291 K da elektr yurituvchi kuchini hisoblang. 0,05n eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 99,5 $\text{Om}^{-1} \text{sm}^2$, g-ekv⁻¹, 0,5n eritma uchun 77,5 $\text{Om}^{-1} \text{sm}^2$ g-ekv⁻¹.

Yechish: Cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni hisoblanadi:

$$l_{\text{Ag}^+} = 53,2 \quad l_{\text{NO}_3^-} = 62,6 \text{ (jadvaldan olinadi)}$$

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{Ag}^+} + l_{\text{NO}_3^-} = 53,2 + 62,8 = 115,8 \text{ OM}^{-1} \text{sm}^2.$$

Har bir eritma uchun dissotsiatsiya darajasini hisoblanadi:

$$\alpha_{0,5} = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \frac{99,5}{115,8} = 0,86 \quad \alpha_{0,05} = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \frac{77,5}{115,8} = 0,67$$

Elementning elektr yurituvchi kuchi $E = 0,0577 \lg \frac{C_1}{C_2}$

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot \alpha$$

$$E = 0,0577 \lg \frac{0,5 \cdot 0,67}{0,05 \cdot 0,86} = 0,524 \text{ V}$$

6. Qarshiliklar ko'prigida 291 K da Veston elementiga to'g'ri keladigan masofa 70,2 sm. Kalomel va tekshiriluvchi eritmaga tushirilgan vodorod elektrodlardan tuzilgan galvanik element uchun 43,6sm. Eritma pH ini hisoblang.

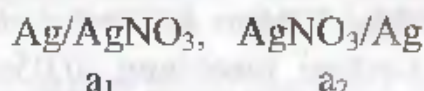
Yechish: $pH = \frac{E - 0,2483}{0,0577}$ formuladan foydalanamiz. Avval E hisoblanadi:

$$E = E_v \frac{43,6}{70,2} = 0,6324 \text{ V}$$

$$pH = \frac{0,6324 - 0,2483}{0,0577} = 6,66$$

7. $m_1=0,1$ va $m_2=4$ konsentratsiyali AgNO_3 eritmasiga Ag elektrodi tushirib konsentratsion galvanik element tuzilgan. 298 K da elementning EYUK ni aniqlang.

Yechish: Konsentratsion galvanik elementlar bir xil elektrolit moddani turli konsentratsiyadagi eritmasiga tushirilgan bir xil metall (modda) elektrodan iborat bo'ladi. Bunda



EYUK diffuziyaning hisobiga hosil bo'ladi:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Bu yerda a_1 va a_2 lar quyidagicha aniqlanadi:

$$a_1 = \gamma_{\pm} \cdot m_1 = 0,734 \cdot 0,1 = 0,0734$$

$$a_2 = \gamma_{\pm} \cdot m_2 = 0,21 \cdot 4 = 0,84$$

298 K da elementning EYUK quyidagiga teng:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{8,31 \cdot 298}{1 \cdot 96490} \ln \frac{0,84}{0,0734} = 0,026 \ln 11,444 = 0,0634 \text{ V.}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Kadmiy ionlarining konsentratsiyasi 0,005g-ion/l bo'lgan eritmaga tushirilgan kadmiy elektrodining 298 K dagi potensialini hisoblang.

2. Kumush ionlarining konsentratsiyasi 0,03g-ion/l bo'lgan

eritmaga tushirilgan kumush elektrodining 291 K dagi qiymatini hisoblang.

3. Xingidron elektrodi tushirilgan 1n eritmani 100 marita suyultirilsa, uning potentsiali qanchaga o'zgaradi?

4. Galvanik element o'zining 1 M li eritmalariga tushirilgan magniy va temir (II) plastinkalaridan tuzilgan. Elementning 25°C dagi elektr yurituvchi kuchini hisoblang. Element ishlaganda qaysi metall sarf bo'ladi? Reaksiyalarni ion ko'rinishida yozing.

5. Galvanik element vodorod ionlari nomalum bo'lgan eritmaga tushirilgan vodorod elektrodi va to'yingan KCl eritmali kalomel elektrodlaridan tuzilgan. Kompensatsion usulda Veston elementiga to'g'ri kelgan masofa 291 K da 50sm, tekshiriluvchi elementga to'g'ri keladigan masofa 25sm ekanligi topildi. pH va vodorod ionlari konsentratsiyasi hisoblansin.

6. 150 ml da 0,16g magniy sulfat saqlagan eritmaga tushirilgan magniy elektrodining 25°C dagi potentsialini hisoblang. Dissotsiatsiya darajasi 65%.

7. Vodorod elektrodining potentsiali – 0,145 V. Eritma pH va vodorod ionlari konsentratsiyasini hisoblang.

8. Xingidron elektrodini potentsiali 0,4 V ga teng bo'lganda, eritmani pH ini toping.

9. 298 K da 0,1n AgNO_3 va 0,01n AgNO_3 dan iborat zanjirning EYUK topilsin. Shu haroratda 0,1n AgNO_3 eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $10,99 \text{ Om}^{-1}\text{m}^2/\text{kg-ckv}$, 0,01n AgNO_3 eritmasiniki esa $12,53 \text{ Om}^{-1}\text{m}^2/\text{kg-ckv}$ ga teng. Diffuzion potentsial hisobga olinmasin.

10. 298 K Daniel - Yakobi elementining $E=1,09337 \text{ V}$ va $dE/dT=0,000429 \text{ V}$ ekanligi topildi. Reaksiyaning issiqlik effekti hisoblansin.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

m_1 va m_2 mol/1000g konsentratsiyali B elektrolit eritmasiga A metaldan yasalgan elektrod tushirib konsentratsion galvanik element tuzilgan. 298 K da elementning EYUK ni aniqlang. Termodinamik

aktivlik koeffisientining qiymati ma'lumotnomadan olinsin yoki suyultirilgan eritmalar uchun ion qoidasidan foydalanib topilsin.

№	Moddalar		m_1	m_2
	A	B		
1	Cu	CuCl ₂	1	2
2	Cu	CuCl ₂	0,2	0,05
3	Cu	CuCl ₂	2	0,006
4	Cu	CuCl ₂	0,02	0,6
5	Cu	CuSO ₄	0,1	0,5
6	Cu	CuSO ₄	0,01	1
7	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,2	0,61
8	Cd	Cd(NO ₃) ₂	2	0,7
9	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,05	6
10	Cd	Cd(NO ₃) ₂	1	7
11	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,2	8
12	Cd	Cd(NO ₃) ₂	7	8
13	Cd	CdSO ₄	0,05	2
14	Cd	CdSO ₄	1	0,2
15	Cd	CdSO ₄	0,5	1
16	Cd	CdSO ₄	3	4
17	Cd	CdSO ₄	0,02	0,05
18	Cd	CdSO ₄	0,1	3
19	Zn	ZnSO ₄	1	7
20	Zn	ZnSO ₄	0,2	8
21	Zn	ZnSO ₄	7	8
22	Zn	ZnSO ₄	0,05	2
23	Zn	ZnSO ₄	1	0,2
24	Zn	ZnSO ₄	0,5	1
25	Cd	CdI ₂	3	4
26	Cd	CdI ₂	0,02	0,05

Mavzuga oid test savollari

- Qaysi holatda quyidagi reaksiya $Me^{n+} + ne \rightarrow Me$ sodir bo'ladi?
p-elektrod elektrolitik eruvchanlik qobiliyati.
π-eritma osmotik bosimi.
 A) $\pi > P$ B) $\pi = P$ C) $\pi < P$ D) A, B E) A, B, C.
- Daniel - Yakobi elementining EYuK ni hisoblash formulasi?

A) $E = \varphi_{Zn} - \varphi_{Cu}$ B) $\varphi_{Cu} = E - \varphi_{Zn}$ C) $E = \varphi_{Zn} + \varphi_{Cu}$ D) $E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$

3. Additiv usulda tajribada φ_{Zn} ni aniqlash

A) $E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$ B) $\varphi_{Zn} = \varphi_{max} - E$ C) $\varphi_{H^+} = \varphi_H^0 + \frac{0,059}{nF} \lg a_{Zn}$

D) $\varphi_{Zn} = E + \varphi_{Cu}$ E) $\varphi_{Zn} = E + \varphi_{KCl}$

4. Nernst tenglamasi (1-tur elektrodlar uchun)

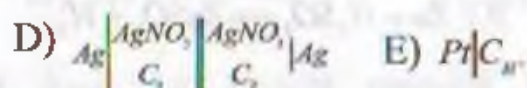
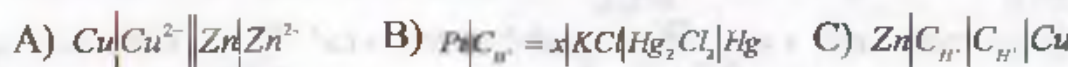
A) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a^{n-}$ B) $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a^{n-}$ C) $\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{\pi}$

D) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[Red]}$ E) $E = \varphi_1 - \varphi_2$

5. Nikel va kadmiy elektrodlaridan iborat galvanik elementningi EYuK hisoblansin. Agar $\varphi^0 = -0.403B$, $\varphi^0 = -0.25B$ bo'lsa

A) 0,153 B) 0,1 C) 0,2 D) 0,3

6. Konsentratsion galvanik element sxemasini ko'rsating?



7. Ushbu jarayon $Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ qaysi element ishlaganda sodir bo'ladi?

A) Daniel B) Volta C) Veston

D) Kalomel elektrodida E) rux-kalomel galvanik elementida

8. Elektrod potentsiali:

1. Eritma-eritma chegarasida

2. Metall-metall chegarasida

3. Metall-eritma chegarasida

4. Inert metall-eritma chegarasida

5. Metall – simob chegarasida yuzaga keladi

- A) 1,5 B) 2 C) 3,4 D) 3 E) 1,3

9. Volta elementi

- A) qaytmas element B) standart element C) qaytar element
D) issiqlik elementi E) konsentratsion element

10. 1-tur konsentratsion (ion tashuvchili) galvanik element?

- A) $Me \left(\frac{Hg}{a_1} \right) | Me^{2+} \left(\frac{Hg}{a_2} \right) | Me$ B) $(Pt)H_2 \left(\frac{H^+}{p_1} \right) | H_2 (Pt) \left(\frac{H^+}{p_2} \right)$ C) $(-)Ag \left(\frac{AgNO_3}{a_1} \right) | AgNO_3 \left(\frac{AgNO_3}{a_2} \right) | Ag(+)$
D) $(-)Cd(Hg) | CdSO_4 || Hg_2SO_4 | Hg(+)$ E) A, B

11. Additiv usulda tajribada φ_{Cu} qanday aniqlanadi?

- A) $\varphi_{Cu} = E + \varphi_{Zn}$ B) $\varphi_{Cu} = E - \varphi_{KAL}$ C) $\varphi_{Cu} = \varphi_{Zn} \cdot E$
D) $\varphi_{Cu} = E_2 + \varphi_{KAL}$ E) $\varphi_{Cu} = \varphi^0_{Cu^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Cu^{2+}}$

12. Mis-kalomel galvanik elementi uchun qaysi jarayon ta'luqli?

- A) $Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ B) $2Hg + Cu^{2+} \rightarrow 2Hg^+ + Cu^0$ C) $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$
D) $ZnSO_4 + Cu \rightarrow CuSO_4 + Zn$ E) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

13. Indikator elektrodlar:

1. Rux elektrodi; 2. Shisha elektrodi;
3. Kumush xlorid elektrodi; 4. Kalomel elektrodi;
5. Vodorod elektrodi; 6. Xingidron elektrodi;
7. Veston elementi.

- A) 1.3 B) 2.4.5.6 C) 3.4 D) 2.5.6 E) 7

14. Redoks elektrod potentsiali uchun Peters tenglamasi ?

- A) $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi}{P}$ B) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_+}{a_-}$ C) $\varphi = 0.059 pH$

$$D) \varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[ox]}{[Red]} \quad E) \varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[ox]}{[Red]}$$

15. Vodorod elektrodining sxemasi:

- A) $Pt[H^+] = 1$ B) $Pt[H^+] = x$ C) $Pt_{(H)}[H^+] = x$
 D) $Pt[Hg]$ E) $Pt[Hg]Hg_2Cl_2|KCl$

16. II-xil redoks sistemalarni tanlang.

- A) $Pt|SnCl_4$ B) $Pt \left| \frac{[Fe(CN)_6]^{4-}}{[Fe(CN)_6]^{3-}} \right|$ C) $Pt \left| \frac{[xiron]}{[gidroxiron]} \cdot [H^+] \right|$
 D) $Pt \left| \frac{FeCl_3}{FeCl_2} \right|$ E) $Pt \left| \frac{FeCl_3}{FeCl_2} \right|$

17. Xingidron-kalomel zanjiri bo'yicha pH ni hisoblash formulasi?

- A) $pH = \lg[H^+]$ B) $pH = \frac{E - \varphi_{kal}}{0.059}$ C) $pH = \frac{\varphi_{\pi} - \varphi_{\pi}}{0.059}$
 D) $pH = \frac{E - \varphi^0_{H_2}}{0.059}$ E) $pH = \frac{\varphi_{\pi} - \varphi_{kal} - E}{0.059}$

18. Agar (π eritma osmotik bosimi, p -elektrodning elektrolitik eruvchanligi) $P > \pi$ bo'lsa

- 1) elektrod musbat zaryadga ega;
- 2) elektrod manfiy zaryadga ega;
- 3) elektrodda $Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{n+}$ sodir bo'ladi;
- 4) elektrodda $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$ sodir bo'ladi.

