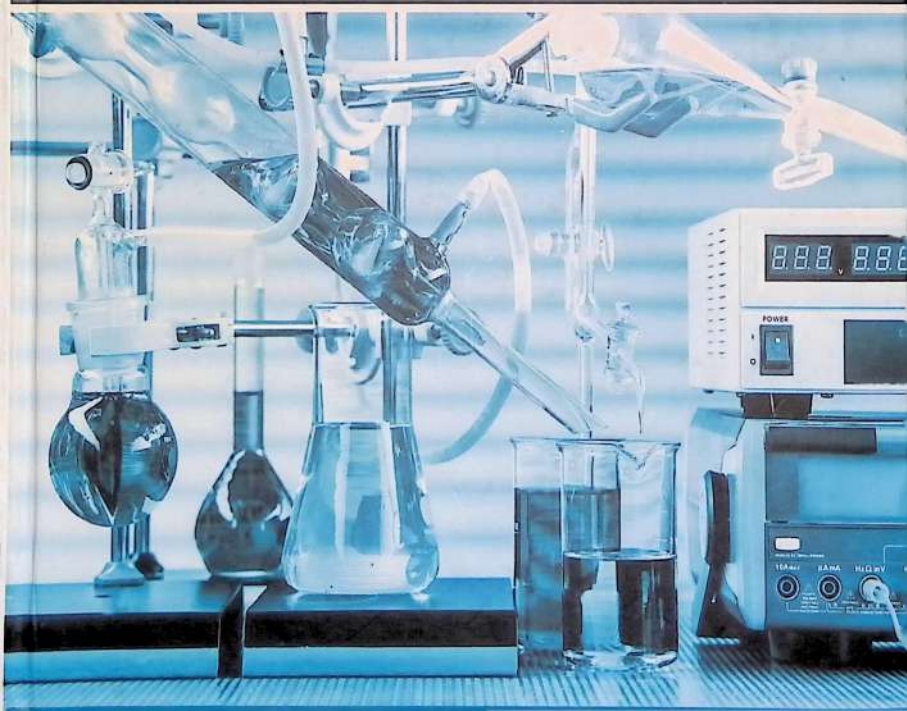


X.X.TURAYEV, H.I.AKBAROV, I.A.UMBAROV,  
N.T.KATTAYEV, L.U.BOZOROV

# FIZIKAVIY KIMYODAN LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI



**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI  
OLY TA'LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI**

**X.X.TURAYEV, H.I.AKBAROV, I.A.UMBAROV,  
N.T.KATTAYEV, L.U.BOZOROV**

**FIZIKAVIY KIMYODAN  
LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI**

*60530100-Kimyoy ta'lim yo'nalishi talabalari uchun  
o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan*



**"Lesson Press"  
Toshkent - 2023**

УЎК: 24.5(075)

КБК: 541ya7

**Turayev X.X., Akbarov H.I., Umbarov I.A., Kattayev N.T., Bozorov L.U.** Fizikaviy kimyodan laboratoriya mashg'ulotlari. Universitetlarning kimyo ta'lim yo'nalishi talabalari uchun o'quv qo'llanma. -T.: "Lesson press" MCHJ nashriyoti. 2023. 189 b.

Ushbu o'quv qo'llanma universitetlarning kimyo fakulteti bakalavr talabalariga "Fizikaviy kimyo" kursidan mo'ljallangan o'quv dasturi asosida tayyorlangan. O'quv qo'llanmada talabalarning fizikaviy kimyodan bajarilishi lozim bo'lgan laboratoriya ishlarining izohi keltirilgan. Ushbu laboratoriya ishlari xorijiy adabiyotlardan foydalangan holda "Fizikaviy kimyo" ning deyarli barcha boblarini o'z ichida qamrab olganligi va talabalarning nazariy bilimlarini mustahkamlashda katta ahamiyatga ega ekanligini alohida ta'kidlash lozimdir.

Настоящее учебное пособие подготовлено на основе учебной программы по курсу «Физическая химия» для студентов бакалавриата химических факультетов вузов. В учебном пособии по физической химии представлены лабораторные работы, которые должны выполнять студенты. Следует отметить, что данные лабораторные работы охватывают практически все разделы «Физической химии» с использованием зарубежной литературы и имеют большое значение в укреплении теоретических знаний студентов.

This study guide was prepared on the basis of the curriculum for the "Physical Chemistry" course for undergraduate students of the chemistry faculty of universities. In the textbook, there is an explanation of the laboratory works that must be performed by students in physical chemistry. It should be noted that these laboratory works cover almost all chapters of "Physical Chemistry" using foreign literature and are of great importance in strengthening students' theoretical knowledge.

#### **Taqrizchilar:**

- O.N. Ro'zimuradov. Toshkent shahridagi Turin politexnika universiteti professori, kimyo fanlari doktori.  
X.T. Trobov. Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti professori, kimyo fanlari doktori.

*Ushbu o'quv qo'llanma Termiz davlat universiteti Kengashining 2023 yil 17 maydagi № 9-sonli majlisida muhokama qilingan va universitetlarning kimyo ta'lim yo'nalishi talabalari uchun o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan.*

© X.X.Turayev, L.U.Bozorov.

© "Lesson Press" nashriyoti, 2023 y.

ISBN: 978-9910-730-57-3

## KIRISH

Fizikaviy kimyo fanini o'zlashtirishda laboratoriya mashg'ulotlarining ahamiyati juda katta. "Fizikaviy kimyo" kursi bo'yicha talabalar ma'ruzalarni tinglab hamda seminar mashg'ulotlarida nazariy bilimlarini mustahkamlaganlaridan so'ng talabalar fizikaviy kimyoning deyarli barcha boblaridan laboratoriya ishlarini bajaradilar. Laboratoriyada o'quv ishlarini bajarish jarayonida talabalar nazariy bilimlarini faollashtiradilar va fizik-kimyoviy usullarda ilmiy tadqiqotlar o'tkazishning elementlari bilan yaqindan tanishadilar.

Fizikaviy kimyo o'quv laboratoriyasida har bir talaba yakka tartibda laboratoriya ishlarini bajaradi. Laboratoriya ishlarini bajarishga kirishishdan avval talabalar kichik guruhlariga bo'linib (8-10 talaba), kafedraning professor-o'qituvchilariga birlashtiriladi va bajariladigan ishlar avvaldan tuzilgan reja bo'yicha taqsimlanadi. Talabalarning nazariy bilimlari har bir laboratoriya ishining mavzusi bo'yicha kollokvium olish orqali yana bir bor tekshiriladi; amaliy ishning maqsadi, uni olib borish tartibi, asbob-uskunalarining tuzilishi, ularning ishlash prinsipi hamda olingan natijalarni hisoblash formulalari, grafik va jadvallar tuzish, o'lchash natijalarining xatoliklarini aniqlash uchun statistik qayta ishlash, texnika xavfsizligi kabi masalalar suhbat tariqasida aniqlanib olinadi. Talabalarga aniq ko'rsatmalar beriladi, ishni bajarish jarayonida uchrab turadigan qiyinchiliklar, yo'l qo'yilishi mumkin bo'lgan xatoliklar, ishni bajarishdagi barcha nozik masalalar muxokama qilib olinadi. Ishni bajargandan so'ng olingan natijalardan maksimal ravishda nazariy xulosalar chiqarish, natijalarni umumlashtirish orqali qonuniyatlarni o'rganishga alohida e'tibor beriladi. Talabalar fizikaviy kimyoning kimyoviy termodinamika, gomogen va geterogen muvozanatlar, eritmalar, modda tuzilishi, sirt hodisalar, elektrokimyo kabi yo'nalishlari bo'yicha kalorimetriya, bug' bosimi, termik analiz, krioskopiya, refraktometriya, sirt tarangligi, elektr yurituvchi kuch va potensimetrik titrlash, elektr o'tkazuvchanlik va konduktometrik titrlash kabi o'quv ishlarini bajaradilar. Bundan

tashqari, ilmiy-tadqiqotlar olib borish elementlari bilan tanishtirish maqsadida talabalar kurs ishlarini bajarishga jalb qilinadi.

Har bir talabaning nazariy va amaliy ishini bajarishga tayyorligi kollokvium orqali aniqlangandan so'nggina o'qituvchi o'zining imzosi orqali ularga ishini bajarishga ruxsat beradi va talabaning oldiga aniq topshiriq va vazifalar qo'yadi. Talaba ishini to'liq bajarib, hisob - kitoblarni qilib, jadval va grafiklarni chizib, o'lchash xatoliklarini aniqlab ishchi daftariga yozganidan keyin, natijalarni o'qituvchiga ko'rsatadi. Ish to'g'ri bajarilganligiga amin bo'lgandan keyingina o'qituvchi o'zining imzosini talabaning ishchi daftariga qo'yadi, aks holda yo'l qo'yilgan xatoliklar tuzatiladi yoki ish qayta bajariladi.

Ushbu qo'llanmada fizikaviy kimyo o'quv laboratoriyasida bajarilishi shart bo'lgan barcha ishlarning qisqacha izohi keltirilgan. Qo'llanmadan foydalangan talabalar ishning maqsadi, bajarilishi shart bo'lgan amaliy va nazariy topshiriqlar haqida aniq ko'rsatmalar oladi, hisoblash formulalari bilan tanishishadi, asbob-uskunalarining tuzilishi, ishlash prinsipi va ishning bajarish tartibi va olingan natijalarni qay tarzda grafik va jadvallarga tushirishning qulay usullaridan habardor bo'ladi. Ishning natijalarini grafik va jadvallar shaklida ifodalashning yangi shakllari keltirilganligi va ularda amaliy va nazariy topshiriqlarning oshirilganligi talabalarning amaliyot orqali nazariy tushunchalarni mustahkamlab olishini ta'minlaydi. Ma'ruza va seminarlarda talabalarga ko'proq nazariy tushunchalar singdirilgan bo'lsa, endi ular amaliyotdan – nazariyaga qadam qo'yadilar. Bu esa turli fizik-kimyoviy jarayonlarning mag'zini chaqishga, nazariy masalalarga boshqacha yondoshish paydo bo'lishiga olib keladi. Har bir ishning oxirida foydalanilgan adabiyotlarning ro'yxati keltirilgan bo'lib, talabalarda ushbu mavzu bo'yicha kengroq ma'lumotga ega bo'lish zarurati paydo bo'lganda, ularga murojaat qilishi mumkin.

Qo'llanmada laboratoriya ishlarining izohlaridan tashqari alohida ravishda Bekman termometrini kalorimetrik va krioskopik o'lchashlar uchun sozlash batafsil bayon etilgan. Bundan tashqari, tajriba natijalarini statistik qayta ishlash tartibi aniq misollar bilan ko'rsatilgan.

## TAJIRIBA NATIJALARINI QAYTA ISHLASH O'LCHASH XATOLARI

O'lchashlar qanday asbobda va kim tomonidan bajarilishidan qat'iy nazar, katta yoki kichik xatolik bilan bog'langan muntazam va tasodifiy xatolar, yanglishliklar bir-biridan farq qilinadi. Muntazam xatolar takror o'lchashlarga bir xil ta'sir etadi. Masalan, ular reaktivlarning yoki o'lchov asboblarining etalonga mos kelmasligi natijasida kelib chiqadi. Tasodifiy xatolar bir-biriga bog'liq bo'lmagan, avvaldan aytish va kuzatish mumkin bo'lmagan hodisalar oqibatida kelib chiqadi. Muntazam xatolarning sababini aniqlash va ularni kamaytirish mumkin, ayrim hollarda esa tasodifiy xatolarga o'tkazsa ham bo'ladi. Masalan, turli og'irlikdagi tarozi toshlari yordamida aynan bir massani yig'ish mumkin. Bunda toshlarning noaniqligi turlicha ta'sir qiladi va tortish xatosi tasodifiy bo'lib qoladi. Bu tekshirilayotgan ekvivalent namunalarni almashtirilganda, vaqt bilan bog'liq jarayonlarni o'rganishda o'lchashlar orasidagi davriylik o'zgartirilganda va boshqa holatlarda vujudga keladi. Bunday harakatlarni randomizatsiya (random – tavakkal qilib olingan) deyiladi. Xatoliklar ilmiy xodimning diqqat bilan ishlamaganligi oqibatida, ya'ni: shartlarga (masalan, haroratning o'zgarmasligi) rioya qilinmaganda, namunalar noto'g'ri tayyorlanganda yoki kuzatishlarning yozilishi va hisoblashlarda xato bo'lganda vujudga keladi. O'lchashlarning aniqligini baholashda xatolarning statistik (ehtimollik) nazariyasi qo'llaniladi.

Tasodifiy xatolarning taqsimlanishi

Biron kattalikni aniqlash uchun  $n$  marta o'lchash o'tkazish bilan o'zaro farqlanuvchi  $x_1, x_2, \dots, x_n$  o'lchovlar qatorini, boshqacha aytganda, varianta – o'lchashlar seriyasidagi istagan qiymatni olamiz. Bir xil usulda bir xil sinchkovlik bilan ishlaganda va muntazam xatolar bo'lmaganda, biron o'lchovni afzal ko'rmay, ularni bir xil aniq deb hisoblaymiz. Tajribaga ko'ra variantalar ko'proq biror bir qiymat atrofida guruhlanadi. Bu qiymatdan kattaroq yoki kichikroq tomonga chetlanuvchi variantalar soni chetlanish qanchalik katta bo'lsa, shuncha

kamayadi. Bu qonuniyatni Gaussning xatolarni normal taqsimlash limiti ( $n \rightarrow \infty$  dagi) qonuni ifodalaydi:

$$f(x) = 1 / \sqrt{2\pi\sigma} \exp[-(x-\mu)^2 / 2\sigma^2]$$

bu ifodada  $f(x)$  – variantalarning  $x$  dan  $x dx$  gacha bo‘lgan oraliqqa tushish ehtimoli bo‘yicha taqsimlanish funksiyasi;  $\mu$  - o‘lchashlar yig‘indisidan olingan o‘rtacha arifmetik qiymat yoki asosiy o‘rtacha qiymat,  $n \rightarrow \infty$  da va muntazam xatolar bo‘lmaganda  $\mu$  o‘lchanayotgan haqiqiy kattalikka teng bo‘lib qoladi.  $x_i - \mu$  chetlanish o‘lchashning birlamchi mutlaq xatosi;  $\sigma^2$  – dispyersiya deyiladi, dispyersiyadan olingan kvadrat ildiz  $\sigma$  – standart yoki o‘rtacha kvadratik chetlanish deyiladi;  $\sigma$  qanchalik kichik bo‘lsa, variantalar asosiy o‘rtacha qiymat atrofida shuncha zich to‘planadi,  $x$  ning haqiqiy qiymati joylashgan ehtimoliy oraliq esa shuncha tor bo‘ladi. Gauss egrisi ostidagi yuza  $n = 1$  dan  $\infty$  gacha chegaralarda birga teng bo‘ladi.  $n \rightarrow \infty$  da o‘lchashlarni amalga oshirish mumkin bo‘lmaganligi uchun  $\mu$  va  $\sigma$  lar noma‘lum.

O‘lchashlar seriyalari soni odatda cheklangan (5-10) bo‘ladi. Shunday bo‘lsa ham normal taqsimot qonunini tahlil qilishga asoslangan holda o‘lchashlar xatosini baholash yo‘li mavjud. Bunda haqiqiy  $x$  emas, balki berilgan darajadagi ehtimollik bilan joylashgan chegaralar qidirladi. Bu maqsadda o‘lchab bo‘lmaydigan  $x_i - \mu$  chetlanish o‘rniga o‘lchanadigan  $\Delta x_i = x_i - \bar{x}$  chetlanish kiritiladi, bu yerda  $\bar{x}$  – syeriya variantlarining o‘rtachasi:

$$\bar{x} = 1/n \sum x_i \quad (1)$$

$\sum$  belgisi bu yerda va bundan keyin  $\sum n_i$  bilan ayniydir.  $n \rightarrow \infty$  da  $\bar{x} \rightarrow \mu$ ,  $\mu \rightarrow x_{xaq}$ . O‘rtachaga nisbatan musbat va manfiy chetlanishlarning yig‘indisi nolga teng bo‘lishi kyerak:

$$\sum \Delta x_i = 0 \quad (2)$$

(1) tenglamadagi  $\bar{x}$  ning qiymati qanchalik aniq xisoblansa, (2) tenglama shunchalik aniq bajariladi.

Syeriyadagi alohida o‘lchashlar o‘rtacha kvadratik xato bilan ifodalanadi:

$$S_n = \sqrt{\sum (\Delta x_i)^2 / (n-1)}$$

Syeriya soni istagancha katta bo‘lishi mumkin. Ularning har biri o‘z o‘rtachasi va o‘rtacha kvadratik xatosi bilan tavsiflanadi:

$$S_i = S_n / \sqrt{n} = \sqrt{\sum (\Delta x_i)^2 / n (n-1)}$$

*n* o'lchashlardan kelib chiqqan o'rtacha qiymatning o'rtacha kvadratik xatosi alohida o'lchashdagi o'rtacha kvadratik xatodan  $\sqrt{n}$  marta kichik bo'ladi. Shuni ta'kidlash lozimki, chetlanish, xato va o'lchash xatosi tushunchalari teng qimmatlidir. O'lchash xatosidan, odatda, so'nggi natijani baholashda foydalaniladi.

$S\bar{x}$  kattalikni baholashda

$$S\bar{x} = 1,25(\sum/x_i - x) / n\sqrt{n-1} \quad (3)$$

taxminiy tenglamadan foydalaniladi. Bu tenglama  $n > 4$  bo'lganidagina qo'llanilishi mumkin.

### Ishonchli oraliq va o'lchashning ishonchli ehtimolligi

O'lchanayotgan kattalikning haqiqiy qiymati  $\mu$  ( $n \rightarrow \infty$  da)  $\bar{x} \rightarrow \mu$  birorta

$$\bar{x} - \Delta x < \mu < \bar{x} + \Delta x$$

oraliqda joylashgan bo'lsin. Bu oraliq ishonchli oraliq deyiladi, o'lchashlar natijasining ishonchli oraliqdan chiqmasligi ehtimolligini ishonchli ehtimollik  $\alpha$  deyiladi (shuningdek ishonchlilik koeffitsienti yoki ishonchlilik deyishadi). Ishonchli oraliq kengaygani sari ishonchlilik ortadi. Shuning uchun tasodifiy xatoning kattaligini baholashda ishonchlilik va ishonchli oraliqlar kattaliklarini birgalikda berish kerak.

Gauss qonunini kichik seriyalarda ( $n < 30$ ) qo'llab bo'lmaydi.  $n$  ning odatdagi qiymatlarida (5-7) Student bo'yicha taqsimlash  $t_{\alpha n}$  dan foydalaniladi (1-jadval).

1-jadval.

Student koeffitsientlari  $t_{\alpha n}$

$\alpha$	$n$									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15
0,70	2,0	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
0,95	12,7	4,3	3,2	2,8	2,6	2,4	2,4	2,3	2,3	2,1
0,99	63,7	9,9	5,8	4,6	4,0	3,7	3,5	3,4	3,3	3,0

O'lchashlar sonini bilgan holda ishonchlilik darajasini avvaldan berib, 1-jadvaldan Student koeffisienti topiladi. Uni  $S\bar{x}$  ga ko'paytirib, o'lchanayotgan kattalikning haqiqiy qiymati joylashgan oralig'ini (agar muntazam xatolar bo'lmasa) topiladi. Xatolarning aynan bitta oralig'ini, demak tan ning ham bir xil koeffisientlari, masalan, 3,2-3,3 olinmoqchi bo'linsa, unda ishonchlilik  $\alpha = 0,95$  bo'lganda 4 marta,  $\alpha = 0,99$  da esa 10 marta o'lchash kifoya.

Ishonchlilik darajasini tanlash, asosan, iqtisodiy va ruhiy holatlarga ham bog'liq. 1000 dona ruchkadan 997 tasining ishga yaroqliligi haridorni qanoatlantiradi. Lekin haridor 1000 ta samolyotdan 3 tasining manzilga etib bormasligini bilsa, u patta sotib olishga jur'at etmaydi.

Zarur o'lchashlar sonini tanlash

Umumiy xato  $\delta = Sn$  a deylik, bu yerda  $a$  – muntazam xato. Umimiy xato  $a$  kattalik bilan aniqlanganida  $n$  ning sonini ko'paytirib, tasodifiy xatoni kamaytirish mumkin. O'rtachaning xatosi  $S\bar{x} = Sn / \sqrt{n}$  bo'lgani uchun,  $a = \frac{1}{2} Sn$  da o'lchashlar soni 4 tadan kam (odatda 5-7) bo'lmasligi lozim. Muntazam xatoga yo'l qo'yilmagan taqdirda o'lchashlar soni o'lchash xatosi va o'rtachaning talab qilingan aniqligini baholash nisbati bilan belgilanadi:

$$\sqrt{n} = Sn / S\bar{x}$$

### Qo'pol xatolarni aniqlash

Seriyadagi  $x_i$  kattalikni tanlashda ba'zi o'lchashlar qatordan tushib qoladi. Ularni qo'pol xato deb chiqarib tashlansa, o'rtacha va tanlangan dispersiya  $Sn$  o'zgaradi, natijada qatordan chiqib qoluvchi yangi sonlar paydo bo'lishi mumkin. Shuning uchun noto'g'ri bo'lib ko'ringan o'lchashlarni tasodifiy xatoning paydo bo'lish ehtimolligi juda kichik bo'lgan hollardagina olib tashlash kyerak.  $\Delta x_i > 2Sn$  bo'lgandagi o'lchashlarni qo'pol xatolar deb qabul qilish mumkin.

### Bilvosita o'lchashlar xatoliklari

Ko'p hollarda oxirgi natija mustaqil o'lchanuvchi bir necha o'zgaruvchilarning funksiyasini tashkil qiladi. Bunda umumiy xato alohida o'lchashlardagi xatolar yig'indisiga teng bo'ladi. Natijani  $x =$

$f(r,s,t,...)$  deb xisoblaymiz. Bu ifodani logarifmlab va diffyerenziallab quyidagi

$$dx/x = df(r)/f(r) + df(s)/f(s) + df(t)/f(t)$$

tenglamani xosil qilamiz. O'ng tomondagi hadlar musbat va manfiy bo'lishi mumkin. O'lchashlar xatosi o'lchangan kattaliklarnikiga nisbatan kam bo'lganligi uchun, diffyerenziallarni oxirgi ortirma bilan almashtirish mumkin:

$$\Delta x/x = \Delta f(r)/f(r) + \Delta f(s)/f(s) + \Delta f(t)/f(t)$$

(2) shartni nazarda tutib, yuqoridagi ifodaning kvadratidan kvadrat ildizni aniqlaymiz. Shunda natijaning nisbiy xatosi quyidagiga teng bo'ladi:

$$\varepsilon_f = \Delta x/\bar{x}$$

Agar o'rganilayotgan funksiyaga o'zgarmas kattaliklar, masalan,  $\pi$ ,  $k$ ,  $RT/F, \dots$ lar kirsa, ulardagi belgilar sonini nisbiy xato tartibiga nisbatan bir tartibga kichik qilib olish kerak.  $\pi$  aniq xisoblangan:  $\pi = 3,141593$  ni haqiqiy qiymat deb qabul qilamiz. Agar hisobga  $\pi = 3,14$  ni kiritsak, unda nisbiy xato  $\varepsilon_\pi = 0,05\%$  bo'ladi,  $\pi = 3,142$  kiritilganida esa xato  $0,01\%$  bo'ladi. Bolsman konstantasi  $k = 1,38054 \cdot 10^{-23}$  J/K ni yiriklashtirib  $1,40 \cdot 10^{23}$  deb olsak, nisbiy xato  $\varepsilon_k = 1,3\%$  bo'ladi. Agar o'lchashlar nisbiy xatosi ikkinchi tartibgacha aniqlik bilan xisoblansa, barcha doimiy ko'paytiruvchilar uchinchi belgigacha aniqlikda olinishi kerak.

### ***Xatoliklarni hisoblash tartibi***

Bevosita o'lchashlar:

o'lchashlar jadvali tuziladi;

o'rtachasi xisoblanadi  $\bar{x} = 1/n \sum x_i$ ;

alohida chetlanish  $\Delta x_i = x_i - \bar{x}$  topiladi;

$\sum \Delta x_i = 0$  bilan mos kelishi tekshiriladi;

$(\Delta x_i)^2$  chetlanishlar kvadrati xisoblanadi;

o'rtacha kvadratik xato topiladi  $S_n = \sqrt{\sum (\Delta x_i)^2 / (n-1)}$ ;

qo'pol xatolar aniqlanadi;

qo'pol xotolar yo'qotiladi;

o'rtachasining o'rtacha kvadratik xatosi topiladi:

$$S_{\bar{x}} = S_n / \sqrt{n} = \sqrt{\sum (\Delta x_i)^2 / n(n-1)}$$

ishonchlilik qiymati  $\alpha$  beriladi (odatda 0,95);

2-jadvalga o'xshash jadvaldan  $n$  va  $\alpha$  qiymatlari asosida Student koeffisienti  $t_{\alpha}$  tanlanadi;

o'lchov natijasidagi xatolik topiladi:  $\Delta x = \varepsilon \alpha = t_{\alpha} S$

va yakuniy natija  $\bar{x} \pm \Delta x$  ko'rinishida yoziladi;

nisbiy xato aniqlanadi:  $\varepsilon_x = \Delta x / \bar{x} \cdot 100\%$ .

Bilvosita o'lchashlar: har bir o'lchov qatori xuddi bevosita o'lchashlardagi kabi o'shanday ishonchlilik bilan qayta ishlanadi;

natijaning funksional bog'liqligiga ko'ra xatolikning ifodasi tuziladi;

oxirgi natija  $f(x) = f(r, s, t, \dots) \pm \Delta f$  ko'rinishda yoziladi;

nisbiy xato topiladi:  $\varepsilon_x = \Delta f / f \cdot 100\%$ .

### O'lchash xatoliklarini hisoblashga misol

Misol tariqasida Lorens-Lorents tenglamasi bo'yicha benzolning molyar refraksiyasini aniqlashdagi nisbiy xatoni hisoblaymiz:

$$R = (n^2 - 1/n^2 - 2) \cdot M/\rho$$

bu yerda  $n$  va  $r$  - tajriba o'tkazilayotgan haroratda suyuq benzolning sindirish ko'rsatkichi va zichligi. Sindirish ko'rsatkichi Abbe refraktometri yordamida o'lchanadi, zichlik piknometrik usulda aniqlanadi.