- A) 1, 3 B) 2, 3 C) 2, 4 D) 1, 4

19. Kumush va kadmiy elektrolitlaridan iborat galvanik elementning EYuK hisoblansin? Agar $\varphi^0_{Ag} = 0.800B$; $\varphi^0_{Cd} = 0.250B$ bo'lsa

- A) 1.0 B) 1.05 C) 2.4 D) 1.4

20. Vodorod elektrodining konsentratsiya va bosimga bog'liqlik

potensialini qaysi formulada aniqlanadi?

- A) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}}$ B) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}}$ C) $\varphi_0 - 0.059 pH$
 D) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox][H^+]}{[Red]}$ E) $ox + ne^- + mH^+ \rightarrow Red$

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Metallarning elektrolitik eruvchanlik qobiliyati nima?
2. Potensiallar farqining vujudga kelish sababi?
3. Qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi qanday tushuntiriladi?
4. Elektrod potensial uchun Nernst formulasi?
5. Metallarning kuchlanishlar qatori; normal elektrod potensialiga ta'rif bering.
6. Normal Weston elementi va uning tarkibi, kimyoviy zanjir sxemasi va bu elementning EYuK ni topishdagi vazifasi?
7. Taqqoslash elektrodleri. Ularni ushbu ishni bajarishdagi o'rni? Kompensatsiya nuqtasini aniqlash.
8. Galvanik elementlar termodinamikasi. Galvanik elementlar uchun Gibbs-Gelmgolts tenglamasi.
9. Galvanik elementlar uchun Vant-Goffning izoterma tenglamasi
10. Kimyoviy galvanik elementlar. Daniel - Yakobi elementi. Daniel-Yakobi elementining EYuKni aniqlash.

IX. KIMYOVIY KINETIKA

Mavzuga oid qisqacha nazariy tushunchalar:

KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASI

Kimyoviy reaksiyalarni tekshirishda ikki masala muhim ahamiyatga ega:

1. Reaksiyaning muvozanat qaror topgandagi unumi, ya'ni kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi haqida va uni qanchalik chuqur borishi haqida **termodinamika** bashorat qiladi;

2. Reaksiya tezligi, ya'ni jarayon qancha vaqt davom etishini; tezlikka ta'sir etuvchi omillarni esa **kimyoviy kinetika** o'rgatadi.

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiya tezligini, tezlikni turli omillarga bog'liqligini, reaksiyani kechish yo'lini o'rgatadi. Ya'ni, reaksiyaga kirishuvchi reagentlar holati va ularni konsentratsiyasini, qo'shimcha moddalar ta'sirini, reaksiya sodir bo'layotgan idish o'lchami va shaklini, harorat va turli nurlar ta'sirini **kimyoviy reaksiya tezligiga** ta'sirini o'rgatadi.

Kimyoviy kinetikani bilish *kimyoviy qurilmalar yasash, sanoat jarayonlarini jadallashtirish va avtomatlashtirishda* zarur. Reaksiya tezligini oshirish va reaksiyaga halal beradigan qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish sanoatning ishlab chiqarish unumini oshirishga, xomashyodan to'laroq foydalanishga, kam vaqt ichida ko'p mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi. Turli dorilarni ta'sir kuchi ham ko'p jihatdan organizmda sodir bo'ladigan biologik jarayonlar tezligiga bog'liq.

Kimyoviy kinetika ikki bo'limdan iborat:

1) formal kinetika - reaksiya tezliklari va ularning matematik ifodalarini beradi.

2) molekulvar kinetika - kimyoviy reaksiyalarning mexanizmini o'rganadi.

Kimyoviy reaksiya tezligi turlicha bo'lishi mumkin. Masalan, portlash reaksiyasi sekundning milliondan bir ulushi mobaynida sodir bo'lsa, atmosferada temirning zanglashi oylar davomida, yer ostida qazilma boyliklarning hosil bo'lishi esa ko'p yillar mobaynida davom etadi.

Kimyoviy reaksiyalar xuddi darsliklarda tenglama tarzida ko'rsatilganidek, kamdan – kam bir bosqichda sodir bo'ladi. Kimyoviy reaksiya yozilganda, odatda, dastlabki va oxirgi holat ko'rsatiladi, xolos, ya'ni bu kimyoviy reaksiyaning matematik balansining ramziy ifodasidir. Aslida, reaksiyalar bir qancha oraliq bosqichlar orqali, ya'ni bir qator elementar jarayonlar orqali kechadi. Bu jarayonlarni aniqlash oraliq mahsulotlarni bilish murakkabligi tufayli qiyindir.

Demak, reaksiyada reagentlar, mahsulotlar, oraliq mahsulotlar ham qatnashishi mumkin. Shuning uchun jarayon tezligi umumiy tarzda emas, balki biror-bir komponentga nisbatan aniqlanadi.

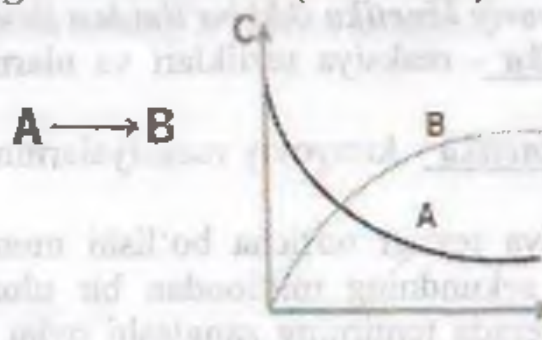
KIMYOVIY REAKSIYA TEZLIGI

Kimyoviy reaksiya tezligi deb, vaqt va hajm birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining o'zgarishiga aytiladi.

$$v = \frac{dC}{dt} \quad (\text{IX.1})$$

bu yerda, v - reaksiyaning kuzatilgan tezligi, C – konsentratsiya; t - vaqt.

Kimyoviy reaksiya tezligi vaqt funksiyasi bo'lib, vaqt o'tishi bilan uzluksiz o'zgarib boradi, ya'ni reagentlar (A) miqdori vaqt oralig'ida kamayib borsa, (B)-mahsulot esa ortib boradi. Natijada reaksiya tezligi ham har xil vaqtda turlicha bo'ladi. Bu o'zgarishlarning grafik ko'rinishi: (IX.1-rasm).



IX.1-rasm. Reagent (A) va reaksiya mahsuloti (B) konsentratsiyalarining vaqt birligida o'zgarishi

Moddalar ekvivalent miqdorda reaksiyaga kirishgani uchun reaksiya tezligini reaksiyaga kirishuvchi moddalardan yoki reaksiya natijasida hosil bo'layotgan mahsulotlardan birortasining konsentratsiyasini vaqtga qarab o'zgarishi bilan ifodalash mumkin. Odatda qaysi moddaning miqdorini aniq o'lchash (analiz qilish) oson bo'lsa, reaksiya tezligi ayni shu modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Reaksiya tezligi (v) hamma vaqt musbat ishorali bo'ladi. Shu sababli, agar reaksiyaning tezligi dastlabki moddalardan birortasining konsentratsiyasini o'zgarishi orqali o'lchansa dC/dt oldiga manfiy (-), reaksiya mahsulotlaridan birining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan o'lchanganda esa musbat (+) ishora qo'yiladi. Shunday qilib: agar moddaning konsentratsiyasi t_1 dan t_2 ga qadar o'tgan ma'lum vaqt oralig'ida $\Delta C = C_2 - C_1$ ga qadar o'zgarsa, unda reaksiyaning o'rtacha tezligi Δt vaqt oralig'ida quyidagiga teng bo'ladi:

$$V_{\text{ort}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{IX.2})$$

Modda konsentratsiyasining *cheksiz qisqa vaqt* ichida o'zgarishi reaksiyaning haqiqiy tezligi deyiladi

$$V = \pm \frac{dC}{dt} \quad (\text{IX.3})$$

Reaksiya tezligi moddalarning tabiatiga, haroratga, katalizatorga, konsentratsiya va boshqa omillarga bog'liq.

Reaksiya tezligi bilan modda konsentratsiyasi orasidagi bog'lanish massalar ta'siri qonuni bilan ifoda etiladi. Bu qonunga 1867 yilda Guldberg va Vaagelar ta'rif berishgan:

O'zgarmas haroratdagi kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari ko'paytinasiga to'g'ri proporsional.

Massalar ta'siri qonuniga muvofiq quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsa:



reaksiyaning tezligi quyidagicha qayd etiladi:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (IX.4)$$

Bu yerda, **k** – proporsionallik koeffitsiyenti bo‘lib, **tezlik konstantasi** deb ataladi va bu reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari 1 ga teng bo‘lgan vaqtdagi tezlik.

Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalar har birining konsentratsiyalari birga teng bo‘lsa:

$$v = k \quad \text{bo'ladi.}$$

Tezlik konstantasining qiymati – reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, haroratga va katalizatorga, erituvchining tabiatiga, pH bog‘liq bo‘lib, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasiga (yoki partial bosimga) bog‘liq emas. **k ning qiymati turli reaksiyalar tezligini solishtirish imkonini beradi.**

 Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflarga ajratilishini (klassifikatsiyasini) dastlab **Vant-Goff** taklif qildi. Vant-Goff klassifikatsiyasida reaksiyaning normal borishiga halal beruvchi va uni murakkablashtiruvchi ta'sirlar (*reaksiya vaqtida chiqadigan issiqlik, avtokataliz, idish devorlarining ta'siri va boshqalar*) hisobga olinmagan.

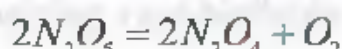
Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan **molekulyarligi va tartibi bilan xarakterlanadi.**

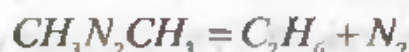
Kimyoviy reaksiya molekulyarligi deganda 1ta elementar aktida to'qnashgan molekulalar soni tushuniladi. Molekulyarligi bo'yicha

- monomolekulyar;
- bimolekulyar;
- uchmolekulyar reaksiyalar uchraydi.

1. **Monomolekulyar reaksiyalarni** sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin: $A \rightarrow B$ yoki $A \rightarrow B + C$

Bu xildagi reaksiyalarga ha'zi *ajralish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta gruppalanishi, izomerlanish reaksiyalari* misol bo'la oladi:





va gaz fazada boradigan $J_2=2I$ reaksiyalari monomolekulyar reaksiyalar jumla-sidandir. Monomolekulyar reaksiyalarning tezligi:

$$v = k \cdot C \quad \text{bilan ifodalanadi, yoki} \quad -\frac{dc}{dt} = kc \quad (\text{IX.5})$$

Bu yerda, C – dastlabki modda konsentratsiyasi (gazlardagi reaksiyalarda konsentratsiya o'rniga *partsiyal bosim* olinadi).

Monomolekulyar reaksiyalarda k ning o'lchami $1/\text{vaqt}$, ya'ni t^{-1} bilan ifodalanadi. Demak, k -ning son qiymati vaqtning qanday o'lchov birligida olinishiga bog'liq.

k -ni topish uchun (IX.5) tenglamani integrallash kerak:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad \text{yoki} \quad -\frac{dc}{c} = kdt, \quad \text{bundan,} \quad -\ln C = kt + A \quad \text{kelib}$$

chiqadi,

bu yerda, A —integrallash konstantasi, $t=0$ bo'lganda $A = -\ln C_0$ bo'ladi. C_0 - olingan moddaning dastlabki konsentratsiyasi; C esa t vaqtdagi konsentratsiya. A ning qiymatini o'rniga qo'ysak:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}; \quad k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C}$$

Bundan, t – vaqtdagi konsentratsiya (C)

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (\text{IX.6}) \quad \text{kelib chiqadi.}$$

 Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning miqdorini ularning konsentratsiyasi bilan emas, balki olingan moddalarni *mol soni* bilan ifodalaylik. Reaksiyaning boshlanishida, ya'ni $t=0$ bo'lganda, V hajmda a – mol modda bor deb faraz qilaylik. t vaqt o'tgandan so'ng X mol modda reaksiyaga kirishgan bo'lsin.

Demak, dastlabki moddaning t vaqtdagi miqdori $(a-x)$ mol ga teng va:

$$C_0 = \frac{a}{V}; \quad C = \frac{a-x}{V}; \quad \frac{1}{V} \cdot \frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

bo'ladi. Bu ifodalarni (IX.5) tenglamaga qo'ysak:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (\text{IX.7})$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaga hajm (V) kiritilgan emas, demak, *monomolekulyar reaksiyalarning tezligi suyultirishga bog'liq bo'lmaydi*, ya'ni reaksiya aralashma suyultirilsa, tezlik o'zgarmaydi. Boshqacha qilib aytganda, reaksiyadan so'ng olingan moddaning miqdori gazlar uchun umumiy bosimga bog'liq emas.

Amaliy masalalar uchun k -ning qiymatini (IX.7) tenglamadan topish ancha qulay. Bu tenglama integrallansa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

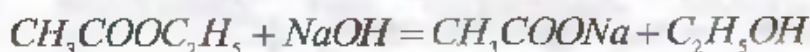
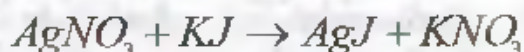
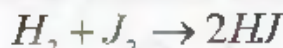
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}; \quad k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (\text{IX.8})$$

a va x o'z navbatida – reaksiya uchun olingan va reaksiyaga kirishgan moddaning miqdori

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (\text{IX.9})$$

2. Bimolekulyar reaksiyalarga

$A+B \rightarrow C$ yoki $2A \rightarrow B$ tipidagi reaksiyalar misol bo'ladi



Reaksiya uchun A va B moddalardan a va b mol miqdorlarda olingan deb faraz qilaylik. Agar moddalarning t vaqt ichida reaksiyaga kirishgan miqdori x mol bo'lsa, bu paytda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi:

$$\frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}$$

bo'ladi, bu yerda, V – reaksiya uchun olingan moddalarning umumiy hajmi.

Demak,

$$\frac{1}{v} \frac{dx}{dt} = \frac{k^1}{V^2} (a-x)(b-x)$$

yoki

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k^1}{V} (a-x)(b-x)$$

Demak, bimolekulyar reaksiyalarning tezligi umumiy hajmga teskari mutanosib yoki gaz reaksiyalar uchun umumiy bosimga to'g'ri mutanosibdir.

$$k = \frac{k^1}{v} \quad \text{deb olsak:}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (\text{IX.10}) \quad \text{bo'ladi:}$$

Bimolekulyar (umuman, ko'p molekulyar) reaksiyalar tezligini suvultirishga bog'liqligi yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdi.

Hajm o'zgarmagandagina k o'zgarmas bo'ladi, uning qiymati (IX.12) tenglamadan topiladi.

Agar **A** va **B** moddalar ekvivalent miqdorda olinsa ($a=b$) (IX.10) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (\text{IX.11})$$

IX.11 tenglama integrallansa:

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right] \quad (\text{IX.12})$$

yoki

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{IX.13})$$

kelib chiqadi.

Agar **A** va **B** moddalarning dastlabki konsentratsivalari har xil bo'lsa, (IX.12) tenglama integrallanganda quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b} \left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right] \quad \text{va bu tenglama}$$

integrallansa: $kt = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + A$ kelib chiqadi.

A – integrallash doimiyligi

$$A = \frac{1}{a-b} [\ln b - \ln a] \quad (\text{IX.14})$$

Demak,

$$kt = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x) + \ln b - \ln a]$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{IX.15})$$

(IX.13) va (IX.15) tenglamalardan k ning o'lchamini aniqlash mumkin:

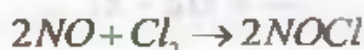
$$[k] = [t^{-1} \cdot c^{-1}] \quad (\text{IX.16})$$

Demak, $k = [t^{-1} m^{-1} M^3]$ ya'ni **l/mol-sek** bilan ifodalanadi, bunda

$$c = \frac{m}{V}$$

Bimolekulyar reaksiyalarning tezligi hajm o'zgarishi (suyultirish) bilan o'zgaradi.

3. **Uch molekulyar reaksiyalar** kamroq uchraydi



misol bo'la oladi. Lekin bu xil reaksiyalar ko'pincha *idish devorlari ishtirokida* boradigan jarayonlarda ko'proq uchraydi:



M – idish devorlari.

Uch molekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasini yuqorida ko'rib o'tilgan usullar yordamida topish mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi o'zaro teng bo'lsa uch molekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasi:

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad (\text{IX.17})$$

REAKSIYA TARTIBI

Reaksiya tartibi reaksiya tezligining qaysi darajadagi konsentratsiyasiga bog'liqligini ko'rsatadi, ya'ni reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqarilganiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tartibi o'sha darajani ko'rsatuvchi songa teng bo'ladi. Masalan, $V = kC_1^m C_2^n$ bo'lsa, $p+t$ yig'indisi reaksiyaning tartibini bildiradi.

Kimyoviy reaksiyalar:

- birinchi tartibli $V = kC$
- ikkinchi tartibli $V = kC^2$ (IX.18)
- uchinchi tartibli $V = kC^3$

hatto nolinchi va kasr tartibli bo'lishi mumkin. Kasr tartib murakkab reaksiyalarda uchraydi. Ba'zi geterogen reaksiyalarda reaksiya tezligi konsentratsiyaga bog'liq bo'lmaydi. Ular nolinchi tartibli hisoblanadi $V=k$. Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o'zgarmasa, bunday reaksiya ham nolinchi tartibli bo'ladi. Radioaktiv moddalarning parchalanishi ham nol tartibli reaksiyalardir.

Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi oddiy bir bosqichli reaksiyalarda mos keladi. Quyidagi ikki holda tartibi va molekulyarligi mos kelmaydi:

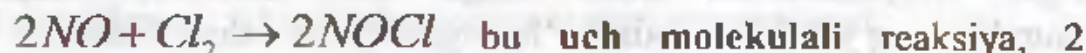
1. Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan biri yoki bir nechtasining konsentratsiyasi doimiy (o'zgarmas) bo'lsa; masalan, eflirlarning gidrolizi:



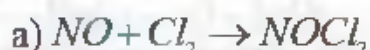
Suvning miqdori deyarli o'zgarmaydi.

$V = KC_{CH_3COOC_2H_5} \cdot C_{H_2O} = K \cdot C_{efir}$ Reaksiya ikki molekuli, lekin birinchi tartibli.

2. Reaksiya bosqichma-bosqich borsa;



bosqichda boradi:



Birinchi bosqich tez boradi va $NOCl_2$ beqaror modda. Ikkinchi bosqich sekin boradi va reaksiya tezligi shu bosqich tezligi bilan o'lanadi:

$$V = kC_{NOCl_2} \cdot C_{NO}$$

Reaksiya uch molekulyar, lekin ikkinchi tartibli hisoblanadi.

Demak, bosqichli reaksiyalarning tezligi va tartibi *eng sekin boradigan bosqich tezligi va tartibi bilan o'lanadi.*

REAKSIYA TARTIBINI ANIQLASH USULLARI

Ko'rinishidan reaksiyalarning kinetik tartibi stexiometrik koeffitsiyentlarining yig'indisidan aniqlash mumkin. Aslida unday emas, aslida reaksiya tartibi faqat tajriba natijasida topiladi.

Reaksiya tartibini aniqlash, uning mexanizmini oydinlashtirishga imkon beradi. Xususiy va umumiy reaksiya tartiblari mavjud. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning faqat bittasining konsentratsiyasini o'zgarishi orqali tartibi aniqlansa, *u xususiy reaksiya tartibi* deyiladi. Xususiy reaksiya tartibi bir necha usullarda aniqlanadi:

1. **O'rniga qo'yish usuli** (*molekulyar tenglamalarga muvofiq kelish*)

2. **Yarim yemirilish davrini aniqlash**

3. **Grafik usul**

4. **Vant-Goff usullari**

1. **O'rniga qo'yish usuli** — bu usulning mohiyati shundan iboratki, unda olingan tajriba natijalari, ya'ni konsentratsiyalar qiymati va unga mos keluvchi reaksiya boshlangan vaqt har bir tartibli reaksiyaning kinetik tenglamalariga qo'yib tekshiriladi. Qaysi tartibli reaksiya tenglamasiga mos kelsa, o'sha tartibli bo'ladi. Agar tenglamalardan hech biriga mos kelmasa, reaksiya murakkabroq yo'l bilan sodir bo'layotganligidan dalolat beradi.

0 chi tartibli reaksiyalar uchun $\rightarrow K_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C)$;

I chi tartibli reaksiyalar uchun $\rightarrow K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ yoki $K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A}{A-X}$;

II chi tartibli reaksiyalar uchun $\rightarrow K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$;

III chi tartibli reaksiyalar uchun $\rightarrow K_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{(C_0^2 - C^2)}{2 \cdot (C_0^2 \cdot C^2)}$ kinetik

tenglamalar.

2. Yarim ajralish vaqti usuli. Bu usulda reaksiya uchun olingan moddalarning yarmi reaksiyaga kirishishi uchun ketgan vaqt o'lanadi. Dastlabki moddaning yarmi reaksiyaga kirishgan vaqtni

$t_{1/2}$ bilan belgilaylik. Xning qiymati $\frac{a}{2}$ ni mono-, bi- va uch molekulyar reaksiyalarning tenglamalariga qo'ysak, quyidagi ifodalar kelib chiqadi:

$t_{1/2} = \frac{C_0}{K_0} \cdot 2$ - 0 chi tartibli reaksiyalar uchun

$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k}$ - monomolekulyar

reaksiyalar uchun

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a} = \frac{1}{k} a^{-1} \quad \text{yoki} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{C_0 - 1/2 C_0}{C_0 \cdot 1/2 C_0} = \frac{1}{k C_0} \quad (\text{IX.19})$$

Demak, bimolekulyar reaksiyalarning yarim yemirilish davri boshlang'ich konsentratsiyaga teskari proporsional.

Shunday qilib, **birinchi tartibli reaksiya uchun** yarim yemirilish vaqti dastlabki moddaning boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Ikkinchi tartibli reaksiya uchun yarim ajralish vaqti konsentratsiyaning birinchi darajasiga teskari proporsional.

Uchinchi tartibli reaksiya uchun esa konsentratsiyaning (aktivlikning) ikkinchi darajasiga teskari proporsional:

$$t_{1/2} = \frac{3}{k} a^{-2} \quad \text{yoki} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{K \cdot C_0^2} - \text{uch molekulyar}$$

reaksiyalar uchun.

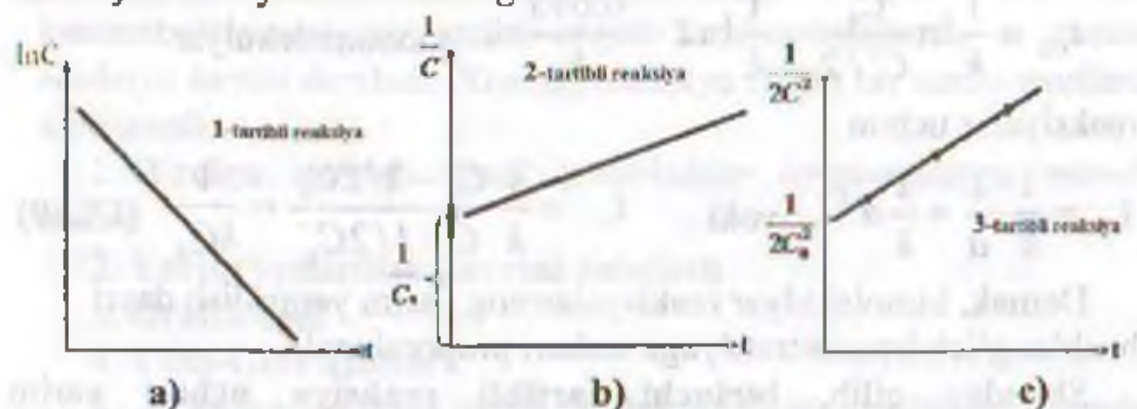
Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki $t_{1/2}$ bilan dastlabki konsentratsiya (a) orasida ma'lum bir bog'lanish bor. Bu bog'lanishni (*dastlabki moddalar ekvivalent miqdorda olinganda*) umumiy ko'rinishda quyidagicha ifoda qilish mumkin:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (\text{IX.20})$$

bu yerda: n - reaksiya tartibi.

Bu usulda reaksiya tartibi aniqlanganda bir necha dastlabki konsentratsiyalar bilan tajriba o'tkaziladi. Olingan natijalar yuqorida keltirilgan tenglamalarning qaysi birini qanoatlantirsa, reaksiya shu tartibda boradi.

3. Grafik usul → grafik usulda konsentratsiyaning turli funksiyalarini vaqtga bog'liqligini ifodalovchi grafiklar tuziladi. Qaysi grafikda bog'liqlik to'g'ri chiziq bilan ifodalansa, xuddi o'sha funksiya reaksiya tartibini belgilab beradi.



IX.2-rasm. Reaksiya tartibini ifodalovchi grafiklar:

- a) 1-tartibli reaksiyalar uchun;
- b) 2-tartibli reaksiyalar uchun;
- c) 3-tartibli reaksiyalar uchun.

4. Vant-Goff usuli → Vant-Goff usulida ikki xil boshlang'ich konsen-tratsiya C_1 va C_2 larda tajri-ba o'tkaziladi va tezliklari o'lchanadi. Natijalar quyidagi formulaga qo'yiladi

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta C_1}{\Delta t} - \lg \frac{\Delta C_2}{\Delta t}}{\lg C_1 - \lg C_2}; \quad (\text{IX.21})$$

$n=1$ bo'lsa, birinchi tartibli; $n=2$ bo'lsa, reaksiya ikkinchi tartibli bo'ladi.

REAKSIYA TEZLIGIGA HARORATNING TA'SIRI

Reaksiya borayotganda harorat ko'tarilgan sari reaksiyaning tezligi orta boradi va reaksiyaning tezlik konstantasi o'zgaradi hamda haroratning ta'siri sezilarli bo'ladi.

Ko'pchilik reaksiyalarda harorat har 10°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 2-4 marta ortadi (Vant-Goff qoidasi).