Bo'sh, suv va benzol bilan to'ldirilgan piknometrlarning massalari  $g_0$ ,  $g_{H_2O}$ ,  $g_b$  ga teng. Benzolning zichligi:

$$\rho_b = mb/Vb = (gb - g_0)/(g_{H_2O} - g_0) \cdot \rho_{H_2O}$$

bu yerda  $mb$  va  $Vb$  - piknometrda benzolning massasi va hajmi;  $\rho_{H_2O}$  - suvning zichligi.

Molekulyar refraksiyani hisoblash uchun kerak bo'lgan ma'lumotlarni keltiramiz:

Sindirish ko'rsatkichi 1,5022  $\pm$  0,0003

Piknometr massasi, g

bo'sh 7,6152  $\pm$  0,0027

suv bilan 14,7244  $\pm$  0,0004

benzol bilan 13,8739  $\pm$  0,0063

$gb - g_0 = 6,259$ ;  $g_{H_2O} - g_0 = 7,109$ ;  $\rho_b = 6,259 \cdot 0,997 / 7,109 = 0,878$

Yuqorida bayon etilgandek o'lchashlar xatosi  $\Delta x \approx \tan S \cdot \bar{x}$  taqribiy tenglama bo'yicha hisoblanishi mumkin, bu yerda  $S \approx \bar{x}$  (3) tenglama

yordamida topiladi. Bunday hisoblashda qo'pol xatolarning bo'lishi ehtimoldan holi emas. Taqribiy hisoblab  $\Delta n' = 0,0033$ ,  $\Delta g'o' = 0,0020$ ,  $\Delta g'H_2O = 0,0014$ ,  $\Delta g'b = 0,0063$  ni olamiz.

Harorat pasayganda zichlik ham, sindirish ko'rsatkichi ham ortadi, lekin molekulyar refraksiya o'zgarimas bo'lib qoladi. Agar jadval ma'lumotlari absolyut (mutlaq) benzolga tegishli bo'lsa,  $r_b$  va  $n_b$  larning bir oz ortishiga sabab benzolga nisbatan zichligi kattaroq bo'lgan suv yoki boshqa moddalarning aralashganidir. Benzolning sindirish ko'rsatkichi o'lchanayotgan refraktometrda muntazam xatoga yo'l qo'yish mumkin emas, chunki benzolning zichligi va sindirish ko'rsatkichi simbat ravishda ortadi.

Benzolning tajriba asosida olingan natijalar bo'yicha refraksiya qiymatini Lorens-Lorents tenglamasi yordamida hisoblasak.

2-jadval.

**$x_i$  ning o'lchangan,  $\Delta x_i$  va  $(\Delta x_i)^2$  larning tanlovda hisoblab chiqarilgan qiymatlari**

N	n			$g_n \cdot t'$			$g_{n_{20}} \cdot t'$			$g_n \cdot t^2$		
	$x_i$	$\Delta x_i, 10^2$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^4$	$x_i$	$\Delta x_i, 10^2$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^4$	$x_i$	$\Delta x_i, 10^2$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^4$	$x_i$	$\Delta x_i, 10^2$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^4$
1	1,5025	+19	361	7,6154	+2	4	14,7247	+10	100	13,8605	-134	17956
2	5021	+14	136	152	0	0	244	+7	49	752	+13	169
3	5022	+16	256	154	+2	4	250	+13	169	803	+64	4096
4	5026	+20	400	097	-55	3025	239	+2	4	790	+51	2601
5	5018	+12	144	200	+48	2304	198	-39	1521	788	+49	2401
6	4912	-94	8830	153	+1	1	240	+3	9	741	+2	4
7	5020	+14	196	157	+5	25	243	+6	36	693	-46	2116
$\Sigma$	10,5043	+95	10383	53,3067	+58	5303	103,0661	+41	1888	97,1172	+179	29343
		-94			-55			-39			-180	
		1,5006		7,6152				14,7237			13,8739	
$x'$		1,5022		Qo'pol xatolar bo'lmagan					14,7244		Qo'pol xatolar bo'lmagan	

## 2-jadvaldagi natijalarni statistik qayta ishlash

Formula	Seriya			
	<i>n</i>	<i>g<sub>o</sub></i>	<i>g<sub>H2O</sub></i>	<i>g<sub>o</sub></i>
$\sum(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$	10383	5363	1888	29343
<i>n</i>	7	7	7	7
$S_n \cdot 10^4 = \sqrt{\sum(\Delta x_i)^2 / (n-1)}$	41,6	29,9	17,7	69,9
$2S_n \cdot 10^4$	83,2	59,8	35,4	139,8
$\Delta x_i > 2S_n$	N6 Qo'pol xato xato Yo'q		Yo'q	N5 Qo'pol
$S_x \cdot 10^4$	-	11,3	-	26,4
<i>t<sub>an</sub></i>	2,6	2,4	2,6	2,4
$\Delta x \cdot 10^4 = S_x \cdot 10^4 \cdot t_{an}$		27,1	-	63,4
$\epsilon, \%$		0,04	-	0,04

$$R_b = (1,50222 - 1) / (1,502222) \cdot (78/0,878) = 26,23 \quad 0,0367 \approx 26,23 \quad 0,04 \text{ sm}^3/\text{mol.}$$

Jadvallar bo'yicha 25°C da  $rb = 0,874$  va  $nb = 1,4978$ , natijada  $R_b = 26,14 \text{ sm}^3/\text{mol}$ .

Hisoblab chiqilgan xatolik faqat o'lchashlarning aniqligini ko'rsatib, ularning to'g'riligini bildirmasligini ta'kidlashimiz zarur. Tajribalar qayta-qayta takrorlanishiga qaramay, bir xil muntazam xato bo'lishi mumkin. Bu holatda muntazam xato benzolga suv va tiofenlarning qo'shilishi natijasida (ularni yo'qotish juda qiyin) uning ifloslanishidan kelib chiqishi mumkin.

Natijalarning to'g'riligi boshqa usullardagi o'lchashlar bilan yoki metrologik standartlarga mos kelishi bilan tasdiqlanadi. Tasodifiy xatolarning doimiy saqlanib qolishi tabiiydir. Murakkab xisoblar qilmaslik uchun turli o'lchashlardagi xatolar xissasini (3) taxminiy tenglama yordamida baholash foydalidir. Yuqorida keltirilgan hisoblarga qaraganda, piknometrik o'lchashlarda refraktometrik o'lchashlarga nisbatan uch barobar ortiq xatolikka yo'l qo'yilgan.

Bajarilgan ishning tasodifiy xatosini xisoblab chiqishda bitta kattalik uchun 5-6 ta qiymatlarni (masalan, tezlik konstantasi, reaksiya tartibi, faollanish enyergiyasi va boshqalar) olish muhim ahamiyatga ega. Bunday ishlar rahbarning ko'rsatmasiga ko'ra bajarilishi kyerak.

## O'LGHASH NATIJALARINI JADVALLAR, GRAFIKLAR VA TENGLAMALAR KO'RINISHIDA IFODALASH

Tajriba natijalari va ulardan hisoblash usuli bilan aniqlangan kattaliklarning qiymatlarini jadval va grafiklar ko'rinishida ifodalash maqsadga muvofiqdir. Grafiklardan analitik tenglamalar qo'llanishi mumkin bo'lmagan holatlarda empirik tenglamalar tuzish uchun foydalaniladi. Jadvallarda uning nomi, ma'nosini qisqacha va aniq ifodalovchi yozuvlar bo'lishi kyerak.

### Jadvallarni tuzish

Barcha o'lchashlar kamida ikkita o'zgaruvchiga ega, ulardan biri erkli (tajribalarda  $x$  ga argument sifatida qiymatlar byeriladi), boshqalari esa erksiz bo'ladi ( $u, z$  va boshqa funksiyalar).

Jadvallarda argument va funksiyalar bir satrda, ularning qiymatlari esa o'z ustunida turishi kyerak. Ustun unda keltirilgan kattalikning nomi va birligini ko'rsatuvchi sarlavhaga ega bo'lishi kyerak. Vaqt, harorat, bosim, konsentrasiya va boshqa kattaliklar erkli o'zgaruvchilar deb qabul qilinadi. Jadvallarni tuzayotganda argument va tegishli funksiyalarning qiymatlari oshib borish yoki kamayish tartibida joylashtiriladi. Jadvallarni to'ldirayotganda kasr qiymatlarni ajratuvchi vergullar har bir ustunda bitta vertikal bo'yicha turishi kerak.

4-jadval.

**25°C da kaliy xlorid suvli eritmalarining molyar elektr  
o'tkazuvchanligi**

Mollar soni		$\chi,$ sm·m <sup>-1</sup>	$\mu,$ sm·m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Mollar soni		$\chi,$ sm·m <sup>-1</sup>	$\mu,$ sm·m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>
l da	l sm <sup>3</sup> da			l l da	l sm <sup>3</sup> da		
1	103	11,19	0,01119	0,001	1	0,01469	0,01469
0,1	102	1,289	0,01289	0,0001	10 <sup>-1</sup>	0,001489	0,01489
0,01	10	1,1413	0,01413				

Jadvaldagi har bir son, tajriba qanchalik aniqlikka imkoniyat bersa, undan ko'p ham, kam ham qiymatli raqamlar tutmasligi kerak. Bir necha tajribadan o'rtacha sifatida yoki hisoblash yo'li bilan olingan sonlarni

yiriklashtirishda bu sondagi oxirgi raqam birinchi ishonchsiz raqam bo'lishi kerak.

### 5-jadval.

#### 25°C da sirka etil efirning kislotali muhitda sovunlanish reaksiyasining tezlik konstantasini aniqlash uchun keltirilgan kattaliklar qiymatlari

t, s	V <sub>t</sub> , sm <sup>3</sup> ishqor hajmi	V <sub>∞</sub> -V <sub>t</sub> , sm <sup>3</sup>	t-t <sub>0</sub> , s	K*10 <sup>4</sup> , s <sup>-1</sup>
339=t <sub>0</sub>	26,34	13,47=V <sub>0</sub>	0	-
1242	27,80	12,01	903	1,27
2745	29,70	10,11	2406	1,19
4546	31,81	8,00	4207	1,24
∞	39,81=V <sub>∞</sub>	0	∞	-

Ba'zida tajriba natijalari xulosa ko'rinishida, ya'ni ikkita kattalikli jadvallarda beriladi. Masalan, fosfat kislotasi suvli eritmalarining 20°C dagi zichligi:

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kons.

%	0	10	20	30	40	50	60
Zichlik, kg/m <sup>3</sup>	998,2	1053,2	1113,4	1180,5	1254,0	1335,0	1426,0

O'lchangan ikki qiymat orasida joylashgan funksiya qiymatini aniqlashga interpolatsiya deyiladi, u analitik yoki grafik holatda bo'ladi.

Tajriba natijalaridan tashqarida yotuvchi  $x$  ning biron qiymatiga to'g'ri keluvchi  $u$  ni topishga ekstrapolyatsiya deyiladi. Ekstrapolyatsiya ham analitik va grafik bo'lishi mumkin.

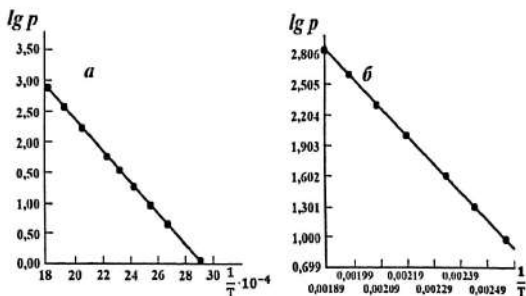
#### Grafiklar tuzish

Tajriba va hisoblardan olingan natijalarni grafikda tasvirlash kattaliklarni solishtirishni osonlashtiradi, ularning qanday o'zgarayotganini oson payqashga imkon beradi: ekstremal nuqtalarning mavjudligini yoki burilish nuqtalarini, davriylikni, chegara qiymatlarining paydo bo'lishini va boshqa muhim xossalarni ko'rsatadi. Bunday xususiyatlar jadvallarda yaqqol ko'rinmaydi. Ushbu grafikda ko'rsatilgan bog'lanishning matematik ifodasini bilmagan holda, grafik yordamida differensiallash va integrallash amallarini bajarish mumkin.

Grafiklar tuzishda quyidagi qoidalarga amal qilinadi: argumentning qiymati absissalar o'qiga, funksiya qiymati ordinatalar o'qiga qo'yiladi. Bu ikki o'zgaruvchidan qaysi birini mustaqil deb hisoblash tajribaning o'zidan kelib chiqadi.

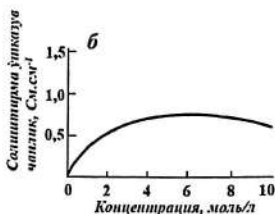
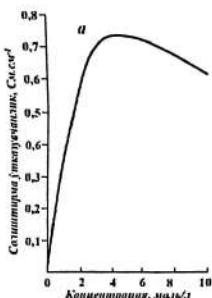
### Masshtabni tanlash

Masshtab grafikdagi istalgan nuqta koordinatlarini tez va oson aniqlanishini ta'minlaydigan qilib tanlanishi kerak. Agar millimetr qog'ozida ikkita asosiy chiziqlar oralig'i o'nta teng qismga ajratilgan bo'lsa, masshtab oralig'ini 1, 2 yoki 5 birlikka teng yoki bu qiymatlarni 10 -n ga (n – butun son) ko'paytirilgan holda tanlash qulay bo'ladi. Grafikni murakkablashtiruvchi noqulay masshtab quyida ko'rsatilgan.



**1-rasm. To'g'ri (a) va noto'g'ri (b) tanlangan masshtablarda berilgan to'yingan bug' bosimi logarifmining teskari haroratga bog'liqligi.**

Koordinata to'ridagi hamma chiziqlar yozilishi shart emas, ko'pincha grafikning o'qilishi qulay bo'lishi uchun chiziqlar bitta yoki bir nechta oralatib yoziladi. Iloji boricha koordinata o'qlarida yozilgan sonlar ma'lumotlarni aniq aks ettirishi yoki egri chiziqni to'g'ri o'qishga imkon byerishi lozim (1,a-rasm). Grafikdan foydalanish qulay bo'lishi uchun koordinata o'qlariga kattaliklarning nomi va o'lchov birligi yozilishi zarur (2-rasm).



**2-rasm. To'g'ri (a) va noto'g'ri (b) tanlangan masshtablarda tuzilgan xlorid kislova solishtirma elektr o'tkazuvchanligining konsentrasiyaga bog'liqligi.**

Masshtab tanlashda o'lchashlar xatosi grafikdagi xatolikka mos kelib, bunda masshtabning bir-ikki eng kichik bo'limidan katta bo'limasligi kerak. Shkala tanlab olinayotganda koordinatalar o'qi albatta nolinchii qiymatdan boshlanishi shart emas (agar bu maxsus talab qilinmasa, masalan, ekstrapolyasiya qilishning zarurligi).

Agar grafik  $y = f(x)$  bog'lanishni ifodalovchi koeffitsientni aniqlash uchun yoki olingan bog'lanishni ekstrapolyasiya qilish uchun bag'ishlangan bo'lsa, unda chiziqning egriligini kamaytiradigan funksional bog'lanish tanlash lozim (odatda logarifmik, kasr darajali va hokazo, 1, a-rasm).

Funksiya uchun tavsifli o'zgarishlarni alohida ajratib ko'rsatish talab qilinsa (ekstremal yoki burilish nuqtalarining mavjudligi) funksiyaning masshtabi nisbatan oshiriladi va argumentning masshtabi kamaytiriladi (2a, b-rasmlar; birinchi holda solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning maksimumi aniqlangan).

### **Tajriba natijalarini empirik tenglamalar orqali ifodalash**

Funksiyaning argumentga bog'liqligini ifodalovchi tenglamalarni tuzishda eng kichik kvadratlar usuli ishlatiladi.  $u$  funksiyani  $x$  argumentning berilgan qiymatlariga javob beruvchi qandaydir

kattalikning tajribada olingan qiymatlari deb qabul qilib  $y = a + bx$  ko'rinishdagi chiziqli bog'lanishni ko'rib chiqamiz.

Eng kichik kvadratlar usulining talab qilinishicha,  $n$  ta o'lchangan  $u$  kattaliklarning chetlanish kvadratlarining yig'indisi yuqoridagi tenglama bo'yicha hisoblangan kattaliklar chetlanishlari kvadratlarining yig'indisidan ancha kichik bo'lishi kerak:

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 \quad (4)$$

Tenglamani  $x$  va  $u$  parametrlari bo'yicha differensiallab, xususiy hosilalarni nolga teng deb olsak, quyidagi tenglamalarga ega bo'lamiz:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (5)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (6)$$

Yig'indilar doimo  $i = 1$  dan  $n$  gacha jamlab boriladi ( $n$  – tajribalar soni). (5) va (6) tenglamalarda maxraj bir xil bo'lib,  $a$  va  $b$  ni hisoblash uchun  $x_i$ ,  $x_i^2$ ,  $y_i$  va  $x_i y_i$  qiymatlar  $n$  nuqtalar bo'yicha qo'shib chiqilishi kerak. Bu qiymatlarni tajribada olingan natijalar bilan birga jadvalga yig'ish maqsadga muvofiqdir.

Eng kichik kvadratlar usulini qo'llashga misol tariqasida Klauzius-Klapeyron tenglamasidagi  $\lg p = A - B/T$  suv bug'i uchun  $A$  va  $B$  doimiylarni hisoblashni keltiramiz (6 -jadval):

$$a = \frac{84,2059 \cdot 10^{-6} \cdot 45,2747 \cdot 28,9931 \cdot 10^{-3} - 130,9434 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 84,2059 \cdot 10^{-6} - 28,9931^2 \cdot 10^{-6}} = \frac{3812,3969 - 3796,4550}{842,0590 - 840,5998} = 15,9418 / 1,4592 = 10,9250 ;$$

$$b = \frac{10 \cdot 130,9434 \cdot 10^{-3} - 28,9931 \cdot 10^{-3} \cdot 45,2747}{10 \cdot 84,2059 \cdot 10^{-6} - 28,9931^2 \cdot 10^{-6}} = \frac{(1309,434 - 1312,6539) / 1,4592}{10^{-6}} = (3,2199 / 1,4592) \cdot 10^3 = 2206,62$$

Izlanayotgan tenglama:  $\lg p = 10,9250 - 2206,62/T$

Tuzilgan tenglamaning to'g'riligini tekshirish uchun bu tenglama bo'yicha hisoblangan  $u$  ning qiymatlari tajribadagi qiymatlar bilan solishtirilishi va chetlanish baholanishi kerak. Bunday natijalar jadvalning so'nggi 3 ustunida keltirilgan. Bulardan empirik tenglama asosida hisoblangan bosim tajribada aniqlanganiga nisbatan 0,52% dan ko'p farq qilmasligi ko'rinib turibdi.

### 6-jadval.

**Klauzius-Klapeyron tenglamasidagi A va B doimiylarni hisoblashda eng kichik kvadratlar usulini qo'llash.**

i	T,K	p,Па	$1/T \cdot 10^3$	lgp	$(1/T)^2 \cdot 10^6$	$1/T \cdot 10^3 \lg p$	$p_{\text{хис.}}$ Па	$\Delta p$	$\Delta, \%$
1	323	12334	3,0959	4,0911	9,5846	12,6656	12398	-64	0,52
2	328	15737	3,0487	4,1969	9,2946	12,7951	15758	-21	0/13
3	333	19916	3,0030	4,2992	9,0180	12,9105	19884	+32	0,16
4	338	25003	2,9585	4,3980	8,7527	13,0115	24919	+84	0,34
5	343	31157	2,9154	4,4936	8,4996	13,1006	31025	+132	0,42
6	348	38544	2,8735	4,5860	8,2570	13,1779	38383	+161	0,42
7	353	47343	2,8328	4,6753	8,0248	13,2442	47201	+142	0,30
8	358	57809	2,7932	4,7620	7,8020	13,3012	57711	+98	0,17
9	363	70101	2,7548	4,8457	7,5889	13,3489	70171	-70	0,10
10	368	84518	2,7173	4,9269	7,3837	13,3879	84869	-356	0,42
$\Sigma$			28,9931	45,2747	84,2059	130,9434		-511	
								+649	

Bu yerda:  $x_i = 1/T \cdot 10^3$ ;  $y_i = \lg p$ ;  $x_i^2 = (1/T)^2 \cdot 10^6$ ;  $x_i y_i = 1/T \cdot 10^3 \lg p$

Empirik tenglama parametrlarini hisoblashning soddaroq usuli ham mavjud, biroq uning aniqligi kamroq bo'ladi va unda chetlanishlarning algebraik yig'indisi nolga teng deb qabul qilinadi:

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a + b x_i)] = 0$$

Bu yagona shartdan  $a$  va  $b$  parametrlarni aniqlash uchun yuqoridagi shart ikkita teng kuchli shart bilan almashtiriladi:

$$\sum_{i=1}^k (y_i - a - b x_i) = 0$$

$$\sum_{k=1}^n (y_i - a - b x_i) = 0$$

bu yerda  $k \approx n / 2$ , ya'ni hamma o'lchashlarning taxminan yarmiga teng.

Tenglamalar jamlanganda ikkita tenglamadan iborat sistema hosil bo'ladi:

$$\sum_{l=1}^k y_i = k a - b \sum_{l=1}^k x_i ;$$

$$\sum_{k=1}^n y_i = (n-k)a + b \sum_{k=1}^n x_i$$

Bu tenglamalar sistemasini echish bilan A va V larning qiymatlari aniqlanadi.

Misol tariqasida yana Klauzius-Klapeyron tenglamasidan suv bug'ini uchun A va V doimiylarning hisobini keltiramiz, bu yerda ham avval olingan natijalarni ishlatamiz:  $k = 10/2 = 5$  (7-jadval).

**7-jadval.**

**Klauzius-Klapeyron tenglamasidagi doimiylarni hisoblashda chetlanishlarning algebraik yig'indilari usulini qo'llash**

i	T, K	p, Pa	$1/T \cdot 10^3$	lgp	$p_{x_{H_2O}}$ , Pa	$\Delta p$	$\Delta, \%$
1	323	12334	3,0959	4,0911	12396	-62	0,50
2	328	15737	3,0487	4,1969	15756	-19	0,12
3	333	19916	3,0030	4,2992	19882	34	0,17
4	338	25003	2,9585	4,3980	24917	86	0,34
5	343	31157	2,9154	4,4936	31023	134	0,43
6	348	38544	2,8735	4,5860	38382	162	0,42
7	353	47343	2,8328	4,6753	47202	141	0,30
8	358	57809	2,7932	4,7620	57714	95	0,16
9	363	70101	2,7548	4,8457	70177	-76	0,11
10	368	84513	2,7173	4,9269	84879	-366	0,43
						652	
						-523	

Oxirgi tenglamalarga binoan summalarni chiqarsak,

$$21,4788 = 5A - 15,0215 \cdot 10^{-3} B ;$$

$$23,7959 = 5A - 13,9716 \cdot 10^{-3} B$$

tenglamalarni olamiz. Ikkinchi tenglamadan birinchisin ayirsak,

$$2,3171 = 1,0499 \cdot 10^{-3}$$

kelib chiqadi, bundan  $V = 2,3171 / 1,0499 \cdot 10^3 = 2206,97$ .

V ning qiymatini istagan tenglamaga, masalan, birinchisiga qo'yib,

$$21,4788 = 5A - 2206,97 \cdot 15,0215 \cdot 10^{-3} = 5A - 33,1520$$

ekanligini topamiz. Bundan:

$$A = 21,4788 + 33,1520 / 5 = 54,6308 / 5 = 10,926$$

Izlanayotgan tenglama:

$$\lg p = 10,926 - 2206,97 / T$$

Bu tenglama bo'yicha hisoblangan r ning qiymatlari va tajribada olingan natijalardan chetlanishlar jadvalning so'nggi uch ustunida keltirilgan. Chetlanishlar 0,50% dan oshmaydi.

Chiziqli tenglamalar koeffisientlarini topishning keltirilgan usullari molyar elektr o'tkazuvchanlikning konsentrasiya kvadrat ildiziga yoki vodorod ajralib chiqishidagi o'ta kuchlanishga bog'liqligini ifodalashda va ko'pgina boshqa hollarda qo'llaniladi. Xisoblashlar hamma tajribada aniqlangan nuqtalar bo'yicha yoki statistik qayta ishlash natijasida qo'pol xatolar chiqarib yuborilgandan keyin qolgan nuqtalar bo'yicha olib boriladi.

### Tajriba natijalarini empirik tenglamalar orqali ifodalashda

#### Microsoft Excel dasturidan foydalanish

Misol tariqasida quyidagi reaksiya tenglamasini ko'rib chiqaylik:



Tajriba davomida 30°C da ajralib chiqqan karbonat angidridning hajmi ( $V_{\text{taj}}$ ) reaksiya vaqti (t) bo'yicha quyidagi javdalda keltirilgan ko'rinishga ega...

#### 8- jadval

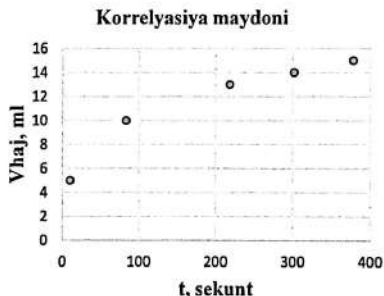
##### Ajralib chiqqan karbonat angidridning hajmi

Vaqt t, sek	10,4	83,6	218,6	302,0	377,9
CO <sub>2</sub> hajmi ( $V_{\text{taj}}$ ), ml	5	10	13	14	15

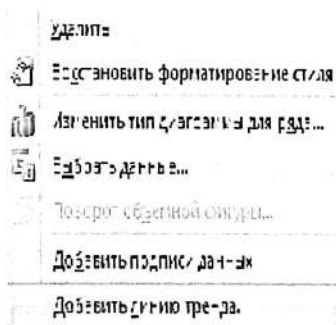
Ajralib chiqqan karbonat angidridning vaqt bo'yicha bog'liq tenglamasini topish talab etiladi.

Echish: Bu vazifaning echimini topish uchun Microsoft Excel dasturida o'rnatilgan korrelyasion-regression tahlildan foydalanamiz.

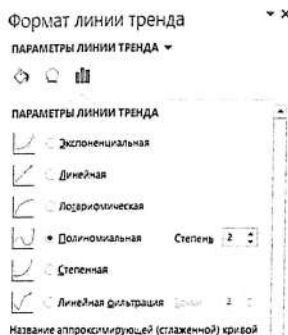
Buning uchun korrelyasion maydon quramiz: "Qo'shish" - "Chart" - "Scatter Chart". Qiymatlar diapazoni jadvaldagi barcha raqamli ma'lumotlardir.