Haroratning reaksiyaga ta'siri miqdoriy jihatdan Vant-Goff-Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi.

Vant-Goffning izobarik tenglamasiga ko'ra:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{IX.22})$$

bo'ladi. Bu yerda: K - muvozanat konstantasi; ΔH - issiqlik effekti; R - gazlarning universal doimiysi. $K = \frac{k_1}{k_2}$ bo'lganligidan issiqlik effekti (ΔH) ni E ga teng deb qabul qilsak:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (\text{IX.23})$$

(IX.23) tenglama integrallanganda:

$$\int d \ln k = \frac{E}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (\text{IX.24})$$

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + c \quad (\text{IX.25})$$

hosil bo'ladi, bunda c - integrallash konstantasi. Agar $c = \ln k_0$ qabul qilinsa, u holda

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

yoki

(IX.26)

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

k_0 – eksponenta oldidagi son bo‘lib, uning fizik ma’nosi reaksiyaning aktivlanish energiyasi nolga teng bo‘lgandagi tezlik konstantasini qiymatini ifodalaydi.

e – natural logarifm asosi.

Tezlik konstantasini haroratga bog‘liqligini ifodalaydigan (IX.25) tenglama **Arrenius-Vant Goff qonunining matematik ifodasi** hisoblanaadi.

Agar reaksiyaning tezlik konstantalari qiymatlari T_1 va T_2 haroratlarda topilgan bo‘lsa, unda reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblab topish mumkin.

$$\int_{k_1}^{k_2} \ln k = \frac{E}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (\text{IX.27})$$

(IX.27) tenglamani T_1 dan T_2 gacha integrallasak:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{IX.28})$$

$$E = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad \text{yoki} \quad E = \frac{2,31g \frac{k_2}{k_1} RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad \text{bo‘ladi.} \quad (\text{IX.29})$$

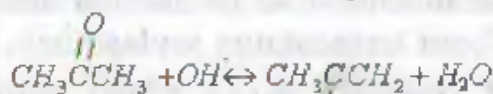
E – **aktivlanish energiyasi** kimyoviy reaksiya sodir bo‘lishi uchun zarur bo‘lgan eng kichik qo‘shimcha energiyadir. Aktivlanish energiyasi 1g-mol modda uchun hisoblanadi va joulda o‘lchanadi. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi qancha katta bo‘lsa, reaksiyaning tezligi shuncha kichik bo‘ladi, reaksiya sust boradi, aktivlanish energiyasi kichik bo‘lgan reaksiyalar tez boradi.

Tajriba qismi:

8 - LABORATORIYA ISHI KIMYOVIY REAKSIYALARNING TEZLIK KONSTANTASINI ANIQLASH

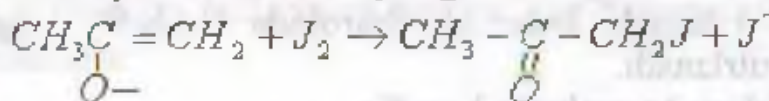
Ishning mavzusi va maqsadi: Atsetonning yodlash reaksiyasini tezlik konstantasini aniqlash. Kislotali muhitda atsetonni yodlash reaksiyasining tezlik konstantasi aniqlanadi.

Laboratoriya ishini bajarish uchun kerakli qurilma va reaktivlar: 0,1n KJ eritmasi, 1n HCl, kolba, sekundomer, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, atseton, kraxmal eritmasi, byuretk, shtativ, distillangan suv.



1)

1. Atsetonni yodlash reaksiyasi
2. Anion yod bilan reaksiyasiga kirishadi:



2)

Birinchi bosqich tezligi sekin, ikkinchi bosqich esa juda katta tezlik bilan oxirigacha boradi. Ma'lumki, bosqichma – bosqich boradigan jarayonlar tezligi eng sekin kechadigan bosqich tezligi bilan aniqlanadi. Shuning uchun jarayonning umumiy tezligi sekin boruvchi – birinchi bosqich tezligi bilan o'lchanadi. Binobarin, reaksiyaning tezligi atseton va vodorod ionlari (katalizator) konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Reaksiya davomida kislota (HJ) hosil bo'lishi, H^+ ionlarining ortib borishiga va reaksiyani yanada tezlashishiga olib keladi. Reaksiya davomida katalizator rolini bajaruvchi moddalar hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar **avtokatalik reaksiyalar** deyiladi.

Atsetonni yodlash reaksiyasining tezligi

$$-\frac{dc}{dt} = K(C_{\text{ats}}^0 - C_x)(C_{\text{H}^+}^0 + C_x) \quad \text{tenglama bilan ifodalanadi.}$$

$(C_{H^+}^0 + C_x)$ da + - ishora reaksiya davomida H^+ ionlarning ortib borishini ko'rsatadi.

C_{at}^0 – atsetonning boshlang'ich normal konsentratsiyasi, mol/l

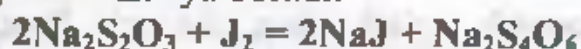
$C_{H^+}^0$ – vodorod ionlarining boshlang'ich konsentratsiyasi, mol/l

C_x – t vaqt ichida reaksiyaga kirishgan atsetonning konsentratsiyasi

$$\text{Bunda: } K = \frac{2,303}{t(C_{at}^0 - C_{H^+}^0)} \lg \frac{C_{at}^0 (C_{H^+}^0 + C_x)}{C_{H^+}^0 (C_{at}^0 - C_x)} \quad (\text{IX.30}) \text{ kelib chiqadi.}$$

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: yodning 0,1n eritmasidan pipetka yordamida 25 ml olib 250 ml hajmli o'lchov kolbasiga qo'yiladi. Unga HCl ning 1n eritmasidan 25 ml hamda distillangan suvdan 190 ml qo'shiladi. Kolbani termostatga joylashtirib, 10 - 20 daqiqa o'tgach 2 ml atseton (zichligi 0,792 g/ml) solinadi va kolbaning belgisigacha distillangan suv solib, tez chayqatiladi. *Yodning boshlang'ich konsentratsiyasi aniqlanadi.* Buning uchun pipetka yordamida 25 ml aralashmadan olib oldindan titrlash kolbasiga solib qo'yilgan (15 ml) $NaHCO_3$ ning 0,1n eritmasi ustiga quyiladi va 2-3 tomchi *kraxmal* ishtirokida $Na_2S_2O_3$ ning 0,01n eritmasi bilan titrlanadi.

Bunda quyidagicha reaksiya boradi:



Bu reaksiya pH – qiymati 7 – 6 atrofida bo'lganda sodir bo'ladi. pH – qiymati o'zgarsa, reaksiya boshqacharoq kechadi. Shu muhitni ta'minlash uchun $NaHCO_3$ qo'shiladi.

Aralashmadan analizga olish vaqti tajribaning boshlanish vaqti hisoblanadi va sekundomer yurgiziladi. Reaksiyaning borishini ma'lum vaqtlardan so'ng reaksiya aralashmadagi yodning konsentratsiyasini yuqorida aytilgan usul bilan ($Na_2S_2O_3$ bilan titrlab) aniqlash orqali kuzatiladi/

Reaksiyaga kirishgan atseton konsentratsiyasi quyidagi tenglama asosida

$$C_x = \frac{C_{Na_2S_2O_3}}{2} \cdot \frac{V_0 - V_t}{25} \quad \text{hisoblanadi:}$$

V_0 – $Na_2S_2O_3$ eritmasining birinchi titrlashga sarf bo'lgan hajmi

($t=0$ da), ml.

$V_t - Na_2S_2O_3$ eritmasining ma'lum vaqtdan so'ng titrlashga sarf bo'lgan hajmi, ml.

$C - Na_2S_2O_3$ eritmasining normal konsentratsiyasi, mol/l

Tajriba natijalari jadvalga yoziladi. Bu ma'lumotlarni (IX.30) tenglamaga qo'yib «K» hisoblanadi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

Vaqt, Minutda	Titrlashga sarf bo'lgan $Na_2S_2O_3$ eritmasining hajmi, ml	C_1 g-ekv/l	$C_{n,}^0$ g-ekv/l	$C_{n,}^{0+}$ g-ekv/l	Tezlik konstantasi, K
0				0,1	
15				0,1	
30				0,1	
45				0,1	

Arrenius tenglamasidan reaksiyaning tezlik konstantasi va faollanish energiyasi aniqlanadi. Agar tajriba 2 xil haroratda o'tkazilib, haroratning har qaysisini uchun tezlik konstantasi aniqlansa, reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti (γ) ni hisoblab topish mumkin:

$$\gamma = \frac{K_{t+0}}{K_t} \quad (IX.31)$$

Indeks t shu konstantaga mos keladigan haroratni ko'rsatadi.

Birorta berilgan reaksiya tezlik konstantasini ikki xil haroratda aniqlab (masalan: 25 – 35°C), aktivlanish energiyasini (IX.29) tenglama yordamida hisoblab topish mumkin.

9 - LABORATORIYA ISHI

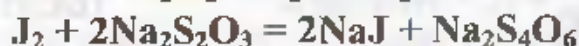
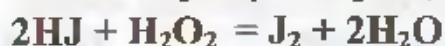
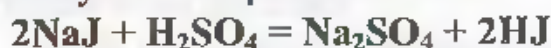
HJni VODOROD PEROKSID BILAN OKSIDLANISH REAKSIYASINING TEZLIK KONSTANTASINI VIRTUAL STENDDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: bilimlarni kengaytirish va chuqurlashtirishga mo'ljallangan laboratoriya mashg'uloti bo'lib, maqsad talabalarni axborot kommunikatsion texnologiyalardan darslarda to'liq hamda to'g'ri foydalanishga o'rgatish. Bunda talabalar olgan bilimlarini kompyuterda mavzuga oid laboratoriya ishini bajarish bilan mustahkamlaydilar.

Laboratoriya ishining mazmuni: $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$ reaksiyaning tezlik konstantasini $(NH_4)_2MoO_4$ katalizator ishtirokida aniqlash.

Yuqoridagi reaksiyaning tezligi vodorod peroksidning konsentratsiyasiga bog'liq. Uning konsentratsiyasini o'zgarishi ekvivalent ravishda reaksiya natijasida hosil bo'ladigan yodning konsentratsiyasini natriy tiosulfat eritmasi yordamida titrlash orqali aniqlanadi.

Jarayon 3 bosqichda kechadi:



Bunda (1) va (3) reaksiyalar juda katta tezlik bilan ketadi. Shuning uchun jarayonning tezligi (2) reaksiyaning tezligiga bog'liq bo'ladi. Eritmada natriy yodid yodni natriy tiosulfat bilan titrlash jarayonida qayta hosil bo'lib, NaJ va HJ larning konsentratsiyalari amalda o'zgarmaydi. (2) reaksiyaning tezligi faqat vodorod peroksidning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib qoladi. *Reaksiya 1 – tartibli kinetik tenglama bo'yicha sodir bo'ladi.*

Reaksiya tezligini aniqlash reaksiya aralashmaga ma'lum miqdorda tiosulfat eritmasi qo'shib borganda ajralib chiqayotgan yodni kraxmal rangini ko'kartirish vaqtini o'lchashga asoslangan.

Laboratoriya ishini bajarish tartibi: 200 ml kolbaga 25 ml 0,4 massa ulushli (%) natriy yodid eritmasi va 2,5 ml 2,0 mol/l sulfat

kislota eritmalaridan quyiladi. Agar reaksiya katalizator ishtirokida olib borilsa, 1-2 tomchi 0,005 n ammoniy molibdat eritmasidan solinadi. So'ngra, kolbaga byuretkadan 0,5 ml 0,025 mol/l natriy tiosulfat eritmasidan va 5 tomchi 0,5 massa ulushi (%) kraxmal eritmasidan qo'shiladi. Eng oxirida 0,025 mol/l konsentratsiyali H_2O_2 eritmasidan 5 ml solinadi. Kolbadagi aralashma yaxshilab aralashtiriladi va ko'k rang hosil bo'lgach, sekundomer yurgiziladi va shu vaqt reaksiyaning boshlanish vaqti (t_0) deb hisoblanadi. Shu zahoti byuretkadan 0,5 ml natriy tiosulfat eritmasidan qo'shiladi, eritma chayqatiladi. Bunda eritma rangsizlanadi. Eritma qayta ko'k rangga kirishi bilan sekundomer ko'rsatkichi (t_1) yozib olinadi. Sekundomerni o'chirmasdan turib shu tariqa, natriy tiosulfat eritmasidan 0,5 ml dan qo'shishni 5 marotaba qaytariladi.

Reaksiya oxirgacha borishini tezlatish uchun reaksion aralashmaga 5 tomchi ammoniy molibdat eritmasidan qo'shiladi. *Ajralib chiqqan yodni* byuretkadagi tiosulfat eritmasi bilan oqarguncha titrlanadi. Titrlash uchun sarf bo'lgan tiosulfat eritmasining umumiy hajmi (A) reaksiya uchun olingan peroksid hajmiga ekvivalent bo'ladi. Tajriba natijalari jadvalga yozib boriladi.

Tajribada olingan natijalarini qayd qilish jadvali:

№	Ayni paytda qo'shilgan $Na_2S_2O_3$ hajmi, ml	Tajriba boshidan eritma ko'k rangga kirguncha		K, C^{-1}
		o'tgan vaqt, sekunda	qo'shilgan $Na_2S_2O_3$ hajmi, X ml	
1				
2				
3				
4				
5				
6	A=			

Olingan natijalar birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasiga qo'yib tezlik konstantalarining qiymati hisoblanadi

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{A}{A-X} \quad (IX.32)$$

Amaliy mashg'ulot.

Mavzuga oid misollar

1. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. 30 minutdan keyin dastlabki moddaning necha foizi parchalanadi va 50 % modda parchalanishi uchun qancha vaqt kerak?

Yechish: birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad \text{dan} \quad \frac{K \cdot t}{2,303} = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 30}{2,303} = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$0,0417 = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{a}{a-x} = \text{anti} \lg 0,0417 = 1,101$$

$$1,101a - a = 1,101x$$

$$0,101a = 1,101x$$

$$\frac{x}{a} = \frac{0,101}{1,101} = 0,0917 \text{ yoki } 9,17 \%$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 2,166 \cdot 10^2 \text{ min.}$$

2. Metilaminning 913K haroratda degidridlanish reaksiyasi $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$ ning tezlik konstantasi $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ga teng. Qancha vaqtdan so'ng metilamin konsentratsiyasi 2 marta kamayadi?

Yechish: reaksiya birinchi tartibli ekanligini inobatga olib

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K} \text{ formuladan foydalanamiz:}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{5 \cdot 10^{-3}} = 136 \text{ s}$$

3. Etilatsetning ishqor bilan sovunlanish reaksiyasining tezlik konstantasi $5,4 \text{ Kmol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^3$. Agar efir va ishqorning

boshlang'ich konsentratsiyalari $0,02 \text{ Kmol/m}^3$ ga teng bo'lsa, 10 minut vaqt davomida reaksiyaga kirishgan efir miqdorini aniqlang.

Yechish: Tezlik konstantasining o'lchov birligidan ko'rinib turibdiki, ushbu reaksiya ikkinchi tartibli reaksiya. Reaksiya uchun olingan moddalar boshlang'ich konsentratsiyalari teng deb olinsa

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \text{ tenglamadan foydalanamiz:}$$

$$5,4 = \frac{1}{10} \cdot \frac{x}{0,02(0,02-x)}$$

$$x = 0,0103 \text{ yoki } 51,9 \%$$

4. Torfni qazib olish paytida yaxshi saqlangan qadimgi odam gavdasining qoldiqlari topildi. Qoldiqni tahlil qilish natijasida aniqlandiki, yarim ajralish davri $t_{1/2}=9840$ yilga teng bo'lgan aminokislotalarning parchalanishi $24,5\%$ ni tashkil etar ekan. Shu asosda qadimgi odamning vafot qilgan vaqti aniqlansin.

Yechish: tirik organizmdagi aminokislotalarning parchalanishi birinchi tartibli reaksiyaga misol bo'ladi. Parchalanish mahsulotlarini yig'ilib qolishi asosida parchalanishning davom etgan vaqtini hisoblash mumkin.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K} \text{ dan } K = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

$$K = \frac{0,693}{9840} = 7,04 \cdot 10^{-5} \text{ yil}^{-1} \text{ va}$$

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad a = 100 \% \quad x = 24,5 \%$$

$$t = \frac{2,303}{K} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{7,04 \cdot 10^{-5}} \lg \frac{100}{100-24,5} = 3,27 \cdot 10^4 \lg \frac{100}{75,5} = 32713,13245 = 32713 \cdot 0,091 = 2992$$

Demak, qadimgi odam 2992-yil avval vafot etgan ekan.

5. Reaksiyaning tezlik konstantasi 300K da $0,04$, 350K da $0,8$ bo'lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

$$\text{Yechish: } \lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} \text{ dan foydalanamiz:}$$

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 300 \cdot 350 \cdot \lg \frac{0,8}{0,04}}{350 - 300} = 52311 \text{ J/mol} =$$

52,31 kJ/mol

6. 293K da katalizator berilgan reaksiyaning aktivlanish energiyasini 20 kJ/mol ga kamaytiradi. Katalizator ishtirokida reaksiya tezligi necha marta ortadi?

Yechish: Arrenius tenglamasidan foydalaniladi. Uni katalizatorsiz reaksiya va katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun yozib olamiz.

$$\lg K_1 = \lg K_0 - \frac{E_1}{RT} \text{ katalizatorsiz reaksiya uchun}$$

$$\lg K_2 = \lg K_0 - \frac{E_2}{RT} \text{ katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun}$$

$$\lg K_2 - \lg K_1 = \frac{E_2}{RT} - \frac{E_1}{RT}$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_2 - E_1}{2,303RT} = \frac{20}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 293} = 3,565$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = 3,565$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = 3673 \text{ marta ortadi.}$$

7. Reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti 3 ga teng. Reaksiya tezligi 60 marta ortishi uchun haroratni necha gradusga oshirish kerak?

$$\text{Yechish: } \lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta T}{10} \lg \gamma \text{ dan foydalanamiz:}$$

$$10 \lg 60 = \Delta T \lg 3$$

$$\Delta T = \frac{10 \lg 60}{\lg 3} = \frac{10 \cdot 0,7782}{0,4771} = 37,27^\circ$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. $2A + B \rightleftharpoons 2D$ reaksiya berilgan. A moddaning dastlabki konsentratsiyasi 1,5 mol/l, B moddaning 3 mol/l. Reaksiya tezlik konstantasi $0,4 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Reaksiyaning dastlabki vaqtdagi tezligi va A moddaning 75% reaksiyaga kirishgan vaqtdagi tezligini hisoblang.

2. Azot (I) – oksidning oltin sathida yuqori haroratda parchalanishi $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ tenglama bo'yicha kechadi. Reaksiyaning 900°C dagi tezlik konstantasi $5 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Azot (I) oksidning dastlabki konsentratsiyasi 3,2 mol/l. Reaksiyaning dastlabki va 0,8 mol azot (I) – oksid parchalangan vaqtdagi tezliklarini hisoblang.

3. Birinchi tartibli reaksiyada 3 soatda reaksiya uchun olingan moddaning yarmi reaksiyaga kirishdi. Xuddi shu sharoitda 75% modda reaksiyaga kirishishi uchun qancha vaqt kerak?

4. Berilgan haroratda 10 soat ichida 30% modda parchalandi. 99% modda qancha vaqtda parchalanadi?

5. Vodorod peroksidining parchalanishi birinchi tartibli reaksiya qonuniga bo'ysunadi. Reaksiyaning tezlik konstantasi $0,05081 \text{ min}^{-1}$. Reaksiyaning yarim yemirilishi davri va 99,9 % modda parchalanishi uchun ketadigan vaqtni hisoblang.

6. Birinchi tartibli reaksiyada 25% modda 25 minutda reaksiyaga kirishdi. Reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblang.

7. Reaksiya tezligi 90 marta ortishi uchun haroratni necha gradusga ko'tarish kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 2,7.

8. Vodorod yodidning parchalanish reaksiyasining 356°C dagi tezlik konstantasi $8,09 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Reaksiyaning 374°C dagi tezlik konstantasini hisoblang. Harorat koeffitsiyenti 2.

9. Reaksiyaning tezlik konstantasi 298 va 323 K da mos ravishda $9,3 \cdot 10^{-3}$ va $8,06 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ga teng. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

10. Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini 60 kJ/mol dan 20 kJ/mol ga pasaytiradi. 300 K da katalizator harorat koeffitsiyentiga qanday ta'sir qiladi?

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Ikki xil haroratda aniqlangan tezlik konstantalari asosida reaksiyani aktivlanish energiyasini, T_3 haroratda tezlikni harorat koeffitsiyentini va moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi C_0 bo'lgan sharoitda t vaqtdan keyingi modda konsentratsiyasini aniqlang. *Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi mos keladi.*

No	Reaksiya	T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	min	C_0 , mol/l
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,09
2	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	456,9	$0,0942 \cdot 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	628,4	0,0000809	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2NO \rightarrow N_2 + O_2$	525,2	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2	65	1,75
9	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$	298,2	0,00203	288,2	0,000475	338,2	32	0,93
10	$PH_3 \rightarrow P_{(s)} + 3/2H_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$	552,2	0,0000609	593,2	0,00132	688,2	35	2,5
12	$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67
13	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$	655,0	0,0053	745,0	0,676	698,2	104,5	0,8
15	$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$CH_3OHCH_2Cl + KOH \rightarrow CH_3OHCH_2OH + KCl$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$CH_3ClCOOH + H_2O \rightarrow CH_3OHCOOH + HCl$	353,2	0,0000222	403,2	0,00237	423,2	26	0,50
18	$CH_3CO_2C_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3CO_2Na + C_2H_5OH$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$CH_3CO_2CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$	298,2	0,000653	308,2	0,01663	313,2	25	1,60
20	$CH_3CO_2CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$	298,2	0,01609	308,2	0,3784	323,2	80	2,96
21	$CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + C_2H_5OH$	273,2	0,0002056	313,2	0,01094	298,2	67	3,55
22	$2CH_3O + NaOH \rightarrow HCO_2Na + CH_3OH$	323,2	0,0055	358,2	0,2940	338,2	5	0,5
23	$(CH_3)_3SO_4 + NaI \rightarrow CH_3I + Na(CH_3)_3SO_4$	273,2	0,029	298,2	1,04	285,8	100	3,89
24	$C_6H_5CH_2Br + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5CH_2OC_2H_5 + HBr$	298,2	1,44	338,2	7,01	318,2	90	2,67
25	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85
26	$2CH_3O + NaOH \rightarrow HCO_2Na + CH_3OH$	298,2	0,756	328,2	35,5	318,2	90	1,85

O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar

1. Kimyoviy kinetika. Kimyoviy reaksiya tezligi va unga ta'sir etuvchi omillar nimalar?
2. Kimyoviy reaksiyalar tartibi va molekulyarligi.
3. Oddiy va murakkab reaksiyalar qanday reaksiyalar?
4. Reaksiya tartibi deb nimaga aytiladi? Reaksiya tartibini aniqlash usullari.
5. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri qanday namoyin bo'ladi?
6. Aktivlanish energiyasi.
7. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o'rganishning amaliy ahamiyati.
8. Kimyoviy reaksiyalarni molekulyar va kinetik jihatdan sinflanishi.
9. Kataliz tushunchasi. Kataliz nazariyalari. Fermentativ kataliz.
10. Gomogen va geterogen katalizlar.

FIZIKAVIY KIMYO FANI BO'YICHA AYRIM ATAMALARNI IZOHLI LUG'ATI

Kimyo – moddalarning tarkibi, tuzilishi, xossasi, o'zgarishi va ular bilan bog'liqlik haqidagi fan.

Termodinamik sistema – yetarlicha ko'p miqdordagi molekulalar (*struktura hirliklari*)dan tashkil topgan tabiatning istalgan obykti bo'lgan va tabiatning boshqa obyektlaridan haqiqiy yoki faraz qilingan sathlar chegarasi (*chegaralar*) bilan ajratilgan istalgan obyektga aytiladi.

Izolirlangan sistema – muhit bilan na modda na energiya ($\Delta m=0$, $\Delta E=0$) almashmaydigan sistemadir.

Yopiq sistema – muhit bilan modda almashmaydigan, biroq energiya almashinishi mumkin bo'lgan sistema ($\Delta m=0$, $\Delta E \neq 0$).

Ochiq sistema – muhit bilan ham modda, ham energiya almashishi mumkin bo'lgan sistema ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$).

Holat – sistema xossalariining majmuasi bo'lib, sistemani termodinamik nuqtai nazardan aniqlashga imkon beradi.

Muvozanat holat – ko'p vaqt sistemaning barcha xossalari doimiy bo'lib, unda modda va energiya oqimi bo'lmaydi.

Statsionar holat – vaqt mobaynida sistemaning xossasi o'zgarmaydi, lekin modda va energiya oqimi bo'ladi.

Jarayon (*процесс*) – sistemaning bir holatdan boshqasiga o'tishi.

Entalpiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (ΔH) izobar jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka (Q_p) teng.

Ichki energiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (ΔU) izoxor jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka teng (Q_v).

Ekzotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi kamayadi ($\Delta H < 0$) va tashqi muhitga issiqlik chiqadi.

Endotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi ortadi ($\Delta H > 0$) va sistema tashqaridan issiqlik (Q_p) yutadi.

Termokimyoviy reaksiya – issiqlik effekti ko'rsatib yoziladigan tenglama.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon – sistema o'z-o'ziga

qo'yib qo'yilganda hech qanday ta'sirsiz sodir bo'ladigan jarayon.

Termodinamik qaytar jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda barcha oraliq holatlar muvozanatda bo'ladi.

Termodinamik qaytmas jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda loaqal birgina oraliq holat muvozanatda bo'lmaydi.

Entropiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (ΔS) qaytar izotermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikni (Q) jarayon sodir bo'layotgandagi absolyut haroratga bo'linganiga teng ($\Delta S = \frac{Q}{T}$).

Entropiya – sistemaning berilgan holatdagi ehtimolligining yoki tartibsizligining mezoni.

Yo'nalishi qaytar reaksiya – berilgan sharoitda o'z-o'zidan ham to'g'ri ham teskari yo'nalishda sodir bo'ladigan reaksiya.