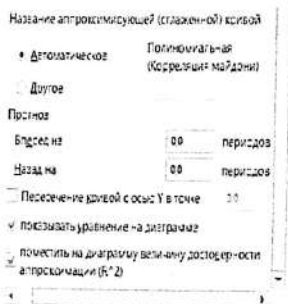
1. Diagrammaning xohlagan nuqtasiga borib kompyuter sichqonchasining o'ng knopkasini bosamiz. Ochilgan oynada "Dobavit liniyu trenda" buyrug'ini tanlaymiz. Korrelyasiya maydoni



# 1. Chiziq uchun parametrlarni belgilaymiz. Tip – “Polynomialnaya”.

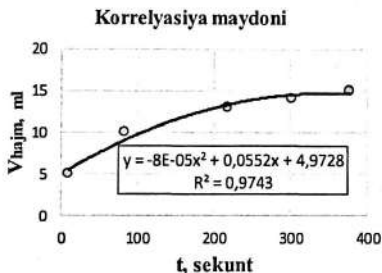


Pastda – “Pokazat uravnenie na diagramme”, “Pomestit na diagrammu velichinu dostovyernosti аппроксимасии” buyruqlarini tanlaymiz.



“Zakrit” buyrug‘ini bosamiz.

Endi korrelyasion-regression tahlil natijalari ham ko'rinadi



Ko'rinib turibdiki, topilgan funksiya tenglamasi umumiy ko'rinishi quyidagicha bo'lgan ikkinchi tartibli polinomga mos keladi:

$$y_i = a_0 + a_1 \cdot x_i + a_2 \cdot x_i^2$$

Bu yerda:  $a_0 = 4,9728$ ,  $a_1 = 0,0552$ ,  $a_2 = 0,00008$ . Approksimallashning ishonchliligi yoki korrelyatsiya koeffitsienti  $R^2 = 0,9743$  ga teng bo'lib, bu esa ko'rsatkichlar orasida juda kuchli bog'lanish borligini ko'rsatadi. Boshqacha qilib aytganda, olingan tenglama juda katta ehtimol (97,43 %) bilan bog'liqlikni ifodalashini bildiradi.

Issiqlikning o'lchov birligi kaloriya va ishning o'lchov birligi joul deb qabul qilingan.  $1 \text{ kal.} = 4,1875 \text{ J}$  teng bo'lib, issiqlikning mexanik ekvivalenti deyiladi.

**Ichki energiya** – jism barcha zarrachalarining bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashish potensial energiyasi va alohida zarrachalar harakatining kinetik energiyalari yig'indisidan tashkil topgan, ya'ni molekulalarning ilgarilanma va aylanma harakati energiyasi, molekulani tashkil qilgan atom va atom guruhlarining ichkimolekulyar tebranma harakati energiyasi, atomlardagi elektronlarning aylanish energiyasi, atom yadrolaridagi energiya, molekulalararo o'zaro ta'sirlashish energiyasi va mikrozzarrachalarga tegishli bo'lgan boshqa turdagi energiyalardan iboratdir. Ichki energiya sistema energiyasining umumiy zaxirasi bo'lib, uning tarkibiga to'liq, bir butun sistemaning kinetik energiyasi va uni holatining potensial energiyasi kirmaydi. Jism ichki energiyasining absolyut qiymati ma'lum emas, uni to'g'ridan-to'g'ri o'lchash ham mumkin emas. Sistema energiyasini bir butunligicha bevosita o'lchaydigan hech qanday usullar mavjud emas. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy xodisalarni o'rganishga qo'llashda sistema bir holatdan ikkinchisiga o'tayotgandagi ichki energiyaning o'zgarishini bilmoq kifoyadir. Ish yoki har qanday ko'rinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik faktorlarining ko'paytmasi sifatida ifodalanadi.

**Issiqlik sig'imi** – sistemaning haroratini bir gradusga ko'tarish uchun talab qilingan issiqlik miqdori bo'lib, u sistemaga berilgan issiqlikning harorat o'zgarishi nisbatiga teng. Issiqlik sig'imi tushunchasining kiritilishi termodinamika tarixida eng katta yutuqlardan biri bo'lgan.

**Bosim** – birlik sirt yuzasiga ta'sir qiluvchi kuch bo'lib, turli birliklarda ifodalanadi: *Paskal*,  $n/m^2$ , *bar* va *mm sim.ust.* Bunda doimo sistema bosimining atmosfera bosimi bilan farqi emas, balki absolyut bosim ko'rsatiladi.

Termodinamik sistema qandaydir boshlang'ich holatdan chiqib, qator o'zgarishlarga uchragandan so'ng yana avvalgi holatiga qaytadigan jarayon **aylanma yoki siklik jarayon** deyiladi. Bunday jarayonda har qanday holat parametrlarining o'zgarishi nolga tengdir.

Jarayonning borishi sharoitlariga qarab **izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik jarayonlar** bir-biridan farqlanadi, ularda mos ravishda bosim, harorat, hajm yoki entropiyalar o'zgarmas bo'ladi. Adiabatik sharoitda sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashmasligi sababli, termodinamikaning ikkinchi qonunidan entropiyaning o'zgarmas bo'lishi kelib chiqadi.

Atrof muhitda hech qanday o'zgarishsiz sistemaning boshlang'ich ho-latga qaytish imkoniyatini beruvchi jarayon **qaytar (muvozanat) jarayon** deyiladi. Xossalari (harorat, bosim, tarkib, elektr potensiali) vaqt o'tishi bilan o'z-o'zidan o'zgarmaydigan va alohida fazalarning barcha nuqtalarida bir xil qiymatga ega bo'lgan sistemaning holatlari qaytar jarayonlar termodinamikasida ko'rib chiqiladi. Sistemaning bunday holatlari **muvozanat holatlar** deyiladi. Muvozanat jarayonda sistema muvozanat holatlarning uzluksiz qatoridan o'tadi va **kvazistatik jarayon** deb ham ataladi.

Harorat, bosim va fazalarning ichki tarkibi teng taqsimlanmagan va vaqt o'tishi bilan o'zgaruvchan bo'lgan holatlar **nomuvozanat holatlar** deyiladi. Ular **qaytmas (nomuvozanat) jarayonlar termodinamikasida** ko'rib chiqiladi va unga termodinamikaning asosiy qonunlaridan tashqari qator qo'shimcha postulatlar kiritiladi. Jarayonning termodinamik jihatdan qaytar yoki qaytmasligini kimyoviy reaksiyalarning qaytarligi yoki qaytmasligi tushunchalari bilan chalkashtirmaslik kerak. Kimyoda ushbu atamalar to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin bo'lgan har qanday reaksiyalarga qo'llanishi mumkin bo'lib, bunda sistemaning boshlang'ich holatga qaytib kelishida atrof muhitdagi o'zgarishlar e'tiborga olinmaydi.

## KIMYOVIY TERMODINAMIKA

### Termodinamikaning matematik apparati

Sistemaning barcha termodinamik parametrlarini o'zaro bog'lab turuvchi birgina umumiy differensial tenglamadan kelib chiqadigan natijalar tahlili termodinamikaning matematik apparati yordamida amalga oshiriladi. Bu tenglama Gibbsning fundamental tenglamasi deb ataladi. Ammo, ushbu umumiy tenglamani yozish uchun, avvalambor, tajribada o'lchab bo'lmaydigan ikkita juda ham muhim kattalik-energiya va entropiya tushunchalarini kiritishimiz shart. Buni termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari yordamida amalga oshirishimiz mumkin. Nazariyani tuzish uchun termodinamikaning qonunlaridan tashqari, qo'shimcha isbotlarsiz, apriori ravishda qabul qilinadigan qator farazlardan foydalaniladi. Avvalambor sistemaning termodinamik muvozanati haqidagi postulat kiritiladi. Ushbu postulat bo'yicha sistemaning tashqi parametrlari vaqt o'tishi bilan o'zgarmasa, muvozanat o'z-o'zidan buzilmaydigan holatga keladi. Ushbu holatni stasionar (vaqtga bog'liq bo'lmagan, lekin nomuvozanat) deyiladi. Klassik termodinamika faqat muvozanat holatidagi sistemalarni o'rganadi. Stasionar sistemalarning nomuvozanat (qaytmas) jarayonlar termodinamikasi usullarida ifodalanadi. Ikkinchi postulat haroratning mavjudligi yoki termik muvozanat haqidagi postulat bo'lib, yuqorida ta'kidlaganimizdek, uni termodinamikaning nolinch qonuni ham deyiladi. Termik muvozanatda bo'lgan sistemalar o'zaro issiqlik almashmaydilar va sistemaning umumlashgan kuchlari o'zaro teng bo'ladi. Ushbu postulat bo'yicha haroratni issiqlik almashinish jarayonlari uchun umumlashgan kuch sifatida kiritishimiz mumkin. Nihoyat, o'rganilayotgan sistemaning barcha xossalari tashqi parametrlar, harorat va sistema tarkibining bir qiymatli funksiyasidir.

Sistemaning asosiy parametrlari bevosita tajribada aniqlanadigan parametrlardir. Bular bosim (birlik yuzaga ta'sir qiluvchi kuch), harorat (sistemadagi molekullar issiqlik harakati jadalligining o'lchovi) va molyar hajmlar hamda chin eritmalarda asosiy parametrlarga konsentrasiya ham kiradi. Qolgan parametrlar asosiy parametrlarning funksiyalari hisoblanadi. Sistemaning parametrlari holat tenglamalari

orqali o'zaro bog'langan bo'lib, fizikaviy kimyoning asosiy vazifalaridan biri sistemaning holat tenglamalarini topishdan iboratdir. Ushbu muammo hal bo'lganda edi, har qanday sistemani termodinamik ifodalash masalasi yechilgan bo'lardi. Sistemaning holat tenglamasini keltirib chiqarish uchun uni tashkil qilgan zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini bilish shartdir. Hozircha holat tenglamasining aniq ko'rinishi faqat ideal gazlar uchun ma'lum. Agar holat tenglamasi ma'lum bo'lsa, individual moddaning hossalari ifodalash uchun ikkita parametrlarning qiymatlarini bilish kifoya qiladi, uchinchisini holat tenglamasidan hisoblash bo'ladi. Sistemaning parametrlari sistema ushbu holatga qanday yo'l bilan kelganiga bog'liq bo'lmaganligi sababli, ushbu kattaliklarning cheksiz kichik o'zgarishi  $dz$  to'liq differensialdir (qolgan ikkita parametrlarning cheksiz kichik o'zgarishlari bo'yicha). Ushbu xususiyat termodinamikaga to'liq differensiallar xossalari asoslangan matematik apparatni beradi. To'liq differensiallarning keyingi muhokamalarda keng ishlatiladigan ayrim xossalari ko'rib chiqamiz. Quyidagi

$$z=f(x,y) \quad \text{va} \quad dz = A dx + B dy \quad (1)$$

funksiya to'liq differensial bo'lsin. Unda

$$dz = (\partial z/\partial x)_y dx + (\partial z/\partial y)_x dy \quad (2)$$

bo'ladi. (2) dan  $A = (\partial z/\partial x)_y$  va  $B = (\partial z/\partial y)_x$  yoki  $(\partial A/\partial y)_x = \partial^2 z/\partial x \partial y$  va  $(\partial B/\partial x)_y = \partial^2 z/\partial y \partial x$ .

Hosilaning qiymati differensiallash tartibiga bog'liq bo'lmaganligi sababli

$$(\partial A/\partial y)_x = (\partial B/\partial x)_y \quad (3)$$

Ushbu xossa termodinamikada keng qo'llaniladi. (2) tenglamani ko'rib chiqamiz. Agar  $z = \text{const}$  bo'lsa, unda  $dz = 0$  va (2) tenglamadan:

$$(\partial z/\partial x)_y (dx)_z + (\partial z/\partial y)_x (dy)_z = 0 \quad (4)$$

yoki  $dy$  ga bo'lib yuborsak  $(\partial z/\partial x)_y (dx/\partial y)_z + (\partial z/\partial y)_x = 0$ , bundan  $-(\partial z/\partial y)_x = (\partial z/\partial x)_y (\partial x/\partial y)_z$ .

Yuqoridagini  $(\partial y/\partial z)_x$  ga ko'paytirsak

$$(\partial z/\partial x)_y (\partial y/\partial z)_x (\partial x/\partial y)_z = -1 \quad (5)$$

ni olamiz, ya'ni aylana bo'yicha olingan uchta xususiy hosilalarning ko'paytmasi doimo  $-1$  ga teng. To'liq differensiallarning boshqa xossalari quyidagilari

$$\int dz = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (6)$$

ham ishlatiladi, ya'ni (6) dagi integral jarayon borayotgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning faqat boshlang'ich va oxirgi holatlari bilan belgilanadi. Buning aksini ham ko'rsatish oson. Agar integralning qiymati yo'lga bog'liq bo'lmasa, u holda integral ostidagi kattalik to'liq differensial bo'ladi. (6) tenglamadan  $\oint dz = 0$  ekanligi kelib chiqadi, ya'ni to'liq differensialdan yopiq aylana bo'yicha olingan integral nolga tengdir. Barcha mana shu xossalar termodinamik sistemalarning parametrlariga tavsifli bo'lib, kelgusida qo'llaniladi.

### **Ichki energiya va termodinamikaning birinchi qonuni**

Ichki energiya, ish va issiqlik orasidagi o'zaro bog'lanish termodinamikaning birinchi qonuni asosida o'rnatiladi. Termodinamikaning birinchi qonuni insoniyatning ko'p asrlik tajribasidan kelib chiqqan postulotdir. Termodinamika birinchi qonunining bir necha ta'riflari bo'lib, ular o'zaro ekvivalent va bir-biridan kelib chiqadi. Agar ulardan birini boshlang'ich deb olsak, boshqalari uning xulosasi sifatida paydo bo'ladi.

Termodinamikaning birinchi qonuni energiyaning saqlanish qonuni bilan bevosita bog'langan: har qanday izolyasiyalangan sistemada energiya zaxirasi doimiydir. Ushbu ta'rifdan energiyaning turli ko'rinishlari bir-biriga qat'iy ekvivalent miqdorlarda o'tishi kelib chiqadi. Termodinamikaning birinchi qonunini quyidagicha ta'riflash ham mumkin: energiya sarf qilmasdan turib, ish bajara oladigan mashina yasab bo'lmaydi. Texnika rivojlanishining boshlang'ich davrida energiya sarflamasdan turib, foydali ish beradigan mashinani yaratish g'oyasi paydo bo'lgan edi. Hozir bunday mashina birinchi tur abadiy dvigatel, ya'ni "*perpetuum mobile*" deb ataladi. Termodinamikaning ikkinchi qonunini bayon etilayotganda boshqa bir fantastik mashina—

ikkinchi tur abadiy dvigatelni ham yaratib bo'lmashligi haqida to'xtab o'tamiz.

Kimyoviy termodinamika uchun juda ham muhim bo'lgan ta'riflardan biri ichki energiya orqali ifodalanadi: ichki energiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmashdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liqdir. Sistema ichki energiyasining o'zgarishi  $dU$  atrof muhit bilan issiqlik  $Q$  va ish  $W$  almashinish hisobiga sodir bo'lishi mumkin. Agar sistema olgan issiqlikni va sistema bajargan ishni musbat desak, unda termodinamikaning birinchi qonunidan sistemaning tashqaridan olgan issiqligi ichki energiyaning o'zgarishiga va sistema bajargan ishga sarflanadi. Termodinamika birinchi qonunini matematik nuqta nazardan integral ko'rinishda

$$Q = \Delta U + W \quad (7)$$

differensial ko'rinishda

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (8)$$

va faqat tashqi bosimga qarshi kengayish ishi bajarilayotgan xususiy hol uchun

$$\delta Q = dU + pdV \quad (9)$$

ko'rinishlarda analitik ifodalash mumkin. (8) va (10) tenglamalarda  $dU$  sistema ichki energiyasining to'liq differensialidir, to'liq differensialning xossalari esa, holat funksiyasining xossalariga mos keladi, bunda funksiyaning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi shartlarga bog'liqligini va jarayonning yo'liga bog'liq emasligini ta'kidlab o'tamiz. Ichki energiyadan farqli, issiqlik va ish holat funksiyalari emas, ular jarayonning yo'liga bog'liq, ammo ularning ayirmasi jarayonning yo'liga bog'liq emas ekanligi yuqoridagi tenglamalardan kelib chiqadi.

### **Holat tenglamalari va termik koeffitsiyentlar**

Sistemaning holat tenglamalarini topish fizikaviy kimyoning asosiy vazifalaridan biri ekanligi yuqorida alohida ta'kidlab o'tildi. Holat tenglamasi sistemaning termodinamik tenglamalari va uning fazalari bilan chambarchas bog'langan. Ammo uni aniq ko'rinishda

termodinamikaning asosiy tenglamalaridan chiqarib bo'lmaydi. Holat tenglamasi tajriba yo'li bilan yoki statistik fizika usullarida alohida molekullarning tuzilishi va xossalari ifodalovchi kattaliklar orqali keltirib chiqariladi. Eng sodda holat tenglamalari past bosimlardagi gazlar uchun chiqarilgan: Klapeyron-Mendeleyev, Van-der-Vaals, Bertlo va boshqa tenglamalar. Vaqt o'tishi bilan massasi va tarkibi doimiy va bir jinsli eng sodda sistemaning holatini aniqlash uchun uchta mustaqil o'zgaruvchidan ikkitasini bilish kifoyadir. Murakkabroq sistemalarda mustaqil o'zgaruvchilarga konsentrasiya, elektr zaryadi, elektrostatik potensial, magnit maydonining kuchlanganligi va boshqalar kirishi mumkin.

Eng sodda sistemaning  $p, V, T$  o'zgaruvchilarini bog'lab turuvchi holat tenglamasining mavjudligiga asoslanib, holat parametrlarining xususiy xossalari orasidagi munosabatlarni topamiz. Holat tenglamasining umumiy ko'rinishi qo'yidagicha

$$f(p, V, T) = 0 \quad (10)$$

Ushbu tenglamani hajmga nisbatan yechsak:

$$V = f_1(p, T) \quad (11)$$

Ikkita o'zgaruvchining to'liq differensialini topamiz:

$$dV = (\partial V/\partial p)_T dp + (\partial V/\partial T)_p dT \quad (12)$$

$V = \text{const}$  shartini kiritamiz ( $dV = 0$ ):

$$(\partial V/\partial p)_T dp + (\partial V/\partial T)_p dT = 0 \quad (13)$$

(13) ni  $dT$  ga bo'lamiz:

$$(\partial V/\partial p)_T (\partial p/\partial T)_V + (\partial V/\partial T)_p = 0 \quad (14)$$

(14) ni quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

$$(\partial V/\partial p)_T (\partial p/\partial T)_V = -(\partial V/\partial T)_p \quad (15)$$

(15)ning ikkala tarafini  $(\partial T/\partial V)_p$  ga ko'paytiramiz va quyidagini olamiz:

$$(\partial V/\partial p)_T (\partial p/\partial T)_V (\partial T/\partial V)_p = -1 \quad (16)$$

(16) tenglama umumiy xususiyatga ega. Xuddi shunday ifodalar o'zaro funksional bog'langan xohlagan uchta o'zgaruvchiga olinishi mumkin. (16) tenglama ideal gaz holat tenglamasining differensial ko'rinishi bo'lib, unga kiruvchi xususiy hosilalar fazalarning ma'lum muhim xossalari bilan bog'langan. Masalan, jismning termik kengayish koeffitsiyenti  $\alpha$  xususiy hosilalar bilan quyidagicha bog'langan:

$$\alpha \equiv (\partial V / \partial T)_p \cdot 1 / V_0 \quad (17)$$

bu yerda  $V_0$ —standart  $T_0$  haroratdagi (odatda  $0^\circ\text{C}$ ) fazaning hajmi.

Bosimning ortish  $\beta$  (yoki gazning elastiklik koeffitsiyenti) va izotermik siqilish  $\gamma$  koeffitsiyentlari bilan xususiy hosilalar o'rtasida quyidagicha bog'liqlik mavjud:

$$\beta \equiv (\partial p / \partial T)_V \cdot 1 / p_0 \quad (18)$$

$$\gamma \equiv -(\partial V / \partial p)_T \cdot 1 / V_0 \quad (19)$$

bu yerda:  $p_0$ —standart bosim (odatda  $1 \text{ atm}$ );

$V_0$ —berilgan harorat va  $p_0$  bo'lgandagi jismning hajmi.

(17-19) tenglamalardan (16) tenglamaga xususiy hosilalarning qiymatlarini quysak,  $\alpha$ ,  $\beta$  va  $\gamma$  termik koeffitsiyentlar orasidagi o'zaro munosabatni keltirib chiqaramiz:

$$\beta p_0 \gamma V_0 / \alpha V_0 = 1 \quad (20)$$

$V_0$  va  $V_0$  kattaliklar qattiq jism va suyuqliklar uchun oddiy haroratlarda yaqin, shu sababli qisqartirilishi mumkin va  $p_0 = 1$  da

$$\beta \gamma / \alpha = 1 \quad (21)$$

munosabat kelib chiqadi. (21) tenglama termik koeffitsiyentlar orasidagi munosabatni ko'rsatadi va ularning ikkitasi tajribada topilsa (odatda  $\alpha$  va  $\beta$ ), uchinchisini ushbu tenglamadan hisoblasa bo'ladi.

Termik koeffitsiyentlarni bilish ideal gaz qonunlarini va absolyut haroratning kelib chiqishini tushunishga yordam beradi. Masalan, termik kengayish koeffitsiyentini holat tenglamasidan va Sharl-Gey-Lyussakning qonuni  $V = V_0(1 + \alpha t)$  tenglamasidan aniqlash bir xil natijaga olib keladi.

### Jarayonlarning o'z-o'zidan borish imkoniyati va yo'nalishi

Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi qonuniyatlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni ko'rsatib beradi. Termodinamikaning birinchi qonuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema qabul qilayotgan yoki berayotgan issiqlik, bajarilayotgan ish va ichki energiyaning o'zgarishi orasidagi bog'lanishlarni ko'rsatib, har qanday jarayonlarning energetik balansini o'rnatsada, bu jarayonlarning o'z-o'zidan borishi mumkinligi va

yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Termodinamikaning birinchi qonuniga binoan issiqlikning issiq jismdan sovuq jisimga va aksincha o'tish imkoniyati bir xildir. Ammo tabiatda haqiqatdan ham boruvchi real jarayonlar ma'lum yo'nalishga ega ekanligi bizlarga ayon. Masalan, issiqlik issiq jismdan sovuqqa o'z-o'zidan o'tadi, suyuqlik balandlikdan quyiga oqadi, gaz yuqoriroq bosimdan kamroqqa o'tadi, sistemada doimo konsentrasionalarning tenglashishi (diffuziya) kuzatiladi va yetarli darajadagi katta sistemalarda<sup>1</sup> boruvchi real jarayonlarda hech qachon teskari jarayon o'z-o'zidan bormaydi. Barcha real jarayonlar nomuvozanat (qaytmas)dir. Ular yuqori, ayrim hollarda katta tezliklarda boradi, bunda nomuvozanat holatdagi sistema o'zgarib borib, muvozanatga yaqinlashadi. Muvozanat holatda jarayon to'xtaydi. Hamma nomuvozanat jarayonlar muvozanatga erishish yo'nalishida o'z-o'zicha, ya'ni tashqi kuchlar ta'sirisiz boradi. Teskari yo'nalishdagi jarayonlar sistemani muvozanatdan uzoqlashtiradi va ularning tashqi kuchlar ta'sirisiz borishi mumkin emasligi aniq. Sistemani muvozanat holatga yaqinlashtiradigan va atrof muhitning ta'sirisiz boradigan jarayonlar o'z-o'zidan boruvchi, tabiiy yoki musbat jarayonlar deyiladi. Tashqi ta'sirlarsiz o'z-o'zidan bora olmaydigan jarayonlar, tabiiy bo'lmagan yoki manfiy jarayonlar deyiladi. Izolyasiyalangan sistemalarda, tashqi ta'sirlar umuman ko'zda tutilmaganligi sababli, faqat o'z-o'zidan boruvchi (musbat) jarayonlar kuzatiladi.

Jarayonlar qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin. Agar jarayonni to'g'ri tomongagina emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bunda sistema ham atrof muhit ham o'zining ilgarigi holatiga qaytib kelsa, bunday jarayon qaytar jarayon deyiladi. Jarayon sodir bo'lgandan keyin sistemani va atrof muhitni bir vaqtning o'zida avvalgi holatiga qaytarish mumkin bo'lmagan jarayonlar qaytmas deyiladi. Qaytmas jarayonda sistemani avvalgi holatga qaytarish mumkin, lekin atrof muhitda qandaydir o'zgarishlar qoladi (masalan, atrof muhitda jismlarning energiyasi o'zgaradi).

---

<sup>1</sup> Termodinamikaning ikkinchi qonunini kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga qo'llash mumkin emas, chunki u statistik xususiyatga ega.

Jarayonning qaytar yoki qaytmasligi ushbu jarayonni o'tkazish sharoitlari va usullari bilan belgilanadi. Masalan, idishning bir qismiga ma'lum miqdorda gaz yuborilgan, ikkinchi qismida esa, yuqori vakuum hosil qilingan bo'lsin. To'siqni bir onda olib tashlasak, gaz "bo'shliqqa" kengayadi. Ushbu jarayon qaytmas, chunki teskari jarayonni o'tkazish uchun (gazni siqish uchun) ish talab qilinadi, ishni esa atrof muhit energiyasining o'zgarishi hisobiga olish mumkin.

Xuddi shu gazning kengayish jarayonini qaytar olib borish mumkin: agar gazni porshen tagiga joylab, porshenga berilgan bosimni kamaytirish yo'li bilan gazni kengaytirsak va bunda har bir ondagi porshenga berilayotgan tashqi bosim gazning bosimidan cheksiz kichik miqdorga kichik bo'lsin. Agar porshen inersiyaga ega bo'lmasa va ishqalanishsiz harakatlansa, jarayon qaytar bo'ladi. Porshen harakatlanayotganda kengayayotgan gaz ma'lum ish bajaradi. Agar ushbu ishni yig'ilsa (masalan, prujina siqilsa), unda yig'ilgan energiya teskari jarayonga (gazni siqishga) aniq yetishi kerak. Qaytar jarayonda bajarilayotgan ish eng katta bo'ladi va u maksimal ish deyiladi.