Sistemadagi moddaning kimyoviy potentsiali – berilgan sharoitda moddaning mol qiymatiga to'g'ri keladigan Gibbs energiyasi.

Eritma – ikki yoki ko'p moddadan iborat o'zgaruvchan tarkibli – muvozanat holatdagi gomogen sistema.

Eritma komponentlari – eritmani tashkil etuvchi moddalar.

Elektrolitlar eritmasi – sharoitga qarab ionlarga dissotsiyanuvchi tuzlar, kislotalar va asoslar eritmasi.

Noelektrolitlar eritmasi – suvda qariyb dissotsiyaga uchramaydigan moddadar eritmasi.

Amfolitlar eritmasi – ham kislotali ham asosli dissotsiyanadigan moddalar eritmasi.

Polielektrolitlar eritmasi – tarkibida ionlanishga qobiliyatli ko'p miqdorda funksional guruhlar saqlovchi yuqori molekulyar birikmalar eritmasi.

Erish issiqligi – 1 mol moddani erishi natijasida ajralgan yoki yutilgan issiqlik.

Gomogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar bitta fazada bo'lgan reaksiya.

Geterogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar turli fazada bo'lgan reaksiya.

Oddiy reaksiya – reaksiya mahsuloti reagentlar molekulalari (*zarrachalari*) bevosita ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladigan reaksiya.

Murakkab reaksiya – oxirgi mahsulot ikki va undan ortiq oddiy reaksiyalar (*elementar aktlar*) natijasida oraliq mahsulotlar hosil qilib kechadigan reaksiyalar.

Murakkab reaksiyalar kinetik mexanizmi – ushbu reaksiya sodir bo'lishidagi barcha bosqichlar jamlamasi.

Kimyoviy reaksiya tezligi – vaqt birligida kimyoviy o'zgarishlar tezligining miqdoriy mezoni.

Konkurent reaksiyalar – bitta modda bir vaqtning o'zida bir yoki bir nechta reagentlar bilan ta'sirlashib, bir vaqtda sodir bo'ladigan reaksiyalarda ishtirok etadigan murakkab reaksiya.

Tutash reaksiyalar – shunday ikkita reaksiyaki, ularning bittasi sistemada ikkinchisini sodir bo'lishini ta'minlaydi, birinchi reaksiya bo'lmasa ikkinchisi ketmaydi.

Fotokimyoviy reaksiya – yorug'lik ta'sirida sodir bo'ladigan murakkab reaksiya.

Kataliz – kimyoviy reaksiya tezligini katalizator ta'sirida kerakli tomonga o'zgartirish.

Katalizator – reaksiyada ishtirok etib uning tezligini o'zgartiruvchi, lekin o'zining miqdori va tarkibini o'zgartirmaydigan moddalar.

Ijobiy kataliz – katalizator ishtirokida reaksiya tezligini oshirish.

Salbiy kataliz – reaksiya tezligini pasaytiruvchi jarayon.

Avtokataliz – tezligi reaksiya mahsuloti ta'sirida o'zgaradigan reaksiyalar.

Geterogen kataliz – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator turli fazada bo'ladigan reaksiyalar.

Gomogen kataliz – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bitta fazada bo'ladigan reaksiyalar.

FIZIKAVIY KIMYO FANI BO'YICHA AYRIM KATTALIKLAR

1-ilova

298 K dagi noorganik birikmalarning termodinamik xossalari

Modda va agregat holati	ΔH_f^0 , kJ/mol	S^0 , J/(mol K)	ΔG_f^0 , kJ/mol
Ag (q)	0	42,5	0
Ag ⁺ (suvli)	106	73	77
AgCl (q)	-127	96,1	-109,7
AgBr (q)	-100	107	-97
AgNO ₃ (q)	-123	141	-32,2
Ag ₂ O (q)	-30,6	122	-10,8
Al (q)	0	28,3	0
Al ³⁺ (suvli)	-525	-313	-481
Al ₂ O ₃ karund	-1670	51	-1576
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O (q)	-2568	140	-2292
B ₂ O ₃ (q)	-1264	54	-1184
H ₃ BO ₃ (q)	-1089	89,6	-963
H ₃ BO ₃ (suvli)	-1068	160	-963
Ba ²⁺ (suvli)	-538	12,6	-561
BaCl ₂ (q)	-860	126	-811
BaCl ₂ ·2H ₂ O (q)	-1462	203	-1296
BaO (q)	-554	70	-525
BaSO ₄ (q)	-1465	132	-1353
Br ₂ (s)	0	152	0
Br ₂ (g)	30,7	245	3,1
HBr (g)	-36,4	199	-53,5
C (grafit)	0	57	0
C (almaz)	1,9	24	2,9
CO (g)	-111	198	-137
CO ₂ (g)	-393,5	214	-394,4
CO (suvli)	-413	121	-386
H ₂ CO ₃ (suvli)	-700	187	-623
HCO ₃ ⁻ (suvli)	-691	95	-587
CO ₃ ²⁻ (suvli)	-676	-53	-528
CCl ₄ (s)	-135	216	-65
CS ₂ (s)	90	151	65
HCN (g)	135	202	125
HCN (s)	135	202	125
CN ⁻ (suvli)	151	94	172
Ca ²⁺ (suvli)	-543	-55	-553
CaO (q)	-636	40	-603
Ca(OH) ₂ (q)	-987	76	-897
CaSO ₄ (q)	-1432	107	-1320
CaSO ₄ ·2H ₂ O	-1762	194	-1565
CaF ₂ (q)	-1220	69	-1167

$\text{CaCl}_2(\text{q})$	-795	114	-750
$\text{CaCl}_2(\text{suvli})$	-878	55	-815
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{q})$	-2607		
$\text{CaBr}_2(\text{q})$	-683	130	-664
$\text{CaCO}_3(\text{q})$	-1207	93	-1129
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	223	0
$\text{Cl}_2\text{O}(\text{g})$	76	266	94
$\text{HCl}(\text{g})$	-92,3	186,7	-95,3
$\text{HCl}(\text{suvli})$	-167	55	-131
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{suvli})$	-863	38,5	-706
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{suvli})$	-1461	214	-1257
$\text{Cu}(\text{q})$	0	33	0
$\text{Cu}^+(\text{suvli})$	71,7	41	50
$\text{Cu}^{2+}(\text{suvli})$	64,4	99	65
$\text{CuCl}(\text{q})$	-136	84,5	-118
$\text{CuCl}_2(\text{q})$	-206	108	-162
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{q})$	-169	93	-146
$\text{CuO}(\text{q})$	-157	43	-130
$\text{CuSO}_4(\text{q})$	-770	113	-662
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{q})$	-2278	305	-1880
$\text{F}^-(\text{suvli})$	-329	-9,6	-276
$\text{HF}(\text{g})$	-269	174	-271
$\text{Fe}(\text{q})$	0	27,2	0
$\text{Fe}^{2+}(\text{suvli})$	-88	-113	-85
$\text{Fe}^{3+}(\text{suvli})$	-48	-293	-11
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{q})$	-824		
$\text{FeCO}_3(\text{q})$	-753	96	-680
$\text{FeCl}_3(\text{q})$	-405		
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{q})$	-2226		
$\text{FeO}(\text{q})$	-265	61	-244
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{magnetit})$	-1118	146	-1015
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{pematit})$	-842	87,4	-742
$\text{FeS}(\text{q})$	-100	60	-100
$\text{FeS}_2(\text{q})$	-178	53	-167
$\text{FeSO}_4(\text{q})$	-923	108	-820
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{q})$	-3007		
$\text{H}_2(\text{g})$	0	131	0
$\text{H}^+(\text{suvli})$	0	0	0
$\text{OH}^-(\text{suvli})$	-230	-10,5	-157
$\text{H}_2\text{O}(\text{q})$	-286	70	-237
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242	189	-229
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{s})$	-188	110	121
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{suvli})$	-191		
$\text{Hg}(\text{s})$	0	77	0
$\text{Hg}(\text{g})$	61	175	32
$\text{Hg}^{2+}(\text{suvli})$	171	-32	164
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{suvli})$	172	84,5	153,5

HgCl ₂ (q)	-224	146	-179
Hg ₂ Cl ₂ (q)	-265	196	-211
HgO (q)	-90	73	-58,4
HgS (q)	-54	88	-48
I ₂ (q)	0	116	0
I ₂ (g)	62	261	19,3
I ⁻ (suvli)	-55,2	111	-51,6
HI (g)	26,5	207	1,7
K ⁺ (suvli)	-251	103	-282
KOH (q)	-425	79	-379
KOH (suvli)	-477	92	-441
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (q)	-6057	687	-5137
KF (q)	-576	66,6	-538
KBr (q)	-392	96	-379
KBr (suvli)	-372	183	-385
KCl (q)	-436	83	-408
KCl (g)	-216	239,5	-235
KCl (suvli)	-419	158	-413
KClO ₃ (q)	-391	143	-290
KJ (q)	-328	104	-322
KJ (suvli)	-307	212	-334
KNO ₃ (q)	-493	133	-393
KNO ₃ (suvli)	-458	291	-393
KMnO ₄ (q)	-813	172	-714
K ₂ SO ₄ (q)	-1438	176	-1320
Li ⁺ (suvli)	-278	14	-294
LiOH (q)	-487	50	-444
Li ₂ CO ₃ (q)	-1215	90	-1130
Mg ²⁺ (suvli)	-462	-118	-456
MgCO ₃ (q)	-1113	66	-1029
MgCl ₂ (q)	-642	89,5	-592
MgCl ₂ ·6H ₂ O (q)	-2500	366	-1279
MgO (q)	-602	27	-570
Mg(OH) ₂ (q)	-925	63	-834
MgSO ₄ (q)	-1278	91,6	-1174
MgSO ₄ ·7H ₂ O (q)	-3384		
Mn ²⁺ (suvli)	-219	-84	-223
MnSO ₄ (q)	-1064	112	-956
N ₂ (g)	0	191,5	0
NH ₃ (g)	-46,2	192,5	-16,6
NH ₃ (suvli)	-80,8	110	-26,6
NH ₄ ⁺ (suvli)	-133	113	-79,5
NH ₄ Cl (q)	-315	94,6	-204
NH ₄ NO ₃ (q)	-366	151	-184
(NH ₄) ₂ SO ₄ (q)	-1179	220	-900
N ₂ O (g)	81,5	220	103,6
NO (g)	90,4	210,6	86,7
NO ₂ (g)	33,8	240,5	51,8
N ₂ O ₄ (g)	9,7	304,3	98,3

N_2O_5 (q)	-43	178	114
N_2O_5 (su)	11	356	115
HNO_2 (suvli)	-119	153	-56
HNO_3 (si)	-174	155	-80
HNO_3 (suvli)	-207	146	-111
NO_3^- (suvli)	-207	146	-114
Na (q)	0	51	0
Na^+ (suvli)	-240	60	-262
Na_2O_2 (q)	-510	95	-447
Na_2CO_3 (q)	-1131	136	-1048
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (q)	-4077	2172	-3906
$NaHCO_3$ (q)	-948	102	-852
NaF (q)	-569	59	-541
$NaCl$ (q)	-411	72	-384
$NaBr$ (q)	-961	87	-349
NaI (q)	-288	98,5	-286
$NaNO_2$ (q)	-359		
$NaNO_3$ (q)	-425	116	-366
$NaOH$ (q)	-427	60	-380
Na_2SO_3 (q)	-1117	146	-1043
Na_2SO_4 (q)	-1384	149	-1267
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (q)	-4324	593	-3644
$Na_2S_2O_3$ (q)	-1117		
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (q)	-2602		
O_2 (g)	0	205	0
O_3 (g)	142	238	163
P_4 (aq)	0	44,4	0
P (qizil)	-17,4	22,8	-12
PH_3 (g)	5,4	210	13,4
PCl_3 (g)	-306	312	-286
PCl_5 (g)	-399	353	-325
H_3PO_4 (q)	-1279	110,5	-1119
H_3PO_4 (suvli)	-1277	-222	-1019
$H_2PO_4^-$ (suvli)	-1302	89	-1135
HPO_4^{2-} (suvli)	-1299	-36	-1094
PO_4^{3-} (suvli)	-1284	-218	-1026
$P_2O_7^{4-}$ (suvli)	-2276		
P_4O_{10} (q)	-2984	229	-2697
Ph^{2+} (suvli)	1,6	21,3	-24,3
PhO (q)	-218	69	-188
PbO_2 (q)	-277	77	-219
$Ph(CH_3COO)_2$ (q)	-964		
$Ph(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	-1854		
S (rambik)	0	32	0
S (monoklinik)	0,3	32,6	0,1

SO ₂ (g)	-297	249	-300
SO ₃ (g)	-395	256	-370
H ₂ S (g)	-20	206	-33
H ₂ S (suvli)	-40	121	-28
H ₂ SO ₄ (s)	-814	157	-690
H ₂ SO ₄ (suvli)	-907	17	-742
HSO ₄ ⁻ (suvli)	-886	127	-753
SO ₄ ²⁻ (suvli)	-907	17,2	-742
SF ₆ (g)	-1209	292	-1105
SiO ₂ (kvarts)	-859	42	-805
Zn ²⁺ (suvli)	-152	-106	-147
ZnO (q)	-348	44	-318
ZnCl ₂ (q)	-416	108	-369
ZnSO ₄ (q)	-979	125	-872
ZnSO ₄ ·7H ₂ O (q)	-3076	387	-2560