Shunday qilib, qaytar jarayonni teskari yo'nalishda borishga majbur qilish mumkin, bunda qandaydir mustaqil o'zgaruvchini (masalan, bosimni) cheksiz kichik qiymatga o'zgartiriladi. Qaytar jarayonlar real jarayonlarning ideallashtirilishidir. Amalda unga yaqinlashish mumkin, lekin yetishish mumkin emas, chunki, masalan, vaznga ega bo'lmagan va ishqalanishsiz ishlaydigan porshenni yaratib bo'lmaydi. Maksimal ish faqat qaytar jarayonda hosil bo'ladi. Buning ma'nosi shuki, sistema qanchalik muvozanatga yaqin bo'lsa, shunchalik katta ish olish mumkin. Bunda ushbu o'zgarish qanchalik qaytarlikka yaqin bo'lsa, ish shunchalik sekin ishlab chiqiladi, chunki qaytar kengayish cheksiz sekin boradi, lekin maksimal miqdorda ish bajariladi.

Agar issiq va sovuq jismlar tutashtirilsa, unda issiqlik issiq jismdan sovuqqa o'tadi. Ushbu jarayon termik muvozanat o'rnatilguncha, ya'ni ikkala jism haroratlari tenglashguncha boradi va u qaytmasdir. Vodorod bilan kislorod orasidagi kimyoviy reaksiya, uni oddiy usulda, masalan, aralashmani uchqun bilan portlatish yo'li bilan o'tkazilsa, qaytmas

bo'ladi. Ammo ushbu reaksiya qaytar ishlaydigan elektrokimyoviy elementda olib borilsa, qaytar bo'ladi.

Ayrim jarayonlar haqiqiy qaytmas bo'ladi. Ularni hech qanday yo'l bilan qaytar o'tkazish mumkin emas. Bu shunday jarayonlarki, ularning borishida birdan-bir natija ishning issiqlikka aylanishidir: qattiq sirtlarning mexanik ishqalanishi, suyuqlik va gazlardagi ichki ishqalanish, issiqlik o'tkazuvchanlik va boshqalar.

Har qanday qaytmas jarayonlarda sistemadagi bosim, harorat, konsentrasiya va boshqa intensiv parametrlarning tenglashuvi sodir bo'ladi, ya'ni energiya va modda tengroq taqsimlanishga intiladi. Bunday jarayonlar energiyaning dissipasiyasi, ya'ni energiyaning sochilishi deyiladi.

O'z-o'zidan boruvchi qaytmas jarayonlar sistemani muvozanat holatiga yaqinlashtirish yo'nalishida boradi. Bundan tashqari, ushbu jarayonlar issiqlik uzatilishi yoki molekullarning tartibsiz harakati bilan bog'liq. Murakkab jarayonda bitta bosqich qaytmas bo'lsa, butun jarayon ham qaytmas bo'ladi. Real jarayonlarda bunday bosqichlar ishqalanish, issiqlik uzatish yoki massa uzatish (diffuziya, konveksiya) jarayonlaridir. Ularning natijasida real jarayonlar qaytmas bo'ladi.

### **Termodinamikaning ikkinchi qonuni**

Jarayonlarning yo'nalishi va borish chegaralarini aniqlash uchun termodinamikaning birinchi qonuni yetarli emasligi haqidagi xulosa termodinamikaning ikkinchi qonunini o'rnatishga olib keldi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni tabiatning umumiy qonunidir va u birinchi qonunga o'xshab postulat hisoblanadi. Termodinamikaning ikkinchi qonunini nazariy keltirib chiqarib bo'lmaydi, u termodinamikaning birinchi qonunidek, insoniyat barcha tajribasining umumlashuvidan iboratdir. Termodinamika ikkinchi qonunining isboti bo'lib, undan kelib chiqadigan barcha xulosalarning hozirgacha tajribada tasdiqlanib kelishi xizmat qiladi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni sistemada ayni harorat, bosim va konsentrasiyalarda qaysi jarayon o'z-o'zidan keta olishini, uning qancha ish bajarishini, ayni sharoitda sistemaning muvozanat holati qanday ekanligini ko'rsatadi.

Termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, biror jarayonni amalga oshirish uchun qanday sharoit yaratish lozimligini aniqlash mumkin. Agar termodinamikaning birinchi qonuni har qanday sistemalarga tadbiiq qilinishi mumkin bo'lgan absolyut qonun bo'lib, makro- va mikrosistemalardagi har qanday jarayonlarga tegishli bo'lsa, ikkinchi qonun—energiyaning sochilish qonuni—statistik tabiatga ega va ko'p sonli zarrachalardan iborat, ya'ni statistika qonunlariga bo'ysinuvchi, sistemalargagina tadbiiq qilinishi mumkin. Juda ko'p molekullardan iborat termodinamik sistema uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni ishonchlidir. Ammo u kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga qo'llanganda o'zining ma'nosini yo'qotadi. Bunday sistemalarda termodinamikaning ikkinchi qonuniga zid bo'lgan jarayonlar tajribada kuzatiladi. Haqiqatdan ham, molekullarning issiqlik ta'siridagi xotik harakati natijasida, ularning juda kichik hajmdagi soni doimo o'zgarib turadi. Bunday "tasodifiy" o'zgarishlar natijasida sistemaning zichligi o'zgaradi—fluktuasiyalar kuzatiladi. Termodinamik sistemalarda (makrosistemalarda) fluktuasiyalarning deyarli ta'siri yo'q va ular hech qanday rol o'ynamaydi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik termodinamikada to'laroq fizikaviy nuqtai nazardan tushuntiriladi. U statistik termodinamika postulatlaridan keltirib chiqarilishi mumkin.

Termodinamika ikkinchi qonunining umumiy ta'riflari Karno va Klauziusning tadqiqotlarida berilgan. XIX asrning o'rtasida Klauzius, Maksvell va Kelvinlar ushbu qonunning olamshumul ahamiyatini ko'rsatdilar. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga yaqin fikrlarni birinchi bor M.V.Lomonosov aytib o'tgan. XIX asrning oxirida Maksvell, Bolsman va Gibbslar termodinamika ikkinchi qonunining statistik xususiyatini o'rnatdilar va statistik mexanikaga asos soldilar. Termodinamikaning ikkinchi qonunini asoslash dvigatellarning sifatini yaxshilashga qaratilgan urinishlar bilan ham bog'liq. Abadiy dvigatelni qurish mumkin emasligi aniq bo'lgandan so'ng, olimlarning fikrini boshqa bir, ya'ni jismning ichki energiyasini ishga aylantirib beruvchi, davriy ravishda ishlaydigan mashinani qurish mumkinmikan, degan g'oya egallab oldi (masalan, okeanning suvidan energiyani (issiqlikni)

olib ishlaydigan dvigatelli paroxod qurish fikri). Termodinamika birinchi qonuni, ya'ni energetik balans nuqtai nazaridan bunday dvigatelni qurish mumkin. Bu g'oya amalga oshirishining ahamiyati abadiy dvigatel yaratish bilan barobar bo'lar edi. Haqiqatdan ham, odamzot okean suvlarida, atmosferada va yer qobig'ida mujassamlashgan issiqlik energiyasining cheksiz zaxiralarini ishga aylantirish imkoniyatiga ega bo'lganda edi, bu abadiy dvigatel qurish bilan teng ahamiyatli bo'lardi. Masalan, okeanlarning suvlarini 0,01 darajaga sovutish hisobiga Yer sharidagi sanoat korxonalarini 1500 yil davomida ta'minlaydigan energiyaga ega bo'lar edik. Shuning uchun ham bunday mashinani ikkinchi tur abadiy dvigatel deb atashdi va uni qurishga harakat qilishdi. Ammo bu urinishlar muvaffaqiyatsizlikka uchradi.

Tabiatning qandaydir umumiy qonuni borligi va u ikkinchi tur abadiy dvigatelni yaratishga to'sqinlik qilayotgani ma'lum bo'lib qoldi. Ushbu xulosani termodinamika ikkinchi qonunining umumiy ta'rifi desa bo'ladi:

—sistemada hech qanday o'zgarishsiz, faqatgina issiqlik rezervuarining issiqligi hisobiga davriy ravishda ishlaydigan mashinani, ya'ni ikkinchi tur abadiy dvigatelni qurib bo'lmaydi yoki ikkinchi tur abadiy dvigatel, ya'ni hech qanday qo'shimcha energiya sarf qilmay turib, faqat atrofdagi muhitning issiqligi hisobiga ish bajaruvchi mashinaning bo'lishi mumkin emas (Ostvald ta'rifi).

Umumiy ta'rifdan quyidagi xulosa kelib chiqadi:

—issiqlik kamroq qizdirilgan jismdan ko'proq qizdirilgan jismga o'z-o'zicha o'ta olmaydi yoki qandaydir miqdordagi ishni issiqlikka aylantirmay turib, issiqlikni sovuqroq jismdan issiqroq jismga o'tkazish uchun siklik jarayondan foydalanib bo'lmaydi.

Ushbu ta'rif 1850 yil Klauzius tomonidan termodinamika ikkinchi qonunining asosiy ta'rifi sifatida taklif qilingan. Tomson (Kelvin) tomonidan esa quyidagi ta'rif taklif qilingan:

—issiqlikni ishga aylantirish uchun jismni sovutishning o'zi kifoya emas, ishning issiqlikka aylanishi esa jarayonning birdan-bir natijasidir.

Termodinamika ikkinchi qonunining yuqoridagi uchchala ta'rifi ekvivalentdir, ulardan qator xulosalar kelib chiqadi. Masalan, izotermik siklning ishi nolga tengdir, aks holda ushbu jismning issiqligini ishga aylantirish, ya'ni ikkinchi tur abadiy dvigatel qurish mumkin bo'lib qoladi. Termodinamikaning birinchi qonuni ikki xil ma'noli ta'riflarga ega bo'lsa, ya'ni "hech narsadan ish paydo bo'la olmaydi" va "ish hech qanday izsiz yo'qolib ketmaydi", termodinamika ikkinchi qonunining ta'riflari birgina ma'noga ega: "rezervuar issiqligini ishga to'liq aylantirib bo'lmaydi". Teskari ta'kidlash noto'g'ri, chunki ishni to'liq ravishda issiqlikka aylantirib bo'ladi. Bu xulosa issiqlik energiyasining o'ziga xosligidan kelib chiqadi, ya'ni u zarrachalarning xaotik harakatining mahsulidir. Energiyaning boshqa turlari esa (masalan, elektr, yorug'lik) zarrachalarning tartibli harakati bilan bog'liq. Issiqlik energiyasi energiyaning eng kam samaraga ega ko'rinishi ekanligi tabiiydir. Xuddi shuning uchun energiyaning barcha turlari to'liqligicha issiqlik energiyasiga aylanishi mumkin (tartibli harakatdan ehtimoli yuqoriroq bo'lgan xaotik harakatga). Issiqlik esa energiyaning samaraliroq turlariga to'liq o'ta olmaydi, chunki bunday o'tish xaotikdan tartibli harakatga o'z-o'zidan o'tish kabi ehtimoli bo'lmagan holga, ya'ni sistemaning ehtimoli ko'proq holatdan ehtimoli kamroq holatga o'z-o'zidan o'tishiga mos kelar edi. Umuman olganda, termodinamikaning ikkinchi qonuni aynan sistemaning u yoki bu holatining ehtimolligi bilan bog'liqdir. Termodinamikaning ikkinchi qonunini, yuqorida ta'kidlanganidek, turli ko'rinishdagi energiyalarning issiqlik energiyasiga sekin-asta o'tishi kuzatiluvchi energiyaning sochilish qonuni, deb ham ta'riflashimiz mumkin. Termodinamika ikkinchi qonunining ushbu ta'rifidan noto'g'ri xulosalarga kelish ham mumkin, masalan, termodinamikaning ikkinchi qonunini cheksiz sistemalarga qo'llaganda. Butun olamni yoki biror sayyorani chegaralangan termodinamik sistema deb qabul qilish va unga termodinamikaning ikkinchi qonunini qo'llash noto'g'ri bo'ladi, chunki energiyaning issiqlikka to'liq aylanishi va issiqlikning o'z-o'zidan ishga aylana olmagan sababli, olamda harakat to'xtaydi, harorat oshib ketib issiqlik halokatiga olib keladi, degan noto'g'ri fikrlar tug'iladi.

Termodinamika ikkinchi qonunidan termodinamik sistemalarda yangi holat funksiyasining mavjudligi kelib chiqadi. Termodinamik jarayonlarning tahlili ularni to'liq ifodalash uchun termodinamikaning birinchi qonuni kifoya emasligini ko'rsatdi (birinchi qonunga ko'ra energiyaning saqlanish qonuniga bo'ysingan jarayonlarga borishi mumkin). Ammo tajriba ko'rsitishicha, birinchi qonunga bo'ysungan va  $\Delta U = Q - W$  tenglamaga rioya qilgan ayrim jarayonlar amalda bormaydi. Bu esa, sistemada qandaydir no'malum funksiya yoki holat parametrining mavjudligi haqidagi xulosaga olib keldi. Ushbu parametrning qiymati birinchi qonunga binoan amalga oshirilishi mumkin bo'lgan turli jarayonlar uchun bir xil emas, bu esa jarayonlarning teng qiymatga ega emasligini ko'rsatadi. Yangi funksiya Klauzius tomonidan entropiya  $S$  deb ataldi.

Aslida termodinamikaning ikkinchi qonuni issiqlik mashinalari uchun ta'riflangan va ularning ishida ushbu qonun ayniqsa yaqqol ko'rinadi. Shu sababdan hozir ham termodinamika ikkinchi qonunini qarab chiqish issiqlik mashinalarini tahlil qilishdan boshlanadi (Karno sikli). Bu esa, ikkinchi qonun faqat issiqlik mashinalari ishini ifodalaydigan xususiy qonuniyat degan fikr tug'diradi. Aslida esa, bu tabiatning umumiy qonuni bo'lib, energiyaning saqlanish qonunidan keyingi fundamental qonundir.

## TERMOKIMYO

### Gess va Kirxgoff qonunlari

**Entalpiya.** Faqat kengayish ishi bajariladigan jarayonlar uchun termodinamika-ning 1-qonunidan:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (22)$$

$V = \text{const}$  da (22) ni integrallasak,

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (23)$$

$p = \text{const}$  da (22) ni integrallab, o'zgartirish kirisak,

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ yoki } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (24)$$

Qavs ichidagi ifodani  $H$  bilan belgilasak,

$$H \equiv U + pV \quad (25)$$

Ushbu funksiya entalpiya deyiladi, uni ko'pincha issiqlik saqlami deb ham atashadi. Ammo ushbu atama noto'g'ri tushuncha keltirib chiqarishi mumkin, chunki absolyut nolda ham  $N_0 > 0$ , ammo issiqlik yutilmaydi va chiqarilmaydi. Entalpiya, ichki energiya kabi, holat funksiyasidir (chunki  $pV$  ham holat funksiyasi). (3) va (4) lardan:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (26)$$

Shunday qilib, izobar jarayonning issiqligi sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng. Issiqlikning juda kichik o'zgarishlari uchun (izoxor va izobar jarayonlar uchun)

$$\delta Q_V = dU \quad \text{va} \quad \delta Q_p = dH \quad (27)$$

(23) va (26) tenglamalardan izoxor va izobar jarayonlarda jarayonning issiqligi holat funksiyasi xossasiga ega bo'lib qoladi, ya'ni u jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi.

$N$  funksiyasining to'liq differensialini topish uchun (25) tenglamani differensiallaymiz:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (28)$$

$dU$  ning o'rniga (22) tenglamadan, so'ngra  $\delta Q$  ning o'rniga  $\delta Q = h dp + C_p dT$  tenglamadan qiymatlarini qo'yib ushbuni olamiz:

$$dH = \delta Q + V dp = h dp + C_p dT + V dp = (h + V) dp + C_p dT \quad (29)$$

Agar bosim o'zgarmas bo'lsa, funksiyaning to'liq differensial quyidagiga teng bo'ladi:

$$dH = C_p dT \quad (30)$$

Entalpiyaning o'zgarishi ko'p hollarda osongina o'lchanishi mumkin, Shuning uchun ushbu funksiya termodinamik tadqiqotlarda keng qo'llaniladi. Termodinamikaning tenglamalaridan foydalanib, entalpiyaning absolyut qiymatini hisoblab bo'lmaydi, chunki u o'z ichida ichki energiyaning absolyut qiymatini tutadi.

**Gess qonuni.** Gess qonuni termodinamika 1-qonunining matematik mahsuli bo'lib, termokimyoning nazariy asosini tashkil qiladi. Gess qonunining quyidagi ta'riflari bor:

-kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti (ichki energiya o'zgarishi) dastlabki va oxirgi moddalar holati bilan tarkibiga bog'liq bo'lib, reaksiya olib borilgan yo'lga bog'liq emas;

-har qanday yopiq jarayon uchun (sistema dastlabki holatga qaytadigan) izoxorik yoki izobarik jarayonlarda chiqarilgan yoki yutilgan issiqlikning algebraik yig'indisi har doim nolga tengdir.

Yopiq siklik sistemalarda holat funksiyalari o'zgarmaganligidan

$$\oint dU = 0; \quad \oint dH = 0 \quad (31)$$

yuqoridagi ikki ta'rif kelib chiqadi.

Termokimyoviy tadqiqotlarda termodinamikaning 1-qonunini turli fizik-kimyoviy jarayonlarning (kimyoviy reaksiyalar, fazaviy o'tishlar, kristallanish jarayonlari, erish, bo'kish, ho'llanish va boshqa jaryonlar) issiqlik effektlarini hisoblashga tatbiq qilinishi ko'rib chiqiladi.

Izoxorik va izobarik jarayonlardagi reaksiya issiqligi reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi (ushbu jarayonlarda faqat kengayish ishi bajarilishi mumkin). Endotermik reaksiya issiqlik yutilishi bilan boradi va musbat bo'ladi. Ekzotermik reaksiya issiqlik chiqishi bilan boradi va manfiy deb qabul qilingan.

(28) tenglamadan  $p = \text{const}$  da

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{va} \quad W = \Delta nRT \quad (32)$$

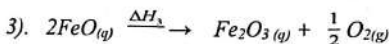
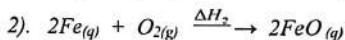
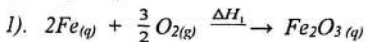
tenglamadan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (33)$$

$\Delta U$  ma'lum bo'lsa (32) tenglamadan  $\Delta N$  ni topish mumkin.

Agar reaksiya kondensirlangan (suyuq va qattiq) fazalarda borayotgan bo'lsa,  $\Delta N$  va  $\Delta U$  lar orasidagi farqni hisobga olmasa bo'ladi, chunki hajm o'zgarishi deyarli kuzatilmaydi.

Termokimyoviy tenglamalarni yozayotganda reagentlarning agregat holatlari va reaksiyaning issiqlik effekti ko'rsatiladi:



$$\Delta H_1 = -821 \text{ kJ}; \quad \Delta H_2 = -527 \text{ kJ}; \quad \Delta H_3 = -294 \text{ kJ}.$$

Gess qonuni bo'yicha ikkita reaksiyaning issiqlik effekti ma'lum bo'lsa, uchinchisini aniqlash mumkin:

1-yo'l bo'yicha borayotgan reaksiyaning issiqlik effekti 2-yo'ldan borayotgan 2ta reaksiya issiqlik effektlarining yig'indisiga teng.

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi.

–Lavuaze-Laplas qonuni. Kimyoviy birikmaning parchalanish issiqlik effekti  $\Delta N_{21}$  uning hosil bo'lish issiqlik effekti  $\Delta N_{12}$  ga, absolyut son jihatidan teng bo'lib, ishora unga qarama-qarshi qiymatga egadir. Yopiq jarayon bo'lgani uchun (1-2-1), Gess qonuni bo'yicha:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} = 0,$$

bundan

$$\Delta H_{12} = -\Delta H_{21} \quad (34)$$

–Ikki reaksiya borayotgan bo'lsa va u har xil oxirgi holatga olib kelsa, bu ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi 1-oxirgi holatdan 2-siga o'tish issiqlik effektiga  $\Delta H_{32}$  teng.

Gess qonunini ta'rifidan:  $\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0$ ;  $\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = -\Delta H_{23}$ , chunki 1-xulosadan  $\Delta H_{31} = -\Delta H_{13}$ ;  $-\Delta H_{23} = \Delta H_{32}$ .

Shuning uchun,  $\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = \Delta H_{32} \quad (35)$

–Har xil boshlang'ich holatga ega bo'lgan ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi bir boshlang'ich holatdan ikkinchisiga o'tish issiqlik effektiga teng.

Yopiq sikl (1-3-2-1) uchun Gess qonuni bo'yicha

$$\Delta N = 0 \text{ yoki } \Delta H_{13} + \Delta H_{32} + \Delta H_{21} = 0$$

bundan  $\Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12} \quad (36)$

Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulotlar hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisi bilan boshlang'ich moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi orasidagi ayirmaga teng:

$$\Delta H^0_{reaksiya} = \sum v_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.} - \sum v_{b.m.} \Delta H_f^{b.m.} \quad (37)$$

bu yerda:  $\Delta H^0_{reaksiya}$  – reaksiyaning issiqlik effekti;

$\sum v_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.}$  – mahsulotlarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi;

$\sum v_{b.m.} \Delta H_f^{b.m.}$  – boshlang'ich moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi;

$v_{mahs}$  va  $v_{b.m}$  – stexiometrik koeffisientlar.

–Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti boshlang'ich moddalar yonish issiqliklari yig'indisi bilan mahsulotlar yonish issiqliklari yig'indisining ayirmasiga teng:

$$\Delta H_{reaksiya} = \sum \nu_{h..m} \Delta H^{h..m} - \sum \nu_{mahs} \Delta H^{mahs}. \quad (38)$$

**Issiqlik sig'imining temperaturaga bog'liqligi.** Termodinamik hisoblarda reaksiyada qatnashayotgan moddalarning issiqlik sig'imini va uning haroratga bog'liqligini bilish kerak. Turli haroratlar uchun issiqlik sig'imi tajribada aniqlanadi yoki nazariy hisoblanadi.

Issiqlik sig'imining turli haroratlardagi tajribaviy qiymatlari quyidagi empirik darajali qatorlar bilan ifodalanadi (interpolyasion tenglamalar):

$$C_p = a + bT + c'T^2 \quad (39)$$

yoki 
$$C_p = a + bT + c'T^2 + dT^3 \quad (40)$$

bu yerda  $a, b, c, c', d$  – empirik konstantalar.

**Kirxgoff qonuni.** Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti faqat ta'sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina emas, balki tashqi sharoitlarga ham bog'liq, avvalambor haroratga. Kirxgoff qonuni jarayon issiqlik effektining haroratga qarab o'zgarishini ko'rsatadi va unga ko'ra biror jarayon issiqlik effektining termik koeffisienti sistema umumiy issiqlik sig'imining o'zgarishiga tengdir. Kirxgoff tenglamasini keltirib chiqarish uchun

$$Q_r = -\Delta U_r = -(U_2 - U_1) \quad (41)$$

deb qabul qilamiz, bu yerda  $U_2$  va  $U_1$  – sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlari ichki energiyasi. (20) tenglamadan harorat bo'yicha xususiy hosilasini olsak,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_r = -\left[\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_r - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_r\right] = -[\Sigma C_r'' - \Sigma C_r'] = -\Delta C_r \quad (42)$$

bo'ladi, bu yerda  $\Sigma C_r''$  va  $\Sigma C_r'$  – reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffisientlarni hisobga olgan holda, reaksiya mahsulotlari va boshlang'ich moddalarning o'zgarish hajmdagi issiqlik sig'imlarining yig'indilari;  $\Delta C_r = \Sigma C_r'' - \Sigma C_r'$  – issiqlik sig'imlarining algebraik yig'indisi bo'lib, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning issiqlik sig'imlari manfiy ishora bilan, hosil bo'layotganlarniki musbat ishora bilan olinadi. Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarish hajmda ichki energiyaning o'zgarishiga tengligini (41) hisobga olib, (42) tenglamani integrallasak,

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_V dT \quad (43)$$

hosil bo'ladi, bu yerda  $\Delta U_{298}^0$  – harorat 298K bo'lganda sistema ichki energiyasining o'zgarishidir. O'zgarimas bosimda boruvchi jarayonlar uchun xuddi yuqoridagiga o'xshash:

$$Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1) \quad (44)$$

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = -\left[\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p\right] = -[\Sigma C_p'' - \Sigma C_p'] = -\Delta C_p \quad (45)$$

Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarimas bosimda entalpiyaning o'zgarishiga tengligini (44) hisobga olib, (45) tenglamani integrallasak:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (46)$$

Kirxgoffning (43) va (46) tenglamalari kimyoviy termodinamikada keng qo'llaniladi, chunki ular standart sharoitdagi ma'lumotlar asosida turli haroratdagi issiqlik effektlarni topish imkoniyatini beradi. Kirxgoff tenglamalarini echish uchun ta'sirlashayotgan moddalar  $S_V$  va  $C_p$  qiymatlarining haroratga bog'liqligini (18,19) bilish kifoyadir.

Issiqlik effektining berilgan T haroratdagi qiymatini aniqlash uchun yuqoridagi integralning quyi va yuqori chegaralari qo'yidagi tenglamalardan foydalanib xisoblanadi

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta a \cdot dT + \int_{298}^T \Delta b \cdot T dT + \int_{298}^T \Delta c \cdot T^{-2} dT + \int_{298}^T \Delta c' \cdot T^2 dT + \int_{298}^T \Delta d \cdot T^3 dT \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot T - \Delta a \cdot 298 + \Delta b \cdot \frac{T^2}{2} - \Delta b \cdot \frac{298^2}{2} - \Delta c' / T + \frac{\Delta c'}{298} + \\ + \frac{\Delta c \cdot T^3}{3} - \Delta c \cdot \frac{298^3}{3} + \Delta d \cdot \frac{T^4}{4} - \Delta d \cdot \frac{298^4}{4} \end{aligned} \quad (48)$$

va ularning farqi standart sharoitda aniqlangan issiqlik effektiga tuzatma sifatida qo'shiladi.

## LABORATORIYA ISHI

### KALORIMETRIYA

#### Ishning maqsadi:

- tuzning suvda erish integral issiqligini aniqlash;
- kristallogidrat hosil bo'lish issiqligini aniqlash;
- neytrallanish issiqligini aniqlash.

#### Topshiriqlar:

- kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imini hisoblang;
- Bekmanning metastatik termometrini sozlang;
- Lange-Mishchenkoning grafik usulida har bir tajriba uchun  $\Delta T$  ning qiymatini toping;
- Gess qonuni bo'yicha kristallogidrat hosil bo'lish issiqligini hisoblash uchun suvsiz tuzning va kristallogidratning integral erish issiqliklarini aniqlang;
- summar neytrallanish issiqligi  $\Delta H_k$  ni aniqlang;
- kislotaning suyultirish issiqligi  $\Delta H_{\text{suyul}}$  ni aniqlang;
- solishtirma neytrallanish issiqligi  $\Delta h_{\text{sol}}$  ni hisoblang;
- molyal neytrallanish issiqligi  $\Delta H_m$  ni hisoblang;
- o'lchash xatoliklarini baholang.

#### 1. Kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imini aniqlash

Kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imini kalorimetrik suyuqlik va u bilan tutashgan kalorimetrning barcha qismlari (stakan, aralashtirgich, termometr, modda) yig'indisi sifatida (49) tenglamadan hisoblanadi. Termometrning issiqlik sig'imi uning kalorimetrik suyuqlikka tushirilgan qismi egallagan hajmi shisha va simobning o'rtacha hajmiy issiqlik sig'imiga ko'paytirish orqali hisoblanadi:  $1,925 \text{ J/sm}^3 \cdot \text{K}$ . Termometrning suyuqlikka botirilgan hajmini o'lchov silindrida aniqlab olinadi. Qo'llanilayotgan materiallarning solishtirma issiqlik sig'imlarini darslikdan qarang.

#### 2. Bekmanning metastatik termometrda simob sathini o'rnatish

Bekmanning metastatik termometrining oddiy termometrardan farqi shundaki, uning kapillyari yuqori qismidagi simob uchun mo'ljallangan qo'shimcha rezervuar bilan ulangan bo'ladi. Ushbu moslama termometrning pastki qismidagi simobning miqdorini o'zgartirishga va

kapilyarda simobning bizga kerak bo'lgan sathini o'rnatishga imkoniyat beradi. Termometrning shkalasi odatda 5-6 gradusga bo'lingan va har bir kichik bo'lakchalar 0,01 gradusni tashkil qiladi. Shuning uchun lupadan foydalanib o'lchashlarni 0,002-0,003 gradus aniqlikda o'tkazish mumkin. Bekman termometrini kalorimetrik suyuqlikka botirilganda simobning sathi shkalaning o'rta qismida bo'lishini ta'minlaydigan qilib sozlanadi. Agar u shkalaning pastki qismida yoki shkaladan pastda to'xtab qolsa, yuqori rezervuardan pastki asosiy rezervuarga qo'shimcha simob o'tkaziladi.

### 3. $\Delta T$ ni aniqlash

Kalorimetr doimiysi  $C_k$  ni aniqlagandan, Bekman termometrini sozlagandan va kalorimetrik qurilmani yig'gandan keyin bevosita  $\Delta T$  ni aniqlashga o'tiladi. Tajriba vaqtida tashqi qobiq bilan issiqlik almashinishi, shuningdek aralashtirish natijasida isishi hisobiga kalorimetrik sistemaning temperaturasi o'zgartirish tufayli,  $\Delta T$  ning haqiqiy qiymati o'lchangan  $\Delta T$  dan farq qiladi. Issiqlik almashinishidagi o'zgarishlarni  $T=f(\tau)$  bog'liqlikni o'rganib tuzatma kiritish orqali hisobga olinadi (rasmga qarang). Barcha tajriba 3ta davrga bo'linadi: dastlabki (kamida 5 minut), asosiy (jarayon tezligiga bog'liq) va yakuniy (kamida 5 minut).  $T=f(\tau)$  bog'liqlikni tuzatish uchun har 30 sek da termometrning ko'rsatkichlari yozib boriladi. Grafik 1-2 mm 0,01°C ga mos kelgan masshtabda chiziladi (temperaturalar o'qida uzilish qilish mumkin).  $\Delta T$  ni grafik yordamida bunday aniqlash issiqlik almashinishida yo'qotilgan va aralashtirish natijasida qabul qilingan issiqlikning qiymatini xisobga olishga imkon beradi.

### 4. Tuzning suvda integral erish issiqligini o'lchash

Stakanga 500ml distillangan suv quyiladi. Ampulaga 5g maydalangan quruq tuz solinadi. Ampulani kalorimetrik suyuqlikning ichiga botirib mahkamlanadi, 10-15 min termostatlanadi, so'ngra temperatura ko'rsatkichlarini yozib boriladi (dastlabki davr). O'n birinchi ko'rsatkichda ampula sindiriladi va eritmadan olib qo'yiladi, shu sababli (49) tenglamadan  $C_k$  ni hisoblayotganda uning issiqlik sig'imi hisobga olinmaydi. Jarayonning  $\Delta T$  qiymati aniqlagandan keyin integral erish

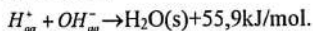
issiqligi (50) tenglamadan hisoblanadi.  $\Delta H_{\text{erish}}$  issiqligini uchta o'lchashning o'rtachasi sifatida olinadi va J/mol larda ifodalandi.

### 5. Kristallogidratlarning hosil bo'lish issiqligini o'lchash

Suvsiz tuzning va kristallogidratning integral erish issiqliklari o'lchanadi va Gess qonuni bo'yicha (51) tenglamadan kristallogidratning hosil bo'lish issiqligi hisoblanadi. Suvsiz tuz va kristallogidratlar hosil bo'layotgan eritmalarning konsentratsiyalari bir xil bo'lishini ta'minlaydigan miqdorlarda olinadi. Suvsiz tuz solingan ampulaning og'zini tiqin bilan berkitib qo'yish kerak (havoning namini o'ziga yutmasligi uchun).

### 6. Neytrallanish issiqligini o'lchash

Har qanday kuchli bir asosli 1 mol kislotaning kuchli asoslar bilan neytrallanish reaksiyasi suyultirilgan suvli eritmalarda deyarli bir xil ekzotermik effekt bilan boradi: 298 K da  $\sim 55,900$  kJ/mol. Ushbu issiqlik effekti gidratlangan vodorod va gidroksil ionlaridan suyuq suv hosil bo'lish reaksiyasiga mos keladi:



Kislotaning ishqor bilan solishtirma  $\Delta h_{\text{sol}}$  (1g eritmasi uchun) va molyar  $\Delta H_m$  (kislotaning 1 moli uchun) neytrallanish issiqliklari (52) va (53) tenglamalardan aniqlanadi.

Kalorimetrik stakanga NaOH ning 0,2% li (0,1N li) eritmasidan 500  $\text{sm}^3$  quyiladi. Bo'sh va to'ldirilgan stakanlarni 0,1g aniqlikda tortib ularning farqidan ishqor eritmasining massasi aniqlanadi. Termostatlagandan va boshlang'ich davridagi temperaturalar aniqlangandan so'ng, ishqor eritmasiga oldindan tushirib qo'yilgan 10  $\text{sm}^3$  10% li (yoki 5,0N li)  $H_2SO_4$  ning eritmasi solingan ampula sindiriladi. Eritmani aralashtirib turgan holda asosiy davrdagi temperatura o'zgarishlari yozib boriladi. Temperatura o'zgarishlari to'xtagandan keyin ham, yakuniy davrning nuqtalarini aniqlash maqsadida, o'lchashlar davom ettiriladi. So'ngra  $\Delta T$  ning qiymati  $T=f(\tau)$  grafikdan aniqlanadi (rasmga qarang) va jarayonning issiqlik effekti  $\Delta H_k$  hisoblanadi.

Kislota eritmasini ishqor eritmasiga quygandagi umumiy issiqlikka neytrallanish issiqligidan tashqari kislotani ishqorda suyultirish issiqligi

ham kiradi (ishqor eritmasining hajmi katta bo'lganligi sababli faqat kislotaning suyultirish issiqligini hisobga olamiz). Kislotaning suyultirish issiqligi  $\Delta H_{\text{suyul}}$  ni  $10 \text{ sm}^3$  5,0 N li kislotani  $500 \text{ sm}^3$  distillangan suvga (ishqor eritmasiga emas!) qo'shgandagi issiqlik effektini o'lchab topamiz. Sulfat kislotaning suyultirish issiqligi ham ekzotermik bo'lganligi sababli, uning qiymatini umumiy neytrallanish issiqligi  $\Delta H_k$  dan ayirib tashlanadi.

9-jadval

**Kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imini hisoblash**

Sistema qismlari	g, gramm	$C_k$	
		Solishtirma, J/g*K	Umumiy, J/K
Stakan. ....			
Aralashtirigich. ....			
Kalorimetrik suyuqlik (suv yoki 0,1 N li ishqor). ....			
Modda miqdori yoki 5 N li kislotaning hajmi . .			
Bekman termometrining suyuqlikka botgan qismining hajmi .....			
$C_k = \sum C_{p,i} g_i$ .....			

10-jadval

**Erish, kristallogidrat hosil bo'lish va neytrallanish issiqliklarini o'lchash natijalari**

$T^{\circ}\text{C} =$  ;  $V_{\text{kal suyuq}} = 500 \text{ sm}^3$ ;  $m_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ N}$ ;  $V_{\text{kisl.}} = 10 \text{ sm}^3$  ;  $m_{\text{kisl.}} = 5,0 \text{ N}$ .

Moddaning nomi	Modda miqdori, g	M	$\Delta T$	$\Delta H_{\text{cnsh}}$	$\Delta H_{\text{suyult}}$	$\Delta H_{\text{kr}}$	$\Delta H_{\text{gidr}}$	$\Delta H_{\text{k}}$	$\Delta H_{\text{suyult}}$	$\Delta H_{\text{neyt}}$	$\Delta h_{\text{sol.}}$
				J/mol							
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	5,0	328,8	$\Delta T_{\text{cnsh}} =$								
$\text{CuSO}_4$	5,0	159,5	$\Delta T_{\text{cnsh}} =$								
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		249,5	$\Delta T_{\text{cnsh}} =$								
$\text{NaOH}$	500 ml	40	$\Delta T_{\text{k}} =$								
$\text{H}_2\text{SO}_4$	10 ml	96	$\Delta T_{\text{suyul}} =$								
$\text{H}_2\text{O}$	500 ml	18									

### Hisoblash formulalari:

$$C_k = \sum C_{p,i} g_i \quad (49),$$

$C_k$  – kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imi;

$C_{p,i}$  – kalorimetr qismlarining solishtirma issiqlik sig'imlari;

$g_i$  – kalorimetr qismlarining massalari.

$$\Delta H_{erish} = C_k \Delta T M / g \quad (50),$$

$\Delta H_{erish}$  – moddaning integral erish issiqligi;

$\Delta T$  – boshlang'ich va yakuniy davrlardagi Bekman termometri ko'rsatkichlar farqi;

$M$  – moddaning molekulyar massasi;

$g$  – olingan moddaning massasi.

$$\Delta H_{gidr.} = \Delta H_{suv\text{siz}} - \Delta H_{krist\ gidr.} \quad (51),$$

$\Delta H_{gidr.}$  – kristallogidrat hosil bo'lish issiqligi;

$\Delta H_{suv\text{siz}}$  – quruq tuzning erish issiqligi;

$\Delta H_{krist\ gidr.}$  – kristallogidratning erish issiqligi.

$$\Delta h_{sol} = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{suyult}}{g_{kisl}} \quad (52),$$

$\Delta h_{sol}$  – kislotani ishqor bilan neytrallashtirish solishtirma issiqligi;

$\Delta H_k = C_k \Delta T$  – kislotaning ishqor bilan aralashish issiqlik effekti;

$\Delta H_{suyult}$  – kislotani suv bilan suyultirish issiqligi;

$g_{kisl}$  – kislotaning massasi.

$$\Delta H_m = \Delta h_{sol} \cdot \frac{100 \cdot M_{kisl}}{P} \quad \text{yoki} \quad \Delta H_m = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{suyult}}{V_{kisl} \cdot m_{kisl}} \quad (53),$$

$M_{kisl}$  – kislotaning molyar massasi;  $P$  – kislotaning protsent konsentratsiyasi;

$V_{kisl}$  – kislotaning hajmi;  $m_{kisl}$  – kislotaning molyar konsentratsiyasi.

Har bir tajribadan so'ng o'lchashlarning xatosi baholanadi.

## ERITMALAR TERMODINAMIKASI

### Umumiy tushunchalar

Eritmalar fizikaviy kimyo fani tomonidan o'rganiladigan eng asosiy sistemalardan biri hisoblanadi. Bu sistemalar hayotda va texnikada juda katta ahamiyatga ega, shu sababli ham, fizikaviy kimyo fan sifatida eritmalar nazariyalarini yaratish natijasida vujudga kelgan. Shunga qaramasdan, eritmalar nazariyasi hozirgi kungacha ham mukammal emas. Buning sababi, birinchi qarashda oddiy ko'ringan ushbu sistemalarning juda ham murakkabligi bilan bog'liq.

Deyarli har bir texnologik jarayonlarda eritmalar qo'llaniladi. Insonlar iste'mol qiladigan oziq-ovqat maxsulotlarining ko'pi ham suvli eritmalaridir. Hayvon va o'simliklardagi asosiy biokimyoviy jarayonlar hamda kimyoviy reaksiyalarning asosiy qismi ham eritmalarda boradi. Suvning hayotdagi beqiyos ahamiyati mana shular bilan belgilanadi.

Fizik-kimyoviy nuqtai nazardan eritma deganda nima tushuniladi? Eritma kamida ikkita moddadan (komponentdan) iborat bo'ladi, demak eritma bir necha moddalarning aralashmasidir. Lekin har qanday aralashma ham eritma bo'la olmaydi. Tabiatda uchraydigan barcha aralashmalarni ikkiga bo'lish mumkin: geterogen va gomogen. Geterogen aralashmalarga suspenziya va emulsiyalarni misol qilish mumkin. Bunday ko'p fazali sistemalar turli qismlarda turlicha fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Geterogen, mexanik aralashmalarining komponentlari oddiy usullarda (masalan, filtrlash orqali) bir-biridan ajratilishi mumkin. Gomogen aralashmalar bir jinsli bo'lib, ularning hamma qismlari bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Ularning komponentlari orasida chegara sirt bo'lmaydi va shu sababli, gomogen aralashmalarni oddiy mexanik usullarda bir-biridan ajratib bo'lmaydi. Eritmalar bir jinsliliigi undagi komponentlarning alohida molekulalargacha yoki molekulalarning (ayrim hollarda ionlar yoki atomlarning) kichik assosiatlarigacha bo'linganligi bilan bog'liq. Mana shuning uchun ham chin eritmalar molekulyar-dispers sistemalar ham deb atashadi. Eritmalar o'zining tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgarishi mumkinligi bilan kimyoviy birikmalardan farq qiladi. Erish jarayoni moddalarning oddiy aralashish jarayonidan murakkabroq

jarayondir, bunda erituvchi bilan eriyotgan modda o'rtasida o'zaro ta'sirlar bo'ladi. Bunday ta'sirlar kimyoviy ta'sirlardan o'z xususiyatlari bilan farq qiladi va bir oz kuchsizroq bo'ladi. Lekin ba'zi hollarda erish jarayonidagi o'zaro ta'sirlar natijasida xuddi kimyoviy reaksiyalardagi kabi issiqlik effektlari kuzatiladi. Demak, eritma mexanik aralashma bilan kimyoviy birikma o'rtasidagi holatni egallaydi va uni quyidigacha ta'riflash mumkin: chin eritma – tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgartirilishi mumkin bo'lgan bir jinsli molekulyar-dispers sistema.

Molekulyar-kinetik nuqtai nazarga binoan chin eritmalardan geterogen aralashmalarga o'tish uzluksiz bo'ladi. Aralashmalarning bu ikki turi o'rtasidagi sohani ( $1-1000\text{ nm}$ ) kolloid eritmalar egallaydi. Kolloid eritmalar o'ziga xos bo'lib, mexanik aralashmalar va chin eritmalardan tubdan farq qiluvchi xususiyatlarga ega bo'ladi. Oxirgi yillarda fanning shiddatli ravishda rivojlanishi natijasida kolloid eritmalar bilan chin eritmalar orasidagi sohani, ya'ni zarrachalari  $1-100\text{ nm}$  radiusga ega bo'lgan sistemalarni, alohida sinfga ajratildi. Ushbu sohaga tegishli sistemalarni o'rganuvchi yangi fan "Nanokimyo" vujudga keldi va "nanotexnologiya", "nanomateriallar" kabi atamalar paydo bo'ldi.

Eritmalarga berilgan ta'rifdan ularning turli-tuman bo'lishi mumkinligi ko'rinib turibdi. Haqiqatdan ham, eritmalar gaz, suyuq va qattiq agregat holatlarida mavjud bo'lishi mumkin. Suyuq agregat holatidagi, ayniqsa suvdagi eritmalar juda katta amaliy ahamiyatga ega. Shuning uchun ham, ba'zi olimlar suyuq agregat holatida bo'lgan gomogen aralashmalarni chin eritmalar deb nazarda tutishni taklif qilmoqdalar. Qattiq holatda ham bir jinsli bo'lgan aralashmalar (aralash kristallar, ayrim qotishmalar, minerallar) mavjud bo'lib, mineralogiya va metallurgiyada ularning ahamiyati katta.

Fizikaviy kimyo kursining ushbu bo'limida biz suyuqliklardagi, asosan suvdagi eritmalarni o'rganamiz. Suyuqliklarda qattiq jismlardagi kabi yaqin tartib kuzatiladi. Bundan tashqari, kondensirlangan sistemalar gazsimon holat uchun keltirib chiqarilgan qonunlarga bo'ysinmay qoladi. Kristallsimon qattiq jismlarda uzoq tartib ham kuzatiladi. Suyuqliklarda esa, zarrachalarning harakatchanligi nisbatan yuqori

bo'lganligi sababli tartibli holat "agregat" yoki "klaster" lar hosil bo'lish chegaralarida kuzatiladi. Ushbu tartibli holatlar barqaror bo'lmaydi, ulardagi bog'lar doimo buziladi va yangidan paydo bo'ladi. Bunda qo'shni klasterlar o'rtasida zarrachalar almashishi kuzatiladi. Shunday qilib, suyuqliklar labil, ya'ni harakatdagi muvozanatning mavjud bo'lishi bilan tavsiflanadi. Harorat pasayishi bilan bunday agregatlarning barqarorligi ortadi va kristallanish harorati yaqinida suyuqliklar kvazikristall tuzilishga ega bo'lib qoladilar. Suyuqliklar bilan qattiq jismlar o'rtasidagi o'xshashlik energetik nuqtai nazardan ham tasdiqlanadi. Masalan, mis kristallining sublimatlanish issiqligi  $334 \text{ kJ/mol}$  bo'lsa, uning suyuqlanish issiqligi  $12,9 \text{ kJ/mol}$  ga teng, ya'ni atomlarni to'liq ajratish uchun ketgan issiqlik kristall panjarani buzish uchun ketgan issiqlikdan 25 marta ko'proqdir. Demak, misning suyuqlanishida bog'lar to'liq uzilmaydi va buning uchun energiyaning 4 foizi yetarli bo'lar ekan. Bu esa suyuq va qattiq holatlar xossalari o'zaro yaqinligini va ularning gaz xossalari keskin farq qilishini ko'rsatadi. Lekin suyuq va qattiq holatlar o'rtasidagi farqlar ham katta. Suyuqliklarning fizik-kimyoviy xossalari izotrop bo'lsa, kristall holat uchun anizotropiya xodisasi tavsifli. Suyuqlik va qattiq jismlar o'zining deformatsiyalanishi va oquvchanligi bilan ham farqlanadi. Shishasimon holatga yuqori qovushqoqlikka ega bo'lgan o'ta sovutilgan suyuq holat deb qarash mumkin, chunki, ushbu holatga izotroplik hamda yaqin tartib tavsiflidir. Termodinamik nuqtai nazardan, shishasimon holat metastabil (beqaror) bo'ladi. Strukturaviy nuqtai nazardan, suyuqliklar qattiq jism bilan gazlar o'rtasidagi oraliq holatni egallaydilar, shu sababli suyuqliklarning, ayniqsa suyuq eritmalarining strukturasi va xossalari nazariy ko'rib chiqish juda ham murakkab masaladir.

Eritma hosil bo'lishiga olib keladigan jarayonni erish jarayoni deyiladi. Ushbu jarayonning tabiati, eritmalarining tabiati kabi, hozirgi kungacha yetarli darajada aniqlanmagan. Erish jarayonining va eritmalarining tabiati haqida ikkita qarama-qarshi fikr mavjud. Fizik nuqtai nazardan erish toza fizikaviy jarayon bo'lib, bunda qattiq jismlarning kristall panjarasi buziladi. Eritmalarga kimyoviy ta'sirlashmayotgan bir necha moddalarning molekulyar aralashmasi kabi

qaraladi. D.I.Mendeleyevning klassik ishlarida bunga qarama-qarshi fikrlar bildirilgan. Ularga ko'ra erish kimyoviy jarayon bo'lib, solvatlanish (yoki gidratlanish) deb atalgan. D.I.Medeleyevning fikricha, eritmalar komponentlarning kuchsiz birikmalari bo'lib, ular qisman dissosilangan holatda bo'ladi va kimyoviy birikmalardan tarkibining o'zgaruvchanligi bilan farq qiladi. Hozirgi vaqtda fizikaviy va kimyoviy nazariyalar asta-sekin o'zaro yaqinlashmoqda. Hozircha, kimyoviy nazariya miqdoriy xulosalarga erishishga imkoniyat bermayapti. Zamonaviy nazariyada eritmalaridagi molekularlar orasida fizikaviy va kimyoviy kuchlarning ta'siri hisobga olinadi.

Suyuq aralashmalarda erituvchi va erigan modda farqlanadi. Erituvchi deb miqdor jihatdan ko'p bo'lgan suyuq komponentga aytiladi. Eritmada kamroq miqdorda mavjud bo'lgan boshqa komponentlar erigan moddalar deyiladi. Eritilayotgan moddalar qattiq, suyuq va gazsimon bo'lishi mumkin. Erituvchi va erigan modda molekularlari orasidagi o'zaro ta'sir solvatlanish (erituvchi suv bo'lgan xususiy hol gidratlanish) deyiladi. Ionni o'rab turgan erituvchi molekularining to'plami solvat qavat deyiladi, natijada, erituvchi molekularlari mustaqil harakatlana olmay qoladi va ion bilan birgalikda harakatlanadi. Ionning uzoqroqdagi erituvchi molekulariga ta'siri natijasida ikkilamchi solvat qavat xosil bo'ladi, u erituvchining butun strukturasi va eritmaning makroskopik xossalariga ta'sir qiladi.

### **Parsial molyar kattaliklar. Kimyoviy potensial.**

#### **Gibbs-Dyugem tenglamasi**

Eritmalarning muvozanatdagi xossalarini ularning tarkibi va komponentlarning xossalariga bog'liqligini o'rnatish uchun parsial molyar kattaliklardan foydalaniladi.

Eritmaning qandaydir ekstensiv termodinamik xossasini (eritmaning miqdoriga bog'liq bo'lgan) ko'rib chiqamiz:

$$G_{um}, F_{um}, H_{um}, S_{um}, V_{um}, C_{r,um}, \dots$$

Erituvchi va erigan moddadan iborat 2 komponentli eritma uchun uning  $X_{um}$  ekstensiv xossasi erituvchining  $n_1$  mollar sonidan, erigan moddaning

$n_2$  mollar sonidan, bosim  $P$  va haroratdan  $T$  bog'liq:  $X_{um}=f(p, T, n_1, n_2)$ .

Eritmaning ekstensiv xossasi  $X_{um}$  holat funksiyasi ekanligini nazarda tutib, ushbu ifodadan  $P=const$  va  $T=const$  bo'lganida to'liq differensial olamiz:

$$dX_{um} = \left( \frac{\partial X_{um}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial X_{um}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_2} dn_2 \quad (1)$$

(1) tenglamadagi qavs ichidagi ifodani quyidagicha belgilab olamiz:

(2)

Unda (1) tenglama soddaroq ko'rinishni oladi:

$$dX_{um} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \quad (3)$$

bu yerda  $\bar{X}_i$  – parsial molyar kattalik yoki eritmadagi  $i$ -komponentning xossasidir.

Eritma  $i$ -komponentining parsial molyar kattaligi deb,  $P$ ,  $T$  va boshqa komponentlarning mollar soni  $n_i$  o'zgaras bo'lganda, eritmaga  $i$ -komponentning cheksiz kichik miqdori qo'shilganda eritma xossasining cheksiz kichik o'zgarishiga aytiladi.

Yoki boshqacha ta'riflasak ham bo'ladi: eritma  $i$ -komponentining parsial molyar kattaligi deb, eritmaning katta miqdoriga,  $P$  va  $T$  o'zgaras bo'lgan holda,  $i$ -komponentning  $1$  moli qo'shilgandagi ushbu ekstensiv xossaning o'zgarishiga aytiladi.

Eritmaning katta miqdori olinishiga sabab,  $i$ -komponentdan  $1$  mol qo'shganda eritmaning tarkibi o'zgarasligidir. Toza modda uchun parsial molyar kattalik uni  $1$  molining ekstensiv xossasiga teng:

$$\bar{X}_i = X_i^0 \quad (4)$$

Eritmaning termodinamik xossalariga ( $G_{um}$ ,  $H_{um}$ ,  $S_{um}$ , ...)

$i$ -komponentning parsial molyar kattaligi mos keladi:  $\bar{G}_i$  – Gibbsning parsial molyar energiyasi;  $\bar{H}_i$  – parsial molyar entalpiya;  $\bar{S}_i$  – parsial molyar entropiya;  $\bar{V}_i$  – parsial molyar hajm.

Parsial molyar kattaliklar ichida eng ahamiyatlisi Gibbsning parsial molyar energiyasi  $\bar{G}_i$  bo'lib, u kimyoviy potensialga ayniydir:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad \text{yoki} \quad \left( \frac{\partial G_{um}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = -\mu_i \quad (5)$$

Demak, parsial molyar kattaliklarda doimo  $P$  va  $T$  doimiy deb olinishi kerak. Kimyoviy potensialda esa, turli funksiyalarning xususiy hosilalari turlicha o'zgarmas kattaliklarda olinadi: masalan,  $F$  uchun  $V$  va  $T = \text{const}$ ;  $H$  uchun  $p$  va  $S = \text{const}$ .

Muvozanatning boshqa mezonlariga ham ( $F$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ), eritmadagi moddaning miqdori o'zgarishi bilan, yuqoridagi muloxazalarni yuritishimiz mumkin. Bunda funksiyadan komponentning mollar soni bo'yicha olingan xususiy hosilasi ham ushbu komponentning kimyoviy potentsiali deyiladi:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F_{um}}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}; \quad \mu_i = \left( \frac{\partial U_{um}}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j}; \quad \mu_i = \left( \frac{\partial H_{um}}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_j}.$$

Parsial molyar kattaliklar orasida xuddi oddiy termodinamik kattaliklar orasidagi kabi munosabatlarning saqlanib qolishi katta amaliy ahamiyatga egadir.