2-ilova

298 K dagi organik birikmalarning termodinamik xossalari

Modda va agregat holati	ΔH_f^0 , kJ/mol	ΔG_f^0 , kJ/mol	S^0 , J/(mol K)	ΔG_c^0 , kJ/mol
Uglevodlar				
CH ₄ (g)	-78,8	-50,7	186	-890
C ₂ H ₂ (g)	+226	+209	201	-1300
C ₂ H ₄ (g)	+52	+68	220	-1411
C ₂ H ₆ (g)	-84,7	-32,8	230	-1560
C ₃ H ₆ (g), propen	+20,4	+62,8	267	-2058
C ₃ H ₈ (g), tsiklopropan	+53,3	+104,5	237,6	-2091
C ₃ H ₄ (g)	-104	-23,5	270	-2220
C ₄ H ₈ (g) buten-1	-013	+71,4	306	-2717
C ₄ H ₈ (g), tsis-buten-2	-7	+66	301	-2710
C ₄ H ₈ (g), trans-buten-2	-11,2	+63	297	-2707
C ₄ H ₁₀ (g), butan	-126	-17	310	-2878
C ₅ H ₁₂ (g), pentan	-146	-8,2	348	-3537
C ₆ H ₆ (s), benzol	+49	+124	173	-3268
C ₆ H ₆ (g), benzol	+83	+130	269	-3302
C ₆ H ₁₂ (s), tsiklogeksan	-156	+26,8	204	-3920
C ₆ H ₁₄ (s), geksan	-199	-4,4	296	-4163
C ₆ H ₅ CH ₃ (g), toluol	+50	+122	321	-3953
C ₇ H ₁₆ (s), heptan	-224	+1,0	329	
C ₈ H ₁₈ (s), oktan	-250	+6,4	361	-5471
C ₈ H ₁₈ (s), izooktan	-255			-5461

$C_{10}H_8(l)$, naftalin	+78	201	167	-5157
$C_6H_4(CH_3)_1(s)$ n-ksilol	-24,4	110	248	-4553
$C_6H_5C_2H_5(s)$, etilbenzol	-12,5	120	255	
$C_6H_5C_2H_4(s)$, strol	104	202	238	
$C_{14}H_{10}(l)$, antrotsen	129	286	207	-7067
$C_{16}H_{10}(l)$, fenantren	116	272	212	-7050
Uglevodorodlarning gazlanli xossalari				
$CH_3Cl(g)$	-82	-59	234	
$CH_3CH_2Cl(g)$	-88	-59	271	
$CHCl_3(g)$	-100	-67	296	
$CCl_4(g)$	-107	-64	309	
$CH_3Br(g)$	-35,6	-26	246	
$CH_3CH_2Br(g)$	-4,2	-5,9	294	
$CH_3Br_2(g)$	25	16	331	
$CH_3Br_3(g)$	50	36	358	
Spiri va fenollar				
$CH_3OH(s)$, metanol	-239	-166	127	-726
$CH_3OH(g)$, metanol	-201	-162	240	-764
$C_2H_5OH(s)$, etanol	-278	-175	161	-1368
$C_2H_5OH(g)$, etanol	-235	-168	283	-1409
$C_3H_7OH(s)$, propanol-1	-305	-171	193	-2010
$C_3H_7OH(s)$, propanol-2	-319	-181	180	-1987
$C_4H_9OH(s)$, butanol	-326	-161	226	-2672
$C_5H_{11}OH(s)$, pentanol	-358	-161	255	-3321
$C_6H_5(OH)_1(s)$, glitserin	-669	-477	204	-1661
$C_6H_5OH(l)$, fenol	-165	-51	146	-3054
$C_6H_4(OH)_2$, gidroksinon	-363	-217	140	-2861
Aldegid va ketonlar				
$HCHO(g)$, metanal	-109	-102,6	219	-571
$CH_3CHO(s)$, etanal	-192	-128	160	-1166
$CH_3CHO(g)$, etanal	-166	-129	250	-1192
$C_3H_7CHO(g)$, propanal	-192	-130	305	
$CH_3C(O)CH_3(s)$, aseton	-248	-155	200	-1790
$C_4H_7CHO(s)$, butanal	-239	-119	257	
$CH_3C(O)C_3H_7(s)$, butanon	-273	-151	239	
$C_6H_5CO_2$, xinnon	-187	-86	161	
Karbon kislotalari				
$HCOOH(s)$, chumoli	-425	-361	129	-255
$HCOO^-(suvli)$	-410	-335	92	
$CH_3COOH(s)$, sirkas	-485	-390	160	-875
$CH_3COOH(suvli)$	-486	-396	179	
$CH_3CO_2^-(suvli)$ asetat - kull	-486	-369	87	
$C_2H_5COOH(s)$, propion	-511			
$C_3H_7COOH(s)$, moy	-524	-377	255	

$C_{17}H_{35}COOH$ (t), stearin	-949			-11275
$H_2C_2O_4$ (l), oksolat	-830	-702	120	-254
C_6H_5COOH (t), benzoyn	-385	-245	168	-3227
$CH_3CH(OH)COOH$ (t), sut	-694			-1344
$CH_3CH(OH)COOH$ (suvli)	686	-539	222	
Piruvat – ion (suvli)	-596	-472	171,5	
Murakkah eflrlar				
CH_3COOCH_3 (s), metilatsetat	-407			
$CH_3COOC_2H_5$ (s), etilatsetat	-479	-333	259	-2231
$C_3H_7COOCH_3$ (s), metilpropionat	-473			
$CH_3COOCH(CH_3)_2$ (s), izopropilatsetat	-519			
$CH_3COOC_2H_5$ (s), vinilatsetat	-350			
Uglevodlar				
$C_6H_{12}O_6$ (t), D-glyukoza	-1275	-911	212	-2810
$C_6H_{12}O_6$ (suvli) D- glyukoza	-1264	-917	270	
Glyukoza -1-fosfor kislatasi		-1790		
$C_6H_{12}O_6$ (t), D-fruktoza	-1266			-2827
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (t), sakaroz	-2222	-1543	360	-5645
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (suvli), sakaroz	-2215	-1551	404	
Boshqa kislorod saglovchi birikmalar				
$C_2H_4O_2$, etilenoksid	-52,6	-13,1	242	-1306
CH_3OCH_3 , dimetil eflr	-184	-113	267	
$C_2H_5OC_2H_5$ (s), dimetil efl	-279	-123	253	-2727
$C_2H_6O_2$ (s), dioksan	-401	-236	197	-2317
$C_4H_6O_2$ (s), sirk angidridi	624	-489	269	
Azol saglovchi birikmalar				
$CO(NH_2)_2$ (t), mochevina	-334	-197	105	-634
CH_3NH_2 (g), metilamin	-23	32,2	243	-1085
$(CH_3)_2NH$ (g), dimetilamin	-18,8	68	273	-1769
$(CH_3)_3N$ (g), trimetilamin	-24	99	289	-2443
C_4H_5N (s), piridin	140	190	283	-2755
$C_6H_5NH_2$ (s), anilin	31	149	191	-3396
$C_6H_5NO_2$ (s), nitrobenzol	16	146	224	-3093

Nitroglitserin	367			-1541
n-nitrofenol				-2884
Trinitrofenol	-238			-2593
Aminokislotalar va dipeptidlar				
Asparagin kislota (t)	-978	-731	174	
Glitsin (t)	-537	-378	103.5	-981
Glitsin (suvli)	-523	-380	169	
Leytsin (suvli)	-643	-352	208	
Sistein (t)	-533	-343	170	
Glitsilglitsin (suvli)	-734	492	231	
Leytsilglitsin (suvli)		-464		

3-ilova

Ayrim suyuqliklarning krioskopik va ebulioskopik konstantalari

Erituvchilar	$t_{\text{muz}}^0, ^\circ\text{C}$	K_{kr}	$t_g^0, ^\circ\text{C}$	E_{eb}
Anilin	-6	5.87	184,4	3,69
Benzol	5,5	5,1	80,2	2,57
Suv	0	1,86	100	0,516
Nitrobenzol	5,7	6,9	210,9	5,27
Piridin	-4,2	4,97	115,4	2,69
Sirka kislota	16,65	3,9	118,4	3,1
Fenol	41	7,3	181,2	3,6
Uglerod (IV) xlorid	-23	2,98	76,7	5,3
1,4 - Dioksan	12	4,7	-	-
Kamfura	178,4	39,7	-	-
N - Ksilol	13,2	4,3		
Chumoli kislota	8,4	2,77		
Naftalin	80,1	6,9		
Temir	1530	13,18		
Sulfat kislota	10,5	6,17		
n - toluidin	43	5,2		
Sikloheksan	6,5	20,2		
Metilatsetat			56	1,5
Atseton			57,0	2,06
Metil spirti			64,7	0,84
Oltinugurt ikki oksidi			-10	1,45
Uglerodsulfid			46,3	2,29
Xloroform			61,2	3,88
Etilatsetat			77,2	2,79
Etil spirti			78,3	1,11
Etil efiri			34,5	2,0

4-ilova

Turli haroratdagi suvning ion konsentratsiyalarining ko'paytmasi

 $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ va neytral muhitdagi pK_{H_2O} , pH qiymatlari

$t^{\circ}C$	$K_w \cdot 10^{14}$	pK_{H_2O}	pH neytral muhit
0	0,1139	14,94	7,47
5	0,1846	14,73	7,37
10	0,2920	14,53	7,27
15	0,4505	14,35	7,17
18	0,5702	14,24	7,12
20	0,6809	14,16	7,08
21	0,742	14,13	7,06
22	0,802	14,10	7,05
23	0,868	14,06	7,03
24	0,948	14,02	7,01
25	1,008	14,00	7,00
30	1,469	13,83	6,92
35	2,089	13,68	6,84
40	2,919	13,53	6,77
45	4,018	13,40	6,70
50	5,474	13,26	6,63
55	7,297	13,14	6,57
60	9,614	13,02	6,51
100	59,9	12,23	6,11

5-ilova

Kuchsiz elektrolitlarning suvdagi dissotsiylanish konstantasi
(25°C)

Elektrolitlar	K_a	pK
Chumoli kislota, $HCOOH$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	3,64
Sirka kislota, CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Karbonsat kislota, $H_2CO_3(I)$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
$HCO_3^- (II)$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33
Fosfat kislota, $H_3PO_4(I)$	$7,11 \cdot 10^{-3}$	2,15
$H_2PO_4^- (II)$	$6,34 \cdot 10^{-8}$	7,20
$HPO_4^{2-} (III)$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	11,90
Ammoniy gidroksid, NH_4OH	$1,77 \cdot 10^{-8}$	4,75
Propion kislota, C_2H_5COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,87
Xlor sirka kislota, $ClCH_2COOH$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	2,86
Sut kislota, $C_3H_5O_3$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	3,84
Shavel kislota, $C_7H_5O_4$	$5,36 \cdot 10^{-3}$	1,27

Sianid kislova, HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Sulfid kislova, H ₂ S (I)	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
HS(II)	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,0

6-iloza

Ayrim sistemalarning normal (standart) oksidlanish-qaytarilish potentsiallari (suvli eritma, harorat 25^o C).