Masalan,  $G = H - TS$  tenglamadagi Gibbs energiyasidan,  $p$ ,  $T$ , va  $n_j$  lar o'zgarmas bo'lganda,  $n_i$  bo'yicha hosila olsak,

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \left( \frac{\partial H_{um}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} - T \left( \frac{\partial S_{um}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (6)$$

tenglama kelib chiqadi.

(1) va (5) tenglamalarni xisobga olsak, (6) o'rniga quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (7),$$

bu yerda:  $\mu_i$  —  $i$ -komponentning kimyoviy potentsiali;  $\bar{H}_i$  —  $i$ -komponentning parsial molyar entalpiyasi;  $\bar{S}_i$  —  $i$ -komponentning parsial molyar entropiyasi.

Shunday qilib, parsial molyar kattaliklar yordamida eritmalarga kimyoviy termodinamikaning barcha matematik apparatini qo'llash mumkin. Bu esa, eritmalarning xohlagan muvozanat xossalarini termodinamik tenglamalar yordamida ifodalashga imkon beradi: komponentning eritma ustidagi bug' bosimi, eritma muzlash

haroratining pasayishi va qaynash haroratining ortishi, moddalarning eruvchanligi, osmotik bosim, moddaning o'zaro aralashmaydigan erituvchilarda taqsimlanishi va hokazo.

Eritma komponentlari parsial molyar kattaliklarining orasidagi munosabatlarni chiqarish uchun (3) tenglamani eritma tarkibi o'zgarmas bo'lgan hol uchun integrallaymiz. Eritma tarkibining o'zgarasligi uchun eritmaga ikkala komponentdan kichik ulushlarda va ma'lum nisbatlarda qo'shib boriladi. Bunda parsial molyar kattaliklar o'zgarmasdan qoladi:

$$X_{um} = \bar{X}_1^{n_1} + \bar{X}_2^{n_2} \quad (8)$$

(8) tenglamada integrallash doimiysi nolga teng, chunki  $n_1 = 0$  va  $n_2 = 0$  bo'lganda,  $X_{um} = 0$  bo'ladi.

Endi (8) tenglamani  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\bar{X}_1$ ,  $\bar{X}_2$  lar o'zgaruvchan kattaliklar deb, differensiallaymiz:

$$dX_{um} = \left( \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \right) + \left( n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 \right) \quad (9)$$

(1) va (9) tenglamalarni solishtirsak,

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (10)$$

ekanligi kelib chiqadi.

(8) va (10) tenglamalarning ikkala tarafini  $(n_1 + n_2)$  ga bo'lamiz va  $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$  va  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$  ( $x_1$  va  $x_2$  —erituvchi va erigan moddalarning molyar qismlari) ekanligini hisobga olib:

$$X = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 \quad (11)$$

$$x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (12)$$

tenglamalarni keltirib chiqaramiz, bu yerda  $X = X_{um}/(n_1 + n_2)$  1 mol eritmaning xossasi.

$i$  ta komponentlardan iborat eritma uchun yig'indi barcha komponentlar uchun olinadi:

$$X = \sum_i x_i \bar{X}_i; \quad \sum_i x_i d\bar{X}_i = 0 \quad (13)$$

(11), (12) va (13) munosabatlar Gibbs-Dyugem tenglamalari deyiladi va termodinamikaning fundamental tenglamalari qatoriga kiradi. Ularning yordamida ideal eritmalar qonunlarini asoslab berish mumkin (Raul va Genri).

(VI.12) tenglamadan bir komponentning parsial molyar kattaligini bilgan holda, 2-komponentnikini hisoblash mumkin:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1; \quad \bar{X}_2'' = \bar{X}_2' - \int \frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1 \quad (14)$$

Parsial molyar kattalik sifatida kimyoviy potensial  $\mu_i$  (u, o'z navbatida, Gibbsning parsial molyar energiyasiga ayniy edi: VI.5 tenglamaga qarang) olingan Gibbs-Dyugem tenglamasi ayniqsa katta ahamiyat qozonadi:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (15)$$

(15) tenglama (12) ning o'zidir, chunki bu yerda  $d\mu_i = d\bar{X}_i$ .

$x_1^0$  va  $x_2^0$  xossalarning yig'indisidan, ularning eritmadagi miqdoriga proporsional ravishda, 1 mol eritmaning xossasi tashkil topsa, u additiv  $X_{ad}$  deyiladi:

$$X_{ad} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0 \quad (16)$$

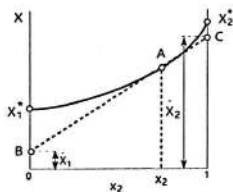
bu yerda:  $X_1^0$  - 1 mol erituvchining xossasi;  $X_2^0$  - 1 mol erigan moddaning xossasi.  $x_1 = 1 - x_2$  ni (16) ga qo'ysak,

$$X_{ad} = X_1^0 + (X_2^0 - X_1^0)x_2 \quad (17)$$

(17) tenglamadan ko'rinib turibdiki,  $X_{ad}$  ning  $x_2$  dan bog'liqligi to'g'ri chiziqli, chunki  $X_1^0$  va  $(X_2^0 - X_1^0)$  o'zgarmas kattaliklardir. (11) tenglamada  $X$  ning  $x_2$  ga bog'liqligi to'g'ri chiziqli emas, chunki  $\bar{X}_1$  va  $\bar{X}_2$  koeffitsiyentlar tarkibga qarab o'zgaradi. Shuning uchun, umumiy holda eritmaning xossasi additiv kattalik emas.

(11) va (16) tenglamalardan

$$\Delta X = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2 \quad (18)$$



**3-rasm. Parsial molyar kattaliklarni kesmalar usulida aniqlash:**

A tarkibli ( $x_2$ ) eritma uchun komponentlar-ning  $\Delta \bar{X}_1$  va  $\Delta \bar{X}_2$  parsial molyar kattalik-lari: B va C nuqtalarda  $x_1^*$  va  $x_2^*$ -toza hol-dagi komponentlarning ekstensiv xossalari.

Ushbu urinmaning ordinata o'qlari bilan kesishgan B va C nuqtalari ( $x_1 = 1$  va  $x_2 = 1$  da)  $\bar{X}_1$  va  $\bar{X}_2$  parsial molyar kattaliklarning qiymatlarini beradi.

**Eritmalarning termodinamik nuqtayi nazardan tasniflanishi.**

Eritmalar termodinamikasi bo'limida bir jinsli (gomogen) sistemlardagi chin fizik-kimyoviy muvozanat qonunlari ko'rib chiqiladi. Bunday sistemalarning xohlagan nuqtasi bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Eritmalar termodinamik nazariyasining asosiy masalasi – muvozanat xossalari eritmaning tarkibiga va uning komponentlari xossalari bog'liqligini o'rganishdan iboratdir. Ushbu nazariya umumiy holda eritmalarning molekulyar strukturasi va komponentlar orasidagi molekulyar ta'sirlarning tabiatiga bog'liq emas. Termodinamik nuqtayi nazardan eritmalar ideal, cheksiz suyultirilgan va noideal (yoki real) eritmalarga tasniflanadi. Ideal eritmalar. Bir xil agregat holatda olingan komponentlarni har qanday nisbatda aralashtirish natijasida issiqlik effekti kuzatilmasa va hajm o'zgarishi, entropiyaning o'zgarishi esa ideal gazlarni aralashtirgandagi entropiyaning o'zgarishiga teng bo'lsa, bunday eritmalar ideal deyiladi:

bu yerda:  $\Delta X$ —eritma xossasining o'zgarishi (additivlikdan chetlanishi) deyiladi;  $\Delta \bar{X}_1$ —erituvchi parsial molyar xossasining o'zgarishi;  $\Delta \bar{X}_2$ —erigan modda parsial molyar xossasining o'zgarishi. Parsial molyar kattaliklarni grafik yordamida aniqlash mumkin. Parsial molyar kattaliklarni kesmalar usulida aniqlash uchun  $X = f(x_2)$  bog'liqlik tuziladi. So'ngra biror berilgan A tarkibda egriga urinma o'tkaziladi.

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0; \Delta S = \Delta S_{id} \quad (19)$$

Ideal eritmalarning termodinamik xossalari parsial molyar kattaliklar orqali ifodalanadi. *1 mol* eritma uchun:

$$\Delta H = x_1 \Delta \bar{H}_1 + x_2 \Delta \bar{H}_2 \quad (20)$$

$$\Delta V = x_1 \Delta \bar{V}_1 + x_2 \Delta \bar{V}_2 \quad (21)$$

$$\Delta S_{id} = x_1 \Delta \bar{S}_{id,1} + x_2 \Delta \bar{S}_{id,2} \quad (22)$$

*1 mol* ideal eritma hosil bo'lishidagi entropiyaning o'zgarishi

$$\Delta S_{id} = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2 \quad (23)$$

(19-23) tenglamalardan:

$$\Delta \bar{H}_1 = 0; \Delta \bar{V}_1 = 0; \Delta \bar{S}_{id,1} = -R \ln x_1 \quad (24)$$

$$\Delta \bar{H}_2 = 0; \Delta \bar{V}_2 = 0; \Delta \bar{S}_{id,2} = -R \ln x_2 \quad (25)$$

Ideal eritmada har xil molekullarning o'zaro ta'sir energiyasi bir xil molekullarning o'zaro ta'sir energiyasiga va hamma molekullarning hajmi bir-biriga teng bo'ladi. Shunday qilib, ideal eritmalarda o'zaro ta'sir mavjuddir (ideal gazlarda o'zaro ta'sir yo'q, deb olingan edi).

Eritmaning fizikaviy xossalari uning termodinamik xossalariga bog'liq. Eritmadagi barcha molekullarning ta'sirlashish energiyalari bir xil bo'lgani uchun ularning fazodagi taqsimlanishi bir tekis bo'ladi, shuning uchun ideal eritma komponentlarini aralastirgandagi entropiya o'zgarishi ideal gazlarning aralashish entropiyasidan farq qilmaydi. Buning natijasida suyuq komponentlardan ideal eritma hosil bo'lishining issiqlik effekti nolga teng bo'ladi. Ideal eritma hosil bo'lishida uning hajmi o'zgarmaydi, chunki barcha komponentlar molekullarining hajmi bir xildir.

Ideal eritmalarning xossalariga yaqin bo'lgan eritmalar haqiqatan ham mavjud. Ular tabiati yaqin bo'lgan moddalardan hosil bo'ladi: izotoplarning aralashmasi, izomerlarning aralashmasi, organik birikmalar gomologik qatoridagi qo'shni gomologlarning aralashmalari va boshqalar. Ideal eritmalar komponentning kimyoviy potentsiali bilan uning tarkibi orasidagi oddiy munosabatni chiqaramiz. Eritma hosil bo'lishida komponent kimyoviy potentsialining o'zgarishi uchun

$$\Delta\mu_i = \Delta H_i - T\Delta\bar{S}_i \quad (26)$$

deb yozishimiz mumkin.

Ideal eritma uchun (22) va (23) tenglamalarga muvofiq (24) tenglamadan

$$d\mu_1 = RTd \ln x_1 = RT \frac{dx_1}{x_1}; \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; \quad (27)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1} \quad (28)$$

$$d\mu_2 = RTd \ln x_2 = RT \frac{dx_2}{x_2}; \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2; \quad (29)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} \quad (30)$$

bu yerda  $\mu_1^*$  va  $\mu_2^*$  – toza erituvchi va toza eritilgan moddalarning kimyoviy potentsiallari.

Agar komponent suyuq modda bo'lsa, uning differensial erish issiqligi ideal eritmada nolga teng. Agar komponent qattiq modda bo'lsa, uning erish issiqligi moddaning suyuqlanish issiqligiga teng bo'ladi, chunki Gess qonuni bo'yicha qattiq moddaning eritmada erishini 2 ta jarayon orqali ifodalash mumkin: qattiq jismning suyuqlanishi va uning ideal eritmada erishi. Gazsimon moddaning ideal eritmada erish issiqligi kondensasiyalanish issiqligiga yoki bug'lanish issiqligining manfiy qiymatiga teng bo'ladi.

**Cheksiz suyultirilgan eritmalar.** Erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kam bo'lsa, bunday eritma cheksiz suyultirilgan deyiladi. Har qanday cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonunlariga bo'ysunadi, erigan modda esa bo'ysunmaydi. Shu sababli ideal eritmalar taalluqli bo'lgan barcha tenglamalarni cheksiz suyultirilgan eritmalarda erituvchi uchun qo'llashimiz mumkin.

**Real eritmalar.** Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarining termodinamik qonuniyatlariga bo'ysunmagan barcha eritmalarini real (noideal) eritmalar deyiladi. Real eritmalarining muvozanat xossalarini Lyuis taklif qilgan aktivlik usulida aniqlanadi (ushbu usul haqida keyinroq to'xtab o'tamiz). Real eritmalar ichida atermal va regulyar

eritmalar alohida ajratiladi. Hosil bo'lish issiqligi nolga teng bo'lgan real eritmalar atermal eritmalar deyiladi, ya'ni:

$$\Delta H_{\text{aralashish}} = 0; \Delta V_{\text{aralashish}} = 0; \Delta S_{\text{aralashish}} \neq \Delta S_{\text{id.}}$$

Bu ideal eritmalar xosdir, shuning uchun bunday eritmalar energetik xossalari nuqtai nazaridan ideal eritmalardek qarash mumkin. Ammo ular molekularining o'lchamlari katta farq qiluvchi komponentlardan iborat va shu sababli, molekulyar hajmlari bilan kuchli farqlanadi. Ushbu sinfga ba'zi polimerlarning monomerlardagi (gidratlangan) eritmaları mansubdir. Bunday polimerdagi bitta zvenoning monomer bilan ta'sirlashish energiyasi ikkita monomer molekularining ta'sirlashish energiyalariga yaqindir. Shuning uchun  $\Delta H_{\text{aralashish}} = 0$ . Ammo entropiya ideallikdan sezilarli darajada farq qilishi mumkin:  $\Delta S_{\text{aralashish}} \neq \Delta S_{\text{id.}}$ . Atermal eritmalar misolida faqat energetik o'zgarishlarning kuzatilmaligi eritma ideal bo'lishi uchun yetarli shart emasligi ko'rinib turibdi. Bunday sistemalar misol tariqasida tabiiy kauchuk-benzol, polistirol-n-propilasetat, poliizobutilen-benzol sistemalarini keltirishimiz mumkin.

Agar noideallik asosan aralashish issiqligi bilan bog'liq bo'lsa, bunday eritma regulyar deyiladi:  $\Delta H_{\text{aralashish}} \neq 0; \Delta V_{\text{aralashish}} = 0; \Delta S_{\text{aralashish}} = \Delta S_{\text{id.}}$ . Regulyar eritmalar sinfi unchalik keng emas, degan fikr bor edi, bu xulosa umumiy tushunchalardan ham kelib chiqadi: molekularning o'zaro ta'sirlashish energiyasining o'zgarishi ularning fazodagi taqsimlanishini o'zgartirmasligi mumkin emas, bu esa entropiyaning ideallikdan chetlanishiga olib keladi. Shuning uchun regulyar eritmalar bo'lishi mumkin emas, deb o'ylangan. Ammo tajribalar sezilarli  $\Delta H \neq 0$  qiymatlarda va yuqori haroratlarda  $\Delta S_{\text{id.}} \approx \Delta S_{\text{real}}$  ekanligini ko'rsatmoqda. Gildebrand eritmaning hosil bo'lishida  $\Delta H \neq 0$  va  $\Delta S = \Delta S_{\text{id.}}$  bo'lgan hol, ya'ni entropiya xuddi ideal eritmalar kidek bo'lgan holni regulyar eritma deb atagan. Ushbu nazariyada, eritmalar boshqa nazariyalari kabi, aralashish hajmining o'zgarishi e'tiborga olinmaydi:  $\Delta V_{\text{aralashish}} = \Delta V_{\text{id.}}$

### Aktivlik va aktivlik koeffitsiyenti

Noideal eritmalarda ideal eritmalar qonunlaridan chetlanish aktivlik yordamida aniqlanadi (Lyuis usuli).

Ideal eritmadagi  $i$ -komponent kimyoviy potensialining ushbu komponentning eritmadagi  $x_i$  molyar qismiga bog'liqligi

$$d\mu_i = RTd \ln x_i \quad (31)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (32)$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}} \quad (33)$$

bu yerda  $\mu_i^*$  –  $i$ -komponentning ( $x_i = 1$ ) kimyoviy potentsiali, u harorat, bosim va modda tabiatidan bog'liq;  $\mu_{i,1}$  va  $\mu_{i,2}$  –  $\mu_i$  ning 1 va 2-holatlardagi qiymatlari.

Noideal eritmada  $i$ -komponentning kimyoviy potensialini hisoblash uchun (31)–(33) tenglamalarda konsentrasiya (molyar qism) o'rniga  $i$ -komponentning aktivligi qo'yiladi:

$$d\mu_i = RTd \ln a_i \quad (34)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (35)$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{a_{i,2}}{a_{i,1}} \quad (36)$$

bu yerda  $\mu_i^0$  – standart kimyoviy potensial. Standart holatda aktivlik 1 ga teng deb qabul qilinadi:  $a_i^0 = 1$ .

Eritma  $i$ -komponentining aktivligi deb, ideal eritmadagi komponent kimyoviy potensialining ifodasiga qo'yib, noideal eritmadagi  $i$ -komponent kimyoviy potensialining haqiqiy qiymatini olishga imkon beruvchi kattalikka aytiladi.

Aktivlik koeffitsiyenti eritmadagi komponent aktivligini uning konsentrasiyasiga nisbatidir:

$$a_x = \gamma_x x; \quad a_m = \gamma_m m; \quad a_c = \gamma_c C,$$

Bu yerda:  $x, m, C$  – erigan moddaning molyar qismlardagi, molyal yoki molyar konsentrasiyalari;  $a_x, a_m, a_c$  – aktivliklar;  $\gamma_x, \gamma_m, \gamma_c$  – aktivlik koeffitsiyentlari.

Aktivlik va aktivlik koeffitsiyentlarini hisoblash uchun standart holat tanlanadi, unda  $a$  va  $\gamma$  lar 1 ga teng deb qabul qilinadi. Ikkita cheksiz eruvchi suyuqliklarning eritmaları uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadibu yerda:

$$x_1 \rightarrow 1 \text{ da: } a_{x_1} \rightarrow 1, \quad \gamma_{x_1} \rightarrow 1; \quad x_2 \rightarrow 1 \text{ da: } a_{x_2} \rightarrow 1, \quad \gamma_{x_2} \rightarrow 1.$$

## Uchuvchanlik va uchuvchanlik koeffitsiyenti.

### Dyugem-Margulis tenglamasi

Kimyoviy potensialni (real gazning) ikki usulda hisoblash mumkin: holat tenglamalari orqali va Lyuis usulida.

Lyuis usulida toza ideal gazning kimyoviy potensialini hisoblash uchun xuddi avvalgi ifodalar qo'llaniladi, lekin bosim o'rniga boshqa o'zgaruvchi – fugitivlik (uchuvchanlik) qo'yiladi:

$$d\mu = RTd \ln f; \quad \mu = \mu^* + RT \ln f \quad (37)$$

bu yerda  $\mu^*$  – integrallash doimiysi. Shunday qilib, uchuvchanlik deb, ideal gaz uchun kimyoviy potensialning ifodasiga qo'yib, real gaz uchun kimyoviy potensialning qiymatini aniqlaydigan kattalikka aytiladi:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \bar{f} \quad (38)$$

bu yerda:  $\mu^0$  – real gazning kimyoviy potentsiali;

$\bar{f} = f/f^0$  – real gazning nisbiy fugitivligi;

$f^0 = p^0$  – standart bosimga teng deb hisoblanuvchi real gazning standart fugitivligi.

SI sistemasida  $f^0 = p^0 = 0,1013$  MPa;  $f$  – ushbu o'lchov birligida ifodalangan real gazning fugitivligi. Agar bosim va fugitivlik atmosferalarda ifodalansa,  $f^0 = p^0 = 1$  atm va  $\bar{f} = f$  (atm), ya'ni nisbiy fugitivlikning qiymati uning absolyut qiymatiga teng bo'ladi.

Real gaz fugitivligining  $f_1$  dan  $f_2$  gacha o'zgarishida kimyoviy potentsialning o'zgarishi

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln(f_2/f_1) = RT \ln(\bar{f}_2/\bar{f}_1) \quad (39)$$

Fugitivlikning real gazning bosimiga nisbati fugitivlik koeffitsiyenti deyiladi:

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (40)$$

Fugitivlik bosimning o'lchoviga ega. Fugitivlik koeffitsiyentining o'lchov birligi yo'q.

Real gaz aralashmalari uchun parsial bosim o'rniga parsial fugitivlik tushunchasi kiritiladi  $f_i$ .

Komponentning parsial uchuvchanligi uning kimyoviy potentsiali bilan bog'liq: muvozanatdagi fazalarda kimyoviy potentsiallarning tengligidan komponentlarning uchuvchanligi tengligi ham kelib chiqadi. Quyidagi

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (41)$$

tenglamani differensiallab, olingan natijani Gibbs-Dyugemning  $\sum n_i d\mu_i = 0$  tenglamasiga qo'ysak,  $p$  va  $T = \text{const}$  da komponentlarning parsial uchuvchanliklarining eritma tarkibiga bog'liqligini topamiz:

$$\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln f_i = 0 \quad (42)$$

bundan binar eritma uchun

$$n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2 = 0 \quad (43) \text{ yoki}$$

$$d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (44)$$

O'z-o'zidan ko'rinib turibdiki, agar gazlarning binar eritmasi yoki binar eritma ustidagi to'yingan bug' ideal bo'lsa, unda  $f_1 = p_1$  va  $f_2 = p_2$  bo'ladi va

$$d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (45)$$

(44) va (45) tenglamalar Gibbs-Dyugem tenglamalarining variantlaridan bo'lib, eritmalarning termodinamik nazariyasida katta ahamiyatga ega.

(45) tenglamani ko'pincha Dyugem-Margulis tenglamasi deyiladi.

Shuni ta'kidlamok lozimki, parsial bosim o'rniga fugitivlikni yuqori bosimlarda qo'llashga to'g'ri keladi, shundagina ideal gazlardan chetlanishlar sezilarli bo'ladi. Turli gazlar uchun ushbu chetlanishlar turli bosimlarda kuzatiladi, lekin odatda 5–10 MPa (50–100 atm) atrofida bo'ladi. Kichik bosimlarda (0,5–1,0 MPa) parsial fugitivlik parsial bosimga deyarli teng bo'ladi.

(34) va (35) tenglamalarga muvofiq eritma komponentlarining kimyoviy potentsiali ularning aktivliklari bilan quyidagicha bog'langan:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln a_1; \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln a_2,$$

bu yerda:  $\mu_1^0$  va  $\mu_2^0$  – standart kimyoviy potentsiallar.

Eritma komponentlarining kimyoviy potentsialini hisoblaganda, komponentlarning o'zaro eruvchanligiga qarab, standart holatlar tanlanadi:

–cheksiz eruvchan komponentlar uchun toza komponentlar olinadi:  $a_1 = 1$ ;  $a_2 = 1$  va yuqoridagi tenglamalardan  $\mu_1 = \mu_1^{0I}$ ;  $\mu_2 = \mu_2^{0II}$ , indeks (I) birinchi standart holat deganidir;

–o‘zaro chekli eriydigan eritmalarda erituvchi uchun 1-standart holat olinadi (toza erituvchi); erigan modda uchun, ushbu moddaning konsentratsiyasi 1 ga teng bo‘lgan gipotetik eritma olinadi (cheksiz suyultirilgan eritma), bu 2-standart holat deyiladi:  $a_2 = c = 1$ ;  $\mu_2 = \mu_2^{0II}$ .

Quyida ushbu usullar haqida batafsil ma’lumot berilgan.

### Eritmalarning kolligativ hossalari. Krioskopiya

Eritma ustidagi bug‘ bosimi pasayganligini hisobga olsak, uchmaydigan moddalarning eritmalari toza erituvchiga nisbatan pastroq haroratda muzlashi kerakligini ko‘rsatish mumkin. Masalan, dengiz suvlari noldan past haroratda muzlaydi. Suyuqlikning muzlash harorati (yoki qattiq jismning suyuqlanishi) deb shunday haroratga aytiladiki, ushbu haroratda suyuqlik va undan kristallanish natijasida hosil bo‘lgan qattiq modda muvozanatda bo‘ladi, ya’ni, ular bir xil uchuvchanlikka (yoki bir xil to‘yingan bug‘ bosimiga) ega bo‘ladilar.

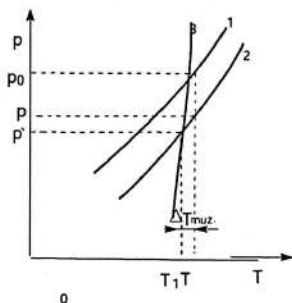
Muzlash haroratini grafikdan topish uchun (*1-rasm*) suyuq erituvchi (1) va qattiq faza (3) uchun to‘yingan bug‘ bosimining haroratga bog‘liqlik egrilarini chizish kerak. 3-egri 1-egriga nisbatan kattaroq og‘ish burchagiga ega. Bu Klapeyron-Klauzius tenglamasidan kelib chiqadi:  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$ .

Sublimatlanish (3) (qattiq→bug‘) uchun  $\frac{dp}{dT}$  bug‘lanish (1) ga nisbatan katta, chunki sublimatlanish issiqligi  $\lambda_{sub}$  bug‘lanish issiqligi  $\lambda_b$  dan kristall panjaraning buzilishi uchun talab qilingan issiqlik miqdoriga (eski adabiyotlarda “yashirin suyuqlanish issiqligi” deyiladi) katta. 1 va 3- egrilarning kesishish nuqtasi suyuq va qattiq fazalar muvozanatda bo‘lgan  $T_0$  haroratni belgilaydi. Bu harorat erituvchining muzlash haroratidir. Eritmaning muzlash haroratini aniqlash uchun, xuddi yuqoridagiga o‘xshab, eritma ustidagi erituvchining bug‘ bosimi

**4-rasm. Eritmalar muzlash haroratining pasayishini aniqlash:**

**1—suyuq erituvchi;**

**2—eritma; 3—qattiq erituvchi.**



egrisi (2) bilan qattiq fazaning egrisi (3) kesishgan nuqtasi topiladi. Bu mumkin, chunki eritma muzlaganda qattiq faza ko‘rinishida toza erituvchi ajraladi (sho‘r ko‘llardagi muz toza holdagi suvdur). 2-egridan pastroqdan o‘tganligi sababli, eritmaning muzlash harorati  $T_1$  to‘za erituvchining muzlash harorati  $T_0$  dan doimo past bo‘ladi. Ushbu haroratlarning  $T_0 - T_1$  farqi eritmani tavsiflovchi xossa bo‘lib, uni eritma muzlash

haroratining pasayishi  $\Delta T_{muz}$  deyiladi. Muzlash haroratining pasayishi, xuddi qaynash haroratining ortishi kabi, eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan ortadi.  $\Delta T_{muz}$  bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog‘liqlikni Klapeyron-Klauzius tenglamasidan foydalanib topamiz.

Klapeyron-Klauzius tenglamasini qattiq jism–bug‘ va eritma–bug‘ muvozanatlari uchun yozamiz:  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_{sub}}{RT^2}$  va  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_b}{RT^2}$ , bu yerda  $\lambda_{sub}$  va  $\lambda_b$  – sublimatlanish va bug‘lanish issiqliklari.

$\lambda_{sub}$  va  $\lambda_b = \text{const}$  deb, yuqoridagi tenglamalarni  $T_1$  dan  $T_0$  gacha integrallaymiz:  $\ln \frac{p_0}{p'} = \frac{\lambda_{sub}}{RT_0 T_1} (T_0 - T_1)$  va  $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{\lambda_b}{RT_0 T_1} (T_0 - T_1)$

Birinchi tenglamadan ikkinchisini ayirsak,

$$\ln p \frac{p_0}{p} = \frac{(\lambda_{sub} - \lambda_b)}{RT_0 T_1} \cdot \Delta T_{muz} \quad (46)$$

$(\lambda_{sub} - \lambda_b) = Q$  – erituvchining molekulyar suyuqlanish issiqligi, shuningdek,  $T_1 \approx T_0$  (chunki  $\Delta T_{muz}$  kichik) ekanligini e‘tiborga olib, quyidagi taqribiy tenglamani yozishimiz mumkin:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{Q}{RT_0 T_1} \cdot \Delta T_{\text{muz}} \quad (47)$$

Raul qonuniga binoan  $\ln \frac{P_0}{P} = \ln x_1 = \ln(1 - x_2)$ . Suyultirilgan eritmalarda  $x_2$  juda kichik bo'lgani uchun,  $\ln(1 - x_2)$  ni qatorga ajratib va qatorning 1-xadi bilan chegaralanib,  $\ln \frac{P}{P_0} = x_2$  ni olamiz.  $\ln \frac{P}{P_0}$  ning qiymatini (47) tenglamaga qo'yamiz:

$$\Delta T_{\text{muz}} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot x_2 \quad (48)$$

ya'ni muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyar qismiga proporsionaldir.

Xuddi yuqoridagidek, suyultirilgan eritmalar uchun  $x_2$  ning o'rniga;  $\Delta T_{\text{muz}} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m$  ni kiritsak,  $\Delta T_{\text{muz}} = \frac{RT_0^2}{1000q} \cdot m$  (49)

bu yerda  $q = \frac{Q}{M} - l$  g qattiq fazaning suyuqlanish issiqligi,

$$\frac{RT_0^2}{1000q} K_{\text{muz}} \quad (50)$$

muzlash haroratining molekulyar pasayishi deyiladi. U  $m = 1$  da  $\Delta T_{\text{muz}}$  ga teng:  $K_{\text{muz}} = \Delta T_{\text{muz}}$ . Ushbu konstanta faqat erituvchining xossalari bog'liq bo'lib, turli eritilgan moddalar uchun bir xildir.  $K_{\text{muz}}$   $H_2O$  uchun:  $1,86^0$ , kamfora uchun:  $48,20^0$ .

Eritmalarning muzlash haroratini o'lchashlar birinchi bor M. Lomonosov tomonidan 1748 yilda o'tkazilgan va eritmalar pastroq haroratda muzlashini aniqlagan.  $\Delta T_{\text{muz}}$  ning konsentrasiyaga bog'liqligini miqdoran Blagden ko'rsatgan. Ammo (4) tenglamani Vant-Goff keltirib chiqargan.

Eritmalarning muzlash haroratini o'lchashga asoslanib, ularning xossalari o'rganish usulini Bekman ishlab chiqqan. Ushbu usul krioskopiya deb nomlangan. Krioskopiya eritma xossalarni o'rganishning juda ham aniq usullaridan biri bo'lib, aniqlik  $0,000001^0$  gacha yetkazilgan.

Yuqorida keltirib chiqarilgan tenglamalardan erigan moddaning molekulyar massasini aniqlashda foydalanish mumkin, chunki bug'

bosimining nisbiy pasayishi, qaynash haroratining ortishi va muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas va faqat 1000 g erituvchidagi uning mollar soni bilan belgilanadi. Yuqoridagi tenglamalarni quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = Kt; \quad \Delta T_K = K_E t; \quad \Delta T_{muz} = K_{muz} m.$$

Agar  $a$  g erigan modda va  $b$  g erituvchi tutgan eritma tayyorlasak,  $t = \frac{1000a}{bM}$  ni olamiz.  $t$  ning qiymatini yuqoridagi tenglamalarga qo'ysak,

$$\frac{\Delta p}{p^0} = K \frac{1000a}{bM}; \quad \Delta T_K = K_E \frac{1000a}{bM}; \quad \Delta T_{muz} = K_{muz} \frac{1000a}{bM},$$

$$\text{bundan } M = K \frac{1000a}{b \cdot \frac{\Delta p}{p^0}} = K_E \frac{1000a}{b \Delta T_K} = K_{muz} \frac{1000a}{b \Delta T_{muz}}$$

## LABORATORIYA ISHI KRIOSKOPIYA

**Ishning maqsadi:** Moddaning molekulyar massasini krioskopik usulda aniqlash.

**Topshiriqlar:**

- erigan modda molekulyar massasi bo'yicha erituvchining muzlash konstantasini toping;
- erituvchi muzlash konstantasi  $K_{muz}$  ning ma'lum qiymati bo'yicha erigan moddaning molyal konsentratsiyasini hisoblang;
- tajribada topilgan  $\Delta T_{muz}$  ning qiymatlari bo'yicha kuchsiz elektrolit eritmasining Vant-Goff koeffitsientini hamda dissotsilanish darajasini va kuchli elektrolit eritmasining osmotik koeffitsientini hisoblang.

## AMALIY QISM

### 1. Bekman termometrini sozlash

Ishni boshlashdan avval Bekman termometri shunday sozlangan bo'lishi kerakki, tajriba temperaturasida kapillyardagi simobning sathi termometr shkalasi chegarasida bo'lsin. Krioskopiya usulida o'lchanishi kerak bo'lgan eng baland temperatura erituvchining muzlash temperaturasidir. Shuning uchun termometrning pastki rezervuaridagi simob tajriba temperaturasida kapillyardagi simobning sathi shkalaning yuqori qismida bo'lishini ta'minlaydigan miqdorda bo'lishi kerak.

## **2. Erituvchining va o'rganilayotgan modda suyultirilgan eritmasining muzlash temperaturasi aniqlash**

Erituvchining va eritmaning muzlash temperaturasi aniqlash uchun kriostat qo'llaniladi. U erituvchi uchun mo'ljallangan yon qismidan eritilayotgan moddani solish uchun mo'ljallangan naycha chiqarilgan keng shisha probirkadan iborat. Probirkani po'kak bilan berkitiladi va uning teshiklariga Bekman termometri va aralashtirgich joylashtiriladi. Probirkani termometr va aralashtirgich bilan birgalikda yanada kengroq probirkaga joylashtirib, va kriostatga tushiriladi. Kriostat qalin chinni stakandan iborat bo'lib, sovituvchi aralashma (muz va tuz) bilan to'ldirilgan va unga aralashtirgich va termometr o'rnatilgan bo'ladi.

Avvalo ko'p marotaba erituvchining muzlash temperaturasi aniqlanadi. Buning uchun probirkaga distillangan suv quyiladi (20-25 sm<sup>3</sup>). Probirkaning tubiga tegizilmagan xolda Bekman termometrining quyi rezervuari suvga to'la ko'miladigan darajada termometr joylashtiriladi. So'ngra Bekman termometri va aralashtirgich bilan jihozlangan probirkani yanada kengroq probirkaga solib, sovituvchi aralashmaga tushiriladi. Magnit aralashtirgichdan ham foydalansa bo'ladi. Probirkalar orasidagi xavo qatlami bir tekis sovitish uchun xizmat qiladi. Sovituvchi aralashmaning temperaturasi vaqti-vaqti bilan muz yoki tuz qo'shib turish orqali, o'lchanayotgan muzlash temperaturasidan 2-3 gradus pastroqda, doimiy qilib ushlab turiladi. Bir tekis sovitish maqsadida suyuqlikni aralashtirgich yordamida asta-sekin aralashtirib (bunda aralashtirgich termometrning quyi rezervuari devorlariga tegib ishqalanmasligi lozim) turiladi va termometr kapilyaridagi simob ustunining pastga tushishini kuzatib boriladi. Suyuqlik vaqti-vaqti bilan aralashtirib turilmasa o'ta sovish kuzatiladi va termometrning ko'rsatkichlari bundan dalolat berib turadi. Toza erituvchi uchun o'ta sovish 0,5-1,0 °C gacha ruxsat etiladi. O'ta sovitilgan suyuqlikni aralashtirish kristallanishni keltirib chiqaradi va kristallanish issiqligi chiqishi hisobiga temperatura haqiqiy muzlash temperaturasigacha ko'tariladi va bir qancha vaqt o'zgarib qoladi. Ushbu temperatura suvning muzlash temperaturasidir, chunki toza erituvchining kristallanish jarayoni birinchi kristallar paydo bo'lishidan boshlab to suyuqlikning to'la qotishigacha doimiy va ma'lum bir temperaturada sodir bo'ladi. Erituvchining kristallanish temperaturasi aniqlangandan keyin probirkani tashqi probirkadan chiqariladi va probirkani qo'l bilan isitib hosil bo'lgan kristallar eritiladi. So'ngra probirka yana sovituvchi aralashmada qoldirilgan tashqi probirkaga

tushiriladi va o'ta sovish-kristallanish jarayoni qaytariladi. Kristallanish temperaturasi aniqlashlardagi farq bir-biridan  $0,003^{\circ}\text{C}$  dan kam bo'lmaguncha tajribalar bir necha marotaba qayta o'tkaziladi.

Krioskopik usul izomorf bo'lmagan binar sistemalarning kuchli suyultirilgan eritmalariga qo'llanishi mumkin. Bunday eritma qotayotganda, avvalo, toza erituvchining kristallari ajraladi va eritmaning konsentratsiyasi ortadi, buning oqibatida kristallanish temperaturasi pasayadi. Shu sababli eritmaning qotish temperaturasi aniqlanayotganda kristallanishning boshlanish temperaturasi aniqlash lozim. Buning uchun probiraning yonidagi naychadan o'rganilayotgan moddaning aniq miqdori ( $0,2-0,3\text{g}$ ) kiritiladi. Moddaning miqdori uning byuks bilan birgalikdagi va toza byuks massalarining farqidan aniqlanadi. So'ngra probirka tashqi qobiqdan chiqariladi, qo'l bilan isitiladi va erituvchining kristallarini suyultirib, moddaning erishi ta'minlanadi.

Tajriba natijalari quyidagi jadvalga yoziladi.

### 11-jadval

#### Krioskopik usulda eritmaning $\Delta T_{\text{muz}}$ , $m$ , $M$ va $K_{\text{muz}}$ hamda elektrolit eritmaning $i, \alpha$ va $\varphi$ qiymatlarini aniqlash

Tadqiqot ob'ekti	g <sub>1</sub> , ml	g <sub>2</sub> , g	T <sub>krist.</sub>		$\Delta T_{\text{muz}}$	M		K <sub>muz</sub>		m		i	$\alpha$	$\varphi$
			T <sub>o'Ich</sub>	T <sub>o'r</sub>		naz.	his.	naz.	his.	naz.	his.			
Erituvchi:			1.											
			2.											
			3.											
			4.											
Eritgan modda.			1.											
			2.											
			3.											
			4.											

Shundang so'ng eritmali probirka tashqi qobiqqa joylashtiriladi va xuddi toza erituvchi uchun qilingan amallarni bajarib, sovitish jarayoni olib boriladi. Eritmani  $0,2^{\circ}\text{C}$  dan ko'proqqa o'ta sovitish mumkin emasligini esda saqlash lozim, aks holda kristallanish pastroq temperaturada boshlanadi va  $\Delta T_{\text{muz}}$  ni o'lchashda xatolikni keltirib chiqaradi. Tajribalar bir necha marotaba o'tkazilib, kristallanish temperaturasi topishdagi aniqlik  $0,003^{\circ}\text{C}$  bo'lishiga erishiladi.

Toza erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarining farqidan eritma kristallanish temperaturasining erituvchiga nisbatan pasayishi  $\Delta T_{\text{muz}}$  aniqlanadi. Erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarini bitta mashg'ulot davomida aniqlash lozim, chunki Bekman termometri shkalasining sozlangan qiymati, ya'ni termometrning nol nuqtasi, bir xil bo'lishi shart.

O'lchash xatoliklari baholanadi. Eng katta xatolik, odatda temperaturani o'lchash jarayonida bo'ladi. Modda miqdorini oshirish nisbiy xatolikni kamaytiradi, chunki  $\Delta T_{\text{muz}}$  ning qiymati ortadi. Ammo krioskopik usul faqat suyultirilgan eritmalar uchun adolatlidir, shuning uchun konsentratsiyani juda oshirib yuborish ( $m=0,3$  dan yuqori) tavsiya etilmaydi.

**Hisoblash formulalari:**

$$M = K_{\text{muz}} g_2 \cdot 1000 / g_1 \cdot \Delta T_{\text{muz}} \quad (51);$$

$$K_{\text{muz}} = \Delta T_{\text{muz}} / m \quad (52);$$

$$i = \Delta T_{\text{muz}} / K_{\text{muz}} \cdot m \text{ yoki } i = M_{\text{naz}} / M_{\text{amal}} \quad (53);$$

$$\alpha = (i-1) / (\nu-1) \quad (54);$$

$$m = \Delta T_{\text{muz}} / K_{\text{muz}} \quad (55);$$

$$\varphi = i / \nu = \Delta T_{\text{muz}} / K_{\text{muz}} \cdot m \cdot \nu \quad (56),$$

bu erda  $M$ -erigan moddaning molekulyar massasi;

$m$ -molyal konsentratsiya (temperaturaga bog'liq emas) va  $m = g_2 \cdot 1000 / M \cdot g_1$  ga teng, bu erda  $g_1$  va  $g_2$  -erituvchi va erigan moddalarning massalari;

$i$ -Vant-Goffning izotonik koeffitsienti bo'lib, dissotsilanish natijasida eritmada zarrachalarning soni necha martaga ortganini ko'rsatadi va kuchli elektrolitlar uchun  $\alpha = 1$  bo'lganda  $i = \nu$  bo'ladi;

$\alpha$  - dissotsilanish darajasi;

$\nu$  - bitta molekuladan hosil bo'ladigan ionlarning soni;

$\varphi$  - kuchli elektrolit eritmasidagi osmotik koeffitsient, u real eritmaning ideallikdan chetlanish o'lchovi bo'lib xizmat qiladi va to'liq dissotsilanish va ionlararo ta'sir kuchlari bo'lgandagina osmotik

koeffitsient  $i$  ning haqiqiy va chegaraviy qiymatlarining nisbatiga teng. Eritma suyultirilishi bilan osmotik koeffitsient  $\varphi \rightarrow 1$  ga intiladi;  $K_{\text{muz}}$  – erituvchining muzlash konstantasi.

Muzlash konstantasi  $K_{\text{muz}}$  (krioskopik doimiy) yoki muzlash temperaturasining molyal pasayishi ushbu erituvchiga xos kattalik bo'lib, erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas. Uning fizik ma'nosini (52) tenglamadan tushuntirsa bo'ladi:  $K_{\text{muz}}$  1000 g erituvchida 1 mol modda tutgan eritma muzlash temperaturasining pasayishi bo'lib, ushbu konsentratsiyadagi eritma ideal eritma xossalriga ega bo'lishi va erigan modda dissotsilanmasligi yoki assotsilanmasligi shart.  $K_{\text{muz}}$  ni tajribada aniqlash uchun suyultirilgan eritmalarning  $\Delta T_{\text{muz}}$  qiymatlari o'lchanadi, so'ngra natijalar 1 mol uchun qayta hisoblanadi. Toza erituvchining muzlash temperaturasi  $T_0$  ni va solishtirma suyuqlanish issiqligi  $\Delta h$  (J/g) ni bilgan holda  $K_{\text{muz}}$  ni nazariy hisoblash ham mumkin:  $K_{\text{muz}} = RT_0^2 / 1000 \cdot \Delta h$ , bu erda  $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . Suv uchun  $K_{\text{muz}} = 1,86^0$  ga teng.

## FAZAVIY MUVOZANATLAR

### Bir komponentli sistemalarda fazaviy muvozanat termodinamikasi.

#### Klapeyron-Klauzius tenglamasi

Toza moddaning ikkita fazasi muvozanatda bo'lsa, ushbu  $T$  va  $p$  da ularning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'ladi. Agar o'zgarmas  $r$  da  $T$  ni o'zgartirilsa yoki o'zgarmas  $T$  da  $p$  ni o'zgartirilsa fazalardan biri yo'qoladi. Lekin, bir vaqtning o'zida  $T$  ni ham  $p$  ni ham shunday o'zgartirsakki, bunda ikkala fazaning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'lib qolsa, sistemada avvalgidек ikkita faza saqlanib qoladi. Bunday  $dp/dT$  bog'lanish uchun tenglamani Klapeyron keltirib chiqargan. Klauzius esa, Klapeyronning tenglamasini bug'lanish va sublimatlanish uchun soddalashtirish yo'lini ko'rsatdi, bunda u bug' ideal gaz qonuniga bo'ysunadi, deb taxmin qildi va suyuqlikning molyar hajmi  $V_{suyuq}$  bug'nikidan  $V_{bug}$  juda kichik bo'lganligi sababli uni hisobga olmasa bo'ladi, degan fikrdan kelib chiqdi.

Qaytar jarayonlar uchun  $dG = -SdT + Vdp$  va  $dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T}$  tenglamalardan 1 mol toza moddaning ( $n_i = 1$  da,  $dG_i = d\mu_i$ ) 1- va 2-fazalari uchun Gibbs energiyasi o'rniga kimyoviy potensialni yozishimiz mumkin:

$$\left. \begin{aligned} d\mu^{(1)} &= -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp \\ d\mu^{(2)} &= -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Muvozanat holatda fazalar orasida  $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$  shart bajariladi va (1) tenglamalarning o'ng tomonlari ham o'zaro teng bo'ladi. Ma'lum o'zgartirishlardan so'ng muvozanatdagi fazalar uchun quyidagi

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

tenglamani olamiz, bu yerda  $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$ ;  $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$ .

Qaytar izotermik jarayonlar uchun termodinamikaning 2-qonunidan  $\Delta S = \Delta H_{f.o'tish}/T$ , bu yerda  $\Delta H_{f.o'tish}$  - fazaviy o'tish issiqligi,  $T$  - fazaviy o'tish harorati.  $\Delta S$  ning qiymatini (2) ga qo'ysak,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{T \cdot \Delta V} \quad (3)$$

ifodani olamiz. Bu tenglama Klapeyron tenglamasi deyiladi va fazalar orasidagi muvozanatni ifodalovchi tenglamaning aniq ko'rinishini

ifodalaydi. Suyuqlikning molyar hajmi bug'nikidan juda kichik ekanligini ( $V_{\text{suyuq}} \ll V_{\text{bug'}}$ ) hisobga olib, (3) tenglamadagi  $\Delta V = V_{\text{bug'}} - V_{\text{suyuq}}$  o'rniga  $\Delta V \approx V_{\text{bug'}}$  deb olsak va  $V_{\text{bug'}}$  o'rniga ideal gaz holat tenglamasidagi  $RT/p$  ni qo'ysak, quyidagilarni keltirib chiqaramiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'zlash}}{TV_{\text{bug'}}} = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}} \cdot p}{RT^2} \quad (4)$$

$$\frac{dp}{dT} = d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}}}{RT^2} dT \quad (5)$$

$$\text{yoki} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}}}{RT^2} \quad (6)$$

(6) tenglama Klapeyron tenglamasining taqribiy ko'rinishi bo'lib, Klapeyron-Klauzius tenglamasi deyiladi.

(6) tenglamani (5) dan keltirib chiqarishda bug'ni kritik nuqtadan, ya'ni gaz holatidan uzoqda deb olingan.

(6) tenglamadan bug'lanish issiqligi uchun quyidagi ifodani keltirib chiqaramiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'zlash}}{TV_{\text{bug'}}} = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}} \cdot p}{RT^2} \quad (7)$$

(7) tenglama ham Klapeyron-Klauzius tenglamasining taqribiy ko'rinishidir.

Bug'lanish issiqligining  $T$  ga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, (5) ni integrallash mumkin (bunda  $\Delta H_{\text{bug'1}}$  ni *const* deb olamiz):

$$\int d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}}}{R} \int T^{-2} dT \quad (8)$$

(8) tenglamaning o'ng tomonidagi integral ostidagi ifoda  $\int T^{-2} dT = -\frac{1}{T} + c$  ga teng bo'lgani uchun:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{bug'1}}}{RT} + C \quad (9)$$

(8) tenglamadagi natural logarifmni o'nli logarifm ko'rinishiga o'tkazsak:

$$\lg p = \frac{-\Delta H_{\text{bug'1}}}{2,303RT} + C' \quad (10)$$

bu yerda  $C$  va  $C'$  integrallash doimiysi.

(10) ni quyidagi ko'rinishda yozsak bo'ladi :

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B \quad (11)$$

Bu yerda  $A = \frac{\Delta H_{\text{bug'}}$  va  $B = C'$ .

(11) tenglama to'g'ri chiziq tenglamasidir, demak  $\lg p$  ning  $1/T$  dan bog'liqligi chiziqli bo'ladi.

Haroratning keng oralig'ida chiziqli bog'lanishdan chetlanishlar kuzatiladi, chunki ayrim taxminlar (tenglamani chiqarayotganda qilingan) o'z kuchini yo'qotadi.  $\lg p = f(1/T)$  chiziqli bog'lanishdagi burchakning tangensi  $\text{tg} \alpha = \frac{\Delta H_{\text{bug'}}}{2,303R}$  ga va ordinata o'qi bilan kesishgan nuqta  $C'$  ga teng bo'ladi. Bundan bug'lanish issiqligi uchun  $\Delta H_{\text{bug'}} = \text{tg} \alpha \cdot 2,303R$  tenglamani olamiz.

Ko'pincha  $p_1$  dan  $p_2$  gacha va  $T_1$  dan  $T_2$  gacha integrallaganda hosil bo'lgan tenglamadan foydalanish qulaydir. (5) ni integrallaymiz:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{bug'}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT \quad (12)$$

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{\text{bug'}}}{R} \left[ -\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) \right] \quad (13)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{bug'}} (T_2 - T_1)}{2,303RT_1 \cdot T_2} \quad (14)$$

$$\Delta H_{\text{bug'}} = \frac{2,303R \cdot \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (15)$$

Ushbu tenglama bo'yicha bug'lanish yoki sublimatlanish issiqligini hisoblasa bo'ladi. Molyar bug'lanish issiqligini topish uchun (15) ifodani moddaning molekulyar massasiga bo'lib yuboriladi:

$$\lambda_{\text{bug'}}$$

Klapeyron-Klauzius tenglamasini kondensirlangan sistemalardagi fazaviy o'tishlarga ham qo'llash mumkin. Suyuqlanish jarayoni uchun (3) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H_{\text{suyuq}}} \quad (17)$$

bu yerda:  $dT/dp$  – bosimning bir birlikka o'zgarishida suyuqlanish haroratining o'zgarishi;  $T$  – suyuqlanish harorati,  $K$ ;  $\Delta H_{\text{suyuq}}$  – suyuqlanish issiqligi;  $\Delta V = V_s - V_q$  – qattiq holatdan suyuq holatga o'tish jarayonidagi hajm o'zgarishi.

$dT/dp$  hosilasining ishorasi suyuqlanish jarayonida hajm o'zgarishining ishorasiga bog'liq bo'ladi. Agar  $V_s > V_q$  va  $\Delta V > 0$  bo'lsa,  $dT/dp > 0$  bo'ladi, ya'ni suyuqlanish jarayonida suyuq fazaning hajmi qattiq fazanikidan katta bo'lsa bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati ortadi. Agar  $\Delta V < 0$  bo'lsa bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati pasayadi. Suv, vismut va boshqa ayrim moddalargina bunday xossalarni namoyon qiladi.

Kondensirlangan fazalardagi o'zaro o'tish haroratining bosimga nisbatan kuchsiz bog'liqligini hisobga olib quyidagi

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta V}{\Delta H_{\text{suyuq}}} \quad (18)$$

tenglamani yozishimiz mumkin. Ushbu tenglamadan suyuqlanish issiqligi aniqlanadi.

## LABORATORIYA ISHI

### SUYUQLIKLARNING TO'YINGAN BUG' BOSIMINI DINAMIK USULDA ANIQLASH

**Ishning maqsadi:** Suyuqlikning bug'lanish issiqligini aniqlash [1-5].

**Topshiriqlar:**

- $p=f(T)$  grafigini tuzing;
- $\lg p=f(1/T)$  grafigini tuzing;
- Klauzius-Klapeyron tenglamasidan molyar bug'lanish issiqligini hisoblang;
- eng kichik kvadratlar usulida Klauzius-Klapeyron tenglamasidagi A va B doimiylarni hisoblang va  $\lg p=A-B/T$  tenglamani tuzing;
- Klauzius-Klapeyron tenglamasidan suyuqlikning atmosfera bosimidagi qaynash temperaturasini aniqlang;

- empirik usulda topilgan to'g'ri chiziq tenglamasidan suyuqlikning bug'lanish issiqligini hisoblang.

### AMALIY QISM

**Usulning fizik ma'nosi:** Dinamik usul suyuqlikning qaynash temperaturasidagi to'yingan bug' bosimi tashqi bosimga tengligiga asoslangan. Suyuqlikning turli bosimlarda qaynash holatigacha olib borib, qaynash temperaturasi aniqlanadi va  $p=f(T)$  bog'liqlik o'rganiladi. Bunda tashqi bosim mustaqil o'zgaruvchi bo'lib, qaynash temperaturasi tajriba olib boruvchiga bog'liq bo'lmagan holda o'rnatiladi.