№	Elektrod	Flektrod jarayoni		φ^0, V
		Oksidlangan shakl	qaytarilgan shakl	
1	$Cr^{3+}, Cr^{2+} / Pt$	$Cr^{3+} + e^-$	Cr^{2+}	-0.41
2	$Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt$	$Sn^{4+} + 2e^-$	Sn^{2+}	+0.153
3	$Cu^{2+}, Cu^+ / Pt$	$Cu^{2+} + e^-$	Cu^+	+0.167
4	gidroksinon – xinon H^+ / Pt	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$C_6H_4(OH)_2$	+ 0.6994
5	$Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$	$Fe^{3+} + e^-$	Fe^{2+}	+0.783
6	$Mn^{3+}, Mn^{2+} / Pt$	$Mn^{3+} + e^-$	Mn^{2+}	+1.751
7	$Pb^{4+}, Pb^{2+} / Pt$	$Pb^{4+} + 2e^-$	Pb^{2+}	+1.70
8	$Co^{3+}, Co^{2+} / Pt$	$Co^{3+} + e^-$	Co^{2+}	+1.82
9	$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} / Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	$Fe(CN)_6^{4-}$	+0.486
10	Li^+ / Li	$Li^+ + e^-$	Li	-3.045
11	Rb^+ / Rb	$Rb^+ + e^-$	Rb	-2.925
12	K^+ / K	$K^+ + e^-$	K	-2.925
13	Ba^{2+} / Ba	$Ba^{2+} + 2e^-$	Ba	-2.90
14	Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + 2e^-$	Ca	-2.87

15	Na^+ / Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.714
16	Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37
17	AlO_2^- / Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow Al + 4OH^-$	-2.35
18	Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.70
19	ZnO_2^{2-} / Zn	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$	-1.216
20	Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
21	SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.93
22	Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
23	Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.74
24	$Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + e^- \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$	-0.56
25	Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.440
26	$2H^+ / H_2 (pH = 7)$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.414
27	Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.41
28	$PbSO_4 / Pb$	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.356
29	Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.403
30	Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.250
31	Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.136
32	$CrO_4^{2-} / Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
33	Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.126
34	$2H^+ / H_2 (pH = 0)$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000

35	S / H_2S	$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	+0.141
36	Sn^{4+} / Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15
37	Cu^{2+} / Cu^+	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^+$	+0.153
38	SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	+0.17
39	$AgCl / Ag$	$AgCl + e^- \rightarrow Ag$	+0.222
40	$SO_4^{2-} / S_2O_3^{2-}$	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0.29
41	Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34
42	$Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36
43	SO_4^{2-} / S	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow S + 4H_2O$	+0.36
44	$O_2 / OH^- (pH=14)$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.401
45	H_2SO_3 / S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O$	+0.45
46	$J_2 / 2J^-$	$J_2 + 2e^- \rightarrow 2J^-$	+0.535 5
47	$J_3 / 3J^-$	$J_3 + 3e^- \rightarrow 3J^-$	+0.536
48	MnO_4^{2-} / MnO_4^{2-}	$MnO_4^{2-} + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0.564
49	MnO_4^{2-} / MnO_2	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.588
50	MnO_4^{2-} / MnO_2	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60
51	O_2 / H_2O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0.682
52	$C_6H_4O_2 / C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	+0.699 0
53	Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771
54	NO_3^- / NO_2	$NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0.79

55	Ag^+ / Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.799
56	$O_2 / H_2O (pH=7)$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+0.815
57	Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.854
58	ClO^- / Cl^-	$ClO^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89
59	Hg^{2+} / Hg_2^{2+}	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92
60	NO_3^- / HNO_2	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0.94
61	NO_3^- / NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0.96
62	HNO_2 / NO	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	+1.00
63	$Br_2 / 2Br^-$	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.065 2
64	IO_3^- / I^-	$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$	+1.09
65	$2IO_3^- / I_2$	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$	+1.195
66	$O_2 / H_2O (pH=0)$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.229
67	MnO_2 / Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
68	$Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
69	$Cl_2 / 2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.359
70	ClO_3^- / Cl^-	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	+1.45
71	PbO_2 / Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.456
72	$2ClO_3^- / Cl_2$	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow Cl_2 + 6H_2O$	+1.47
73	Au^{3+} / Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.50
74	MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51

75	$PbO_2 / PbSO_4$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1.685
76	MnO_4^{2-} / MnO_2	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1.695
77	H_2O_2 / H_2O	$H_2O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	+1.77
78	$S_2O_8^{2-} / 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.01
79	$F_2 / 2F^-$	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87
80	$F_2 / 2HF$	$F_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	+3.06

7-ilova

Turli haroratdagi kaliy xlorid eritmasining elektr o'tkazuvchanligi haqida ma'lumotlar, $Om^{-1} \cdot sm^{-1}$.

Harorat, °C	Kaliy xlorid eritmasi konsentratsiyasi, mol/l			
	1	0,1	0,02	0,01
15	0,09252	0,01048	0,002243	0,001147
18	0,0987	0,0112	0,002397	0,001225
21	0,104	0,01191	0,002553	0,001305
25	0,1118	0,01288	0,002765	0,001413

8-ilova

Cheksiz suyultirilgandagi ionlarning suvli eritmadagi harakatchanligi

Kationlar	18°C	25°C	Anionlar	18°C	25°C
H^+	315	349,7	OH^-	173,8	197,6
Na^+	43,2	50,1	Cl^-	65,2	75,5
K^+	64,2	74,5	NO_3^-	61,6	70,6
NH_4^+	64,3	74,5	CH_3COO^-	35,0	39,8
Ag^+	53,2	61,9	$0,5CO_3^{2-}$	60,5	69,3
$0,5Mg^{2+}$	45,0	53,7			
$0,5Ba^{2+}$	54,6	62,6			
$0,5Pb^{2+}$	61,0	70,0	$0,5SO_4^{2-}$	68,4	80,0

Turli haroratlardagi

Veston elementi EYuK

$$\varphi = 2,303 \frac{RT}{nF} \text{ qiymati (n=1)}$$

T, K	φ , V
273+18	0,0577
273+19	0,0579
273+20	0,0581
273+21	0,0583
273+24	0,0589
273+25	0,0591
273+30	0,0604
273+40	0,0621
273+45	0,0631
273+50	0,0641

t, °C	E, V
18	1,01839
19	1,01834
20	1,0183
21	1,01826
22	1,01822
23	1,01817
24	1,01812
25	1,01807
28	1,01802
29	1,01792
30	1,01781

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. H.R.Rustamov, SH.P.Nurullayev. Fizikaviy kimyo. Darslik. - T.: Fan va texnologiya, 2011. - 375 bet.
2. SH.P.Nurullayev. Fizikaviy kimyo. Darslik. - T.: Iqtisodiyot va moliya, 2014. - 523 bet.
3. X.I.Akbarov, R.S.Tillayev, B.U.Sa'dullayev. Fizikaviy kimyo. Darslik. - T.: Universitet, 2014. - 436 bet.
4. H.R.Rustamov, B.H.Hasanov, SH.P.Nurullayev. Fizikaviy kimyodan masalalar to'plami. O'quv qo'llanma. - T.: Ta'lim, 2009. - 400 bet.
5. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е., Физическая и коллоидная химия. - М., Высшая школа, 1990. - С 478.
6. S.N.Aminov, V.A. Popkov, M.M. Qurbonova. Fizik va kolloid kimyodan amaliy mashg'ulotlar. O'quv qo'llanma. - T.: Fan, 2006. - 383 bet.
7. G'.Raxmonberdiyev, T.Dustmurodov, A.Sidiqov. Fizik va kolloid kimyodan masalalar. O'quv qo'llanma. - T.: Fan va texnologiya, 2006. - 171 bet.
8. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. B.N.Afnas'ev va boshqalar. Tarjimonlar: X.I.Akbarov, R.S.Tillayev. - 4-ruscha nashr. Tarjima. - T.: O'zbekiston, 1999. - 432 bet.
9. И.В.Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии. Учебное пособие. - М.: Высшая школа, 1991. - С 528.
10. O.M.Yoriyev, D.A.Karimova. Fizikaviy kimyo. O'quv qo'llanma. - T.: Tafakkur bo'stoni, 2013. - 239 bet.
11. T.M.Boboyev, H.R.Raximov. Fizikaviy va kolloid kimyo. Darslik. - T.: "O'AJBNT" Markazi, 2004. - 502 bet.
12. www.ziyounet.uz, www.bilimdon.uz, www.ref.uz,
www.edu.uz, www.dpo-msu.ru, www.xumuk.ru.

MUNDARIJA

Kirish	3
I. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI.	
TERMOKIMYO	
Kimyoviy termodinamikaning asosiy tushunchalari	5
Termodinamikaning birinchi qonuni	9
Termokimyo	11
Issiqlik sig'imi	18
Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi.	
Kirxgoff qonuni	19
Tajriba qismi	
1-ish. 1.1. Tuzlarning integral erish issiqligini aniqlash	22
1.2. Sirka kislotaning neytrallanish issiqligini aniqlash	28
Amaliy mashg'ulot:	
Mavzuga oid misollar	28
Mustaqil yechish uchun masalalar	33
Ko'p variantli masalalar	35
Mavzu bo'yicha tarqatma materiallar	37
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	40
II. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI.	
ENTROPIYA	
Termodinamik jarayonlar	41
Entropiya. Termodinamikaning ikkinchi qonuning matematik	
ifodasi	51
Jarayonlarning yo'nalishi va muvozanat sharti	58
Termodinamikaning III qonuni	60
Entropiyaning absolyut qiymati	64
Amaliy mashg'ulot:	
Mavzuga oid misollar	67
Mustaqil yechish uchun masalalar	68
Ko'p variantli masalalar	70
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	71
III. KIMYOVIIY MUVOZANAT	
Muvozanat konstantasi	72

Tajriba qismi

2-ish. Gomogen reaksiyalarning muvozanat konstantasini aniqlash	77
--	----

Amaliy mashg'ulot:

Mavzuga oid misollar	80
Mustaqil yechish uchun masalalar	84
Ko'p variantli masalalar	85
Mavzuga oid test savollari	86
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	89

IV. FAZALARARO MUVOZANAT

Bir komponentli sistemalarda fazalar muvozanati	90
Gibbsning fazalar qoidasi	93
Bir komponentli sistemalarning holat diagrammasi	93

Tajriba qismi

3-ish. Individual suyuqlikning molyar bug'lanish issiqligini aniqlash	101
--	-----

Amaliy mashg'ulot:

Mavzuga oid misollar	103
Mustaqil yechish uchun masalalar	108
Ko'p variantli masalalar	109
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	113

V. IKKI KOMPONENTLI KONDENSIRLANGAN SISTEMALAR

Qattiq va suyuq fazalar muvozanati. Termik tahlil	114
---	-----

Tajriba qismi

4-ish. Ikki komponentli qattiq sistemalarning suyuqlanish holat diagrammasini tuzish	119
Mavzuga oid test savollari	121
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	124

VI. NOELEKTROLIT ERITMALAR

Suyultirilgan eritmalarining xossalari	125
Suyultirilgan eritmalarining qaynash va kristallanish haroratlari	129
Eritmalarining osmotik bosimi	132

Tajriba qismi

5-ish. Erigan moddaning molekulyar massasini krioskopik usulda aniqlash	135
--	-----

Amaliy mashg'ulot:

Mavzuga oid misollar	138
Mustaqil yechish uchun masalalar	143
Ko'p variantli masalalar	144
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	145

VII. ELEKTROLIT ERITMALARINING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Elektr o'tkazuvchanlik turlari	146
Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik	148
Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik	152
Elektr o'tkazuvchanlikning amaliy ahamiyati.	
Konduktometriya	156

Tajriba qismi

Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlash	159
---	-----

6-ish. 6.1. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiyanish darajasi (α) va konstantasini (K_d) aniqlash	166
---	-----

6.2. Kuchli elektrolit eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini suyultirish soniga bog'liqligi	170
--	-----

Amaliy mashg'ulot:

Mavzuga oid misollar	172
Mustaqil yechish uchun masalalar	175
Ko'p variantli masalalar	176
Mavzuga oid test savollari	177
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	186

VIII. ELEKTROD POTENSIALLARI. GALVANIK ELEMENTNING ELEKTR YURITUVCHI KUCHI (EYuK)

Elektrod potensiallari	187
Qo'sh elektr qavat haqidagi nazariyalar	190
Elektrod turlari	195
Oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodleri	199
Galvanik elementlar. Daniel-Yakobi elementi	202

Tajriba qismi

7-ish. 7.1. Galvanik elementlarning EYuK virtual laboratoriya stendlarida aniqlash	208
---	-----

7.2. R-307 potentsiometr yordamida EYuK aniqlash	212
Amaliy mashg'ulot:	
Mavzuga oid misollar	214
Mustaqil yechish uchun masalalar	216
Ko'p variantli masalalar	217
Mavzuga oid test savollari	218
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	222

IX. KIMYOVIY KINETIKA

Kimyoviy reaksiyalar kintikasi	223
Kimyoviy reaksiya tezligi	224
Reaksiya tartibi	231
Reaksiya tartibini aniqlash usullari	232
Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri	235
Tajriha qismi	
8-ish. Kimyoviy reaksiyalarning tezlik konstantasini aniqlash	237
9-ish. H ₂ Ni vodorod peroksid bilan oksidlanish reaksiyasining tezlik konstantasini virtual stendlarda aniqlash	240
Amaliy mashg'ulot:	
Mavzuga oid misollar	242
Mustaqil yechish uchun masalalar	245
Ko'p variantli masalalar	246
O'z-o'zini nazorat qilish uchun savollar	246
Fizikaviy kimyo bo'yicha ayrim atamalarni izohli lug'ati	248
Fizikaviy kimyo bo'yicha ayrim kattaliklar	251
Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati	266

**Xabiba Salimovna Talipova
Ahdujalol Sidikovich Sidikov
Oygul Soatovna Boboqulova
Jamshid Sayfullayevich Qayumov**

FIZIKAVIY KIMYO

*fanidan
laboratoriya va amaliy mashg'ulotlar*

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
tomonidan o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan*

Muharrir: A.Tilavov
Texnik muharrir: Yu.O'rinov
Badiiy muharrir: I.Zaxidova
Musahhih: D.Kenjayeve
Dizayner: Yu.O'rinov

Nash.lits. № AI 245. 02.10.2013.

Terishga 10.10.2015-yilda berildi. Bosishga 05.11.2015-yilda ruxsat etildi.

Bichimi: 60x84 1/16. Ofset bosma. «Times» garniturası. Shartli b.t. 17,0.

Nashr b.t. 16,5. Adadi 500 nusxa. Buyurtma №78.

Bahosi shartnoma asosida.

«Sano-standart» nashriyoti, 100190, Toshkent shahri,
Yunusobod-9, 13-54. e-mail: sano-standart@mail.ru

«Sano-standart» MCHJ bosmaxonasida bosildi.

Toshkent shahri, Shiroq ko'chasi, 100-uy.

Telefon: (371) 228-07-94, faks: (371) 228-07-95.