**Ishning bajarilishi:** qaynatgichga tekshirilayotgan suyuqlik quyiladi. Suyuqlikning o'ta qizib ketishi va buning natijasida temperaturaning noto'g'ri o'lchashni oldini olish maqsadida qaynatgich ichiga shisha kapillyar kirgiziladi. Qaynatgich sovutgich orqali sistemadagi havoni so'rib olib vakuum hosil qiluvchi nasosga va bir tarafi ochiq bo'lgan manometrغا ulangan bo'ladi. Sovutgichning vazifasi suyuqlik bug'larining sistemaga hamda manometrغا kondensatsiyalanishini oldini olishdir. Vakuum nasosdan oldin sistemaga qo'shimcha idish ulangan bo'lib, uning yordamida sistemaga bir tekisda havo kiritilishi boshqariladi. O'rganilayotgan suyuqlikning xona temperaturasida qaynab ketishidan avvalroq, ya'ni bosim undan 20-30 mm s.u. ga yuqoriroq bo'lganda sistemadan havo so'rib olishni to'xtatish lozim (masalan, suv uchun 18-20°C da ushbu bosim 35-45 mm s.u. ga teng), chunki yuqori vakuumda suyuqlik isitilmasdan qaynab ketadi va o'lchashlarni olib borish mumkin bo'lmagan qoladi. Sistemadan havo so'rib olingandan so'ng nasos o'chiriladi va darhol vakuum yo'lidagi jo'mrak havo bilan tutashtiriladi, aks holda atmosfera bosimi ostida nasosdagi moy vakuum yo'lini to'ldiradi. Sistemaning germetikligi tekshiriladi: agar 10-15 minut davomida sistemadagi bosimning o'zgarishi 1-2 mm s.u. dan ortmasa, sistema germetik hisoblanadi. Isitgich yoqiladi va isish tezligi  $\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  atrofida bo'lishiga erishiladi. Temperatura ko'tarilishi to'xtagach (ya'ni ushbu bosimda suyuqlik qaynash holatiga kelib, dinamik muvozanat qaror topgach), manometrning  $h_1$  va  $h_2$  hamda termometrning ko'rsatkichlari yozib olinadi. So'ngra vakuum sistemani atmosfera bilan ulovchi

jo'mrak ochiladi va bosim 10-15 mm s.u. ga o'zgartirish uchun sistemaga havo yuboriladi. Bunda sistemada avval qaror topgan dinamik muvozanat buziladi. Yangi bosimga mos keluvchi muvozanat temperaturasi o'rnatilguncha suyuqlikni qizdirishni davom ettiramiz va yangi dinamik muvozanat holatiga etishganda manometrning va termometrning ko'rsatkichlarini yozib olamiz. Xuddi shu tartibda sistemadagi bosim atmosfera bosimi bilan tenglashgunga qadar 15-20 ta o'lchashlar o'tkazamiz.

Sistemadagi manometr ochiq bo'lganligi sababli  $\Delta h = h_2 - h_1$  ning qiymati barometrda o'lchangan atmosfera bosimi  $P_{atm}$  ning qurilma ichidagi bosimdan qanchalik yuqori ekanligini ko'rsatadi. Shu sababli qaynash kuzatilayotgan bosim barometrik bosim bilan manometr ko'rsatayotgan bosim orasidagi farqqa teng bo'ladi:

$$p = P_{atm} - \Delta h.$$

Ishning aniqligi suyuqlikning bir tekis qaynashiga bog'liq bo'lgani uchun, ayniqsa tajriba boshida sistemada yuqori vakuum bo'lgan holda suyuqlikning sachrab ketishiga yo'l qo'ymaslik kerak. Buning uchun tajriba boshlayotganda suyuqlikka yangi kapillyar tushirish foydalidir. O'lchovlar termometrda  $0,5^{\circ}\text{C}$  va manometrda 0,5 mm s.u. aniqligida olib boriladi.

Tajriba natijalari quyidagi jadvalga yoziladi.

## 12- jadval

### To'yingan bug' bosimining temperaturaga bog'liqligi

O'lchash tartibi	Manometr ko'rsatkichlari			Barometrik bosim $P_{bar}$ , mm s.u.	$p = P_{atm} - \Delta h.$	lgp	$t^{\circ}\text{C}$	T, K	$1/T \cdot 10^3$	$\lambda$ bug'l, j/mol
	$h_1$	$h_2$	$\Delta h$							
1										
2										
3										

4									
5									
.									

$p=f(T)$  va  $\lg p=f(1/T)$  grafiklari tuziladi, turli temperatura intervallari uchun suyuqlikning molyar bug'lanish issiqligi  $\lambda_{\text{bug}'l}$  hisoblanadi, suyuqlikning atmosfera bosimidagi qaynash temperaturasi aniqlanadi, eng kichik kvadratlar usulida  $\lg p=A-B/T$  tenglama tuziladi va undan suyuqlikning bug'lanish issiqligi hisoblanadi.

Tajriba yakunida o'lchash xatoliklari baholanadi.

**Hisoblash tenglamalari:**

$$\lambda_{\text{bug}'l} = \frac{19,15T_1T_2 \lg(P_2/P_1)}{(T_2 - T_1)M} \quad (19);$$

$$\lg p = A - B/T \quad (20),$$

bu yerda  $A = \text{const}/2,303$ ;  $B = \lambda_{\text{bug}'l}/2,303R = \lambda_{\text{bug}'l}/19,15$ ;  $R = 8,314$  J/(mol·K).

## **Ikki komponentli sistemalarda fazaviy muvozanat termodinamikasi.**

### **Fazaviy muvozanatning asosiy qonuni**

Moddalarning bir fazadan ikkinchisiga o'zaro o'tishi hamda kimyoviy reaksiyalar ham kuzatilishi mumkin bo'lgan geterogen sistemalar fazaviy muvozanatning asosiy qonuni orqali ifodalanadi, bu esa termodinamika ikkinchi qonunining muhim qo'llanishlaridan biridir. Ushbu qonun ko'pincha Gibbsning fazalar qoidasi deb ataladi.

Fazalar qoidasini keltirib chiqarish uchun muvozanat holatidagi sistema komponentlari sonini  $k$  bilan, fazalar sonini esa  $F$  bilan belgilaymiz.

Muvozanatdagi geterogen sistemaning barcha fazalarida harorat va bosim bir xil va har bir komponentlarning kimyoviy potentsiallari o'zaro teng bo'ladi. Eng sodda hol, ya'ni geterogen sistemaning har bir fazasiga barcha komponentlar hech qanday istisnosiz kiradigan hol uchun ushbu muvozanat shartlarini ifodalovchi tenglamalarni tuzamiz.



(2) tengliklar qatoriga asosanib tuzilgan mustaqil tenglamalar sistemasini hosil qiluvchi tenglamalar sonini va ushbu tenglamalar qamrab oluvchi mustaqil o'zgaruvchilarning sonini hisoblaymiz.

(2) tengliklar sistemasining har bir qatori ( $F-1$ ) ta mustaqil tenglamalar tuzishga imkon beradi. Ushbu qatorga kiruvchi ikkita kimyoviy potensialning tengligini ifodalaydigan har qanday boshqa tenglama ( $F-1$ ) ta tenglamalarning kombinasiyasidan olinishi mumkin, shuning uchun u mustaqil tenglama bo'la olmaydi. Tengliklar sistemasidagi qatorlar soni  $k$  ta, shuning uchun mustaqil tenglamalarning umumiy soni

$$k(F-1) \quad (3)$$

ga teng bo'ladi.

Ushbu tenglamalar sistemasiga kiruvchi mustaqil o'zgaruvchilar harorat, bosim va komponentlarning konsentrasiyalaridir. Har bir fazada  $k$  ta komponent mavjud, ammo harorat va bosimning hohlagan qiymatlarini berib biz istisnosiz barcha komponentlarning konsentrasiyalarini hohlagancha tanlay olamiz, komponentlardan birining konsentrasiyasi aniq bir qiymatni qabul qilishi kerak. O'zaro ta'sirlashmaydigan bir necha gazlarning aralashmasini ko'rib chiqamiz. Berilgan harorat va berilgan umumiy bosimda, bitta gazdan tashqari, barcha gazlarning konsentrasiyalarini hohlagancha tanlab olish mumkin. Oxirgi gazning konsentrasiyasi umumiy bosim bilan qolgan barcha parsial bosimlar yig'indisi orasidagi ayirmaga teng bo'lgan parsial bosimga aniq mos kelishi shart.

Suyuq sistemalarda ham xuddi shunday bitta komponentdan tashqari barcha komponentlarning konsentrasiyalarini xohlagancha tanlash mumkin, oxirgi komponentning konsentrasiyasi esa aniq qiymatga ega bo'ladi.

Shunday qilib, har bir fazadagi mustaqil konsentrasiyalarning soni ( $k-1$ ) ga teng bo'ladi, barcha  $F$  fazalardagi mustaqil konsentrasiyalarning umumiy soni esa  $F(k-1)$  ni tashkil etadi. Topilgan konsentrasiyalarning sonidan tashqari, bosim va harorat ham mustaqil o'zgaruvchilardir. Shuning uchun (2) tengliklardan olingan tenglamalar sistemasi qamrab olgan mustaqil o'zgaruvchilarning umumiy soni

$$F(k-1)+2 \quad (4)$$

ga teng bo'ladi.

Agar mustaqil o'zgaruvchilar soni ularni bog'lab turuvchi tenglamalar soniga teng bo'lsa quyidagini yozishimiz mumkin.

$$k(F-1) = F(k-1)+2$$

U holda har bir mustaqil o'zgaruvchi qandaydir qat'iy bir qiymatni qabul qiladi va butun sistema harorat, bosim va komponentlar konsentrasiyalarining barcha fazalardagi birdan-bir mumkin bo'lgan qiymatlarida mavjud bo'la oladi.

Agar tenglamalar soni mustaqil o'zgaruvchilar sonidan kichik bo'lsa, ularning farqi  $F$  ushbu tenglamalar yoki fazalar sonida hohlagan qiymatlarni berish mumkin bo'lgan o'zgaruvchilarning sonini ko'rsatadi, chunki tenglamalar sonini fazalar soni belgilaydi:

$$F = F(k-1)+2-k(-1) \quad (5)$$

(5) tenglama o'zgartirishlardan so'ng quyidagi

$$F+F=k+2 \quad (6)$$

ko'rinishni oladi. 1876 yilda Gibbs tomonidan taklif qilingan ushbu tenglama fazalar qoidasini ifodalaydi.

Agar sistemaning mavjudlik sharoitlari bosim va haroratlardan tashqari yana qandaydir o'zgaruvchan intensivlik faktorlari bilan belgilansa, masalan elektr potentsiali bilan, u holda mustaqil o'zgaruvchilar soni ko'payadi. Agar, aksincha, sistemaning holat parametrlaridan ayrimlari doimiy qilib ushlab turilsa, unda mustaqil o'zgaruvchilar soni kamayadi. Shuning uchun umumiy holda tashqi faktorlarning sonini  $n$  bilan belgilab, Gibbsning fazalar qoidasini quyidagi

$$F+F=k+n \quad (7)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

## LABORATORIYA ISHI

### TERMIK ANALIZ

**Ishning maqsadi:** Naftalin-difenilamin binar sistemaning holat diagrammasini tuzish.

**Kondensirlangan sistemalar uchun fazalar qoidasi:**  $F=k-F+1$ .

**Holat diagrammasining turlari:** Kimyoviy ta'sir bo'lmagan, komponentlari qattiq holatda o'zaro erimaydigan, lekin suyuq holatda

o'zaro cheksiz eriydigan va evtektikaga ega bo'lgan sistemalar; kimyoviy ta'sir bo'lmagan, suyuq va qattiq holatlarda o'zaro cheksiz eruvchi moddalar tutgan sistemalar; kimyoviy ta'sir bo'lmagan, suyuq holatda o'zaro cheksiz va kristall xolatda chekli eriydigan sistemalar; kongruent suyuqlanuvchi beqaror kimyoviy birikmalar tutgan sistemalar; inkongruent suyuqlanuvchi beqaror kimyoviy birikmalar tutgan sistemalar.

**Topshiriqlar:** - "temperatura-vaqt"  $T=f(\tau)$  diagrammasini tuzing va undan suyuqlanish diagrammasini  $T=f(\text{tarkib})$  keltirib chiqaring (1-jadval);

- holat diagrammasini tuzing (2-jadval);
- holat diagrammasi qaysi turga mansubligini aniqlang;
- holat diagrammasida likvidus, solidus chiziqlari va evtektik nuqtani belgilang hamda evtektik tarkibni aniqlang;
- holat diagrammasining turli sohalarida qotishmaning tarkibi va fazaviy holati qandayligini taxlil qiling;
- holat diagrammasining turli sohalarida joylashgan figurativ nuqtalarning erkinlik darajasini aniqlang.

### AMALIY QISM

Binar sistemaning suyuqlanish diagrammasini tuzish uchun toza moddalar va bir necha tarkibli qotishmalarni sovish egrilarini, ya'ni "temperatura-vaqt" diagrammalarini"  $T=f(\tau)$ , olish kerak. Buning uchun toza moddalarni yoki ularni ma'lum tarkibli aralashmalarini chinni hovonchada bir jinsli bo'lguncha maydalanadi va shkalasi 150-200°C gacha bo'lgan termometr bilan jixozlangan maxsus probirkaga solinadi. Turli tarkibli aralashmalar  $a=N_A(a+b)/N_A+N_B$  tenglama bo'yicha tayyorlanadi, bu erda  $a$  va  $b$  - A va B moddalarning massalari;  $N_A$  va  $N_B$  - A va B moddalarning molyar qismlari. Aralashmaning umumiy massasi  $(a+b) = 1g$  bo'lganda  $a=N_A/N_A+N_B$

Termometrli probirkani vertikal holatda shtativga o'rnatiladi va suv hammomi yordamida qizdirilib, probirkaga solingan modda yoki moddalarni aralashmasi suyuqlanma (suyuq qotishma) holiga keltiriladi. So'ngra qizdirish to'xtatiladi, suv hammomi olib qo'yiladi, probirka atrofida undan kengroq stakan yordamida havo qobug'i hosil qilinadi va

har 20-30s o'tganda termometrning ko'rsatkichlari 1-jadvalda ko'rsatilgan shaklda yozib boriladi va  $T=f(\tau)$  grafigi tuziladi. Toza moddalar uchun temperatura o'zgarmay qolguncha kuzatishlar davom ettiriladi. Evtektika hosil qiluvchi binar qotishmalarda avval komponentlardan biri kristallangani sababli, temperaturaning o'zgarishida to'xtash kuzatilishi mumkin. Ushbu to'xtashni evtetik nuqta deb o'ylab tajribani tugatmasdan, haqiqiy evtetik temperaturagacha davom ettirish lozim. Sovish egrilarini o'rganish 3-4 marta qaytariladi. Olingan natijalardan  $T=f(\tau)$  va  $T=f$  (tarkib) koordinatalarda suyuqlanish diagrammasi, so'ngra  $T_{kr}=f$  (tarkib) koordinatlarida holat diagrammasi tuziladi.

13-jadval

**Sovish egrilarini tuzish uchun o'lachab borilgan termometr ko'rsatkichlari**

Naftalin-difenilamin qotishmasining tartibi va tarkibi.											
1		2		3		4		5		6	
100%Naftalin		15%DFA		25%DFA		40%DFA		60%DFA		100%DFA	
Kristallanishning borishi.											
$\tau$	$T^{\circ}\text{C}$	$\tau$	$T^{\circ}\text{C}$	$\tau$	$T^{\circ}\text{C}$	$\tau$	$T^{\circ}\text{C}$	$\tau$	$T^{\circ}\text{C}$	$\tau$	$T^{\circ}\text{C}$

14-jadval

**Holat diagrammasini tuzish uchun ma'lumotlar**

Qotishma tartibi	Qotishma tarkibi, % DFA	Tavsifli nuqtalar			
		Kristallanishning boshlanish nuqtasi (likvidus)		Kristallanishning oxirgi nuqtasi (solidus)	
		$T^{\circ}\text{C}$	$T_{o,r}^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{C}$	$T_{o,r}^{\circ}\text{C}$
1	15%				
2	25%				
3	40%				

Sovish egrilarini tuzishda quyidagi mashtablarni olish qulaydir:  $1^{\circ}\text{C}$  ga 1 sm; 30s ga 1 mm. Grafikda barcha nuqtalar belgilanadi va ular birlashtirilmagan holda, grafik ustiga chizg'ichni qo'yib turib, tavsifli nuqtalar (egilish, gorizontal qismlar) topiladi. Sovush egrilari bir-biri bilan kesishib ketmaydigan holda joylashtiriladi. Tajribalar yakunida tarkibi noma'lum bo'lgan qotishmaning kristallanish temperaturasi aniqlanadi va tuzilgan holat diagrammasidan foydalanib uning tarkibi aniqlanadi hamda o'lchash xatolari baholanadi.

## MODDA TUZILISHI

Zamonaviy kimyoning eng muhim xususiyati fizikaviy va fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan foydalanishdir. Moddaning an'anaviy ko'rsatkichlari: element tarkibi, zichligi, suyuqlanish va qaynash harorati, sindirish ko'rsatkichi, eruvchanligi bilan birgalikda keng miqyosda strukturaviy (rentgenstrukturaviy tahlil, elektronografiya, neytronografiya) va spektroskopik usullar, shuningdek mass-spektroskopiya va boshqa usullardan faol foydalaniladi. Moddaning kimyoviy xossalarini aniqlash asosida uning molekulyar va struktura formulasi va kimyoviy faolligini aniqlash yotadi. Fizik kattaliklar muayyan sonli tavsiflarga ega bo'ladi. Shu sababli modda tuzilishini aniqlashda fizik kattaliklar va kimyoviy tuzilishi tavsifi orasidagi muvofiqlik yoki korrelyatsiya to'g'risida mulohaza yuritish mumkin. Fizikaviy usullar moddaning tarkibini aniqlashda (analitik maqsadlarda) alohida ahamiyat kasb etadi.

15 – jadval

Atom yoki molekulyar jarayonlar va elektromagnit spektr

Jarayon	Nurlanishning spektral sohasi	To'lqin uzunligi $\lambda$ , sm	To'lqin soni $\tilde{\nu}=1/\lambda$ , $\text{sm}^{-1}$	Kvant nurlanish energiyasi $\Delta E = h\nu$ , eV
Yadro reaksiyalari	$\gamma$ -Nurlanish	$10^{-10}$	$10^{10}$	$1,24 \cdot 10^6$
Elektron o'tishlar:				
Ichki	Rentgen	$10^{-9} - 10^{-7}$	$10^9 - 10^7$	$1,24 \cdot 10^5 - 1,24 \cdot 10^3$
Tashqi	Ultrabinafsha va ko'rinadigan	$10^{-6} - 10^{-4}$	$10^6 - 10^4$	124 – 1,24
Molekulalarda atom tebranishlari	Yaqin infraqizil	$10^{-3}$	$10^3$	0,124
Molekulalarning aylanma harakati	Uzoq infraqizil	$10^{-2}$	$10^2$	0,0124
Spin o'tishlar:				
Elektronlar	Radionurlanish	$10^{-1} - 10^2$	$10 - 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-4} - 1,24 \cdot 10^{-7}$
Yadrolar		$10^3 - 10^5$	$10^{-3} - 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-8} - 1,24 \cdot 10^{-10}$

Shunday qilib, tadqiqotning fizik-kimyoviy usullari aniqlanayotgan komponentlarning kimyoviy individualligini belgilovchi fizikaviy (asosan yadro, atom, molekulyar) ko'rsatkichlarni o'lchashga asoslangan bo'ladi. Bunday ko'rsatkichlar radioto'lqinlardan boshlab  $\gamma$ -nurlargacha, ya'ni barcha elektromagnit spektri bo'ylab elektron nurlarni chiqarish (emissiya) yoki yutish spektrlari bo'lishi mumkin.

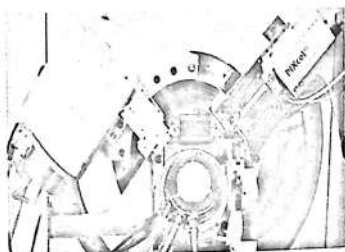
Spektral tahlil usullari: elektron, infraqizil va YaMR-spektroskopiya organik moddalarni tadqiq etishda eng ko'p qo'llaniladigan usullar sifatida keng qo'llaniladi.

### **Ko'rinuvchan va yaqin ultrabinafsha soha absortsion tahlili**

Rentgenostrukturaviy tahlil. Rentgenostrukturaviy tahlil – bu jismlarning tuzilishini tadqiq qilish usuli bo'lib, rentgen nurlarning difraksiyasi hodisasidan foydalanadi. Boshqacha qilib aytganda, modda tuzilishini rentgen nurlarning fazoda taqsimlanishi va aniqlanayotgan ob'ektda tarqalish intensivligiga bog'liq holda tadqiq qilish usulidir. Difraksion manzara qo'llanilayotgan rentgen nurlarning to'lqin uzunligi va ob'ektning tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Atom tuzilishi tadqiq etilayotganda to'lqin uzunligi atomlar o'lchamlariga mos keladigan rentgen nurlardan foydalaniladi.

Rentgenstrukturaviy tahlil usullari (rentgen difraktometri) yordamida metallar, qotishmalar, minerallar, noorganik va organik birikmalar, polimerlar, amorf materiallar, suyuqliklar va gazlar, oqsil molekullari, nuklein kislotalar va boshqalar o'rganiladi (5 – rasm).

Rentgenstrukturaviy tahlil kristallarning tuzilishini aniqlashning asosiy usuli hisoblanadi. Kristallarni tadqiq etayotganda rentgenstrukturaviy tahlil ko'proq ma'lumot beradi. Buning sababi kristallarning qat'iy tuzilish davriylikiga egaligidadir. Ammo bu usul kamroq tartibli tuzilishli ob'ektlar: suyuqliklar, amorf jismlar, suyuq kristallar, polimerlar va boshqalarni ham o'rganish jarayonida qimmatli ma'lumotlarni taqdim etadi. Aniqlab bo'lingan atom tuzilishlari yordamida teskari vazifani ham bajarish mumkin: polikristall modda, masalan legirlangan po'lat, qotishma, ma'danlar, tuproq rentgenogrammasi bo'yicha mazkur moddaning tarkibini aniqlash, ya'ni fazalar tahlili o'tkazilishi mumkin.



**5 – rasm. Malvern Panalytical kompaniyasining Empyrean universal rentgen difraktometri.**

Rentgenstrukturaviy tahlil vitaminlar, antibiotiklar, koordinatsion birikmalar va boshqalar kabi kristall moddalarning tuzilishini ishonchli aniqlashga imkon beradi. Kristallni tuzilishini to'liq tadqiq etish ko'p hollarda sof kimyoviy vazifalarni, masalan, kimyoviy formula, bog' turi, ma'lum zichlikda molekulyar og'irlikni yoki ma'lum molekulyar og'irlikda zichlikni, molekular va molekulyar ionlar simmetriyasi va konfiguratsiyasini topish yoki aniqlik kiritishga imkon beradi.

Rentgenstrukturaviy tahlil polimerlarning kristall holatini o'rganishda muvaffaqiyatli ravishda qo'llaniladi. Mazkur usul amorf va suyuq jismlarni tadqiqida ham qimmatli ma'lumotlarni beradi. Bunday jismlarning rentgenogrammalari yaqqol bo'lmagan difraksion halqalarga ega bo'lib, ularning intensivligi tezda pasayadi. Ushbu halqalarning kengligi, shakli va intensivligiga qarab u yoki bu suyuq yoki amorf strukturaning yaqin tartibi xususiyatlari haqida xulosa chiqarsa bo'ladi.

Rentgenofluorestsent tahlil. Moddalarning tarkibini aniqlash maqsadida uni tadqiq etishning zamonaviy spektroskopik usullaridan biri hisoblanadi.

Rentgenofluorestsent tahlil materialga rentgen nurlarini ta'sir ettirib spektr olish va uni tahlil qilishga asoslangan.

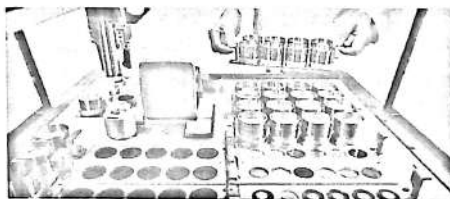
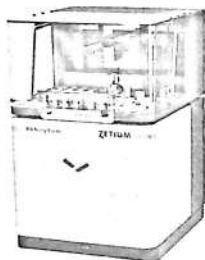
Nurlantirilganda atom qo'zg'algan holatga o'tib, elektronlarning yuqoriroq kvant qavatlariga o'tishi kuzatiladi.

Qo'zg'algan holatda atom o'ta qisqa muddatda – bir mikrosekund atrofida bo'ladi, so'ngra esa tinch (asosiy) holatiga qaytadi.

Bunda tashqi qobiqdagi elektronlar hosil bo'lgan vakant joylarni to'ldiradi, ortiqcha energiyani esa foton ko'rinishida nurlantiradi, yoki energiya tashqi qobiqdagi boshqa elektronlarga (oje-elektron) uzatiladi.

Bunda har bir atom qat'iy qiymatga ega fotoelektron nurlantiradi, masalan, temir rentgen nurlari bilan nurlantirilganda 6,4 keV energiyali fotonlarni chiqaradi.

Keyinchalik esa kvantlar energiyasi va soniga qarab moddaning tuzilishi to'g'risida xulosa chiqariladi.



### **6 – rasm. Malvern Panalytical kompaniyasining Smart Zetium rentgenofluoressent spektrometri**

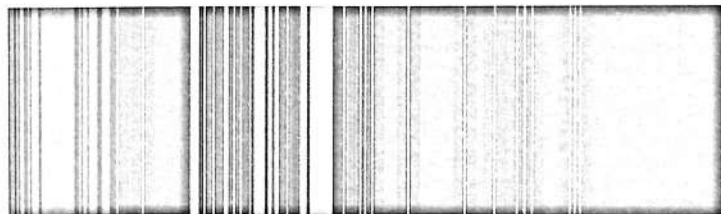
Rentgenofluoressent spektrometriyada nafaqat elementlarning xarakteristik spektrlari yordamida, balki fon nurlanishning intensivligi va Kompton tarqalishi polosalari shakliga qarab ham namunalarni har tomonlama solishtirish mumkin. Bu usul miqdoriy tahlil natijalari bo'yicha ikkita namunaning kimyoviy tarkibi bir xil bo'lib, ammo ular boshqa xususiyatlari bilan, masalan, donadorligi, kristallarning o'lchami, sirtning notekisligi, g'ovakligi, namligi, kristallizatsion suvning mavjudligi, silliqilanish darajasi, purkash qalinligi va hokazolar bilan farqlanganda alohida ahamiyat kasb etadi. Identifikatsiyalash spektrlarni chuqur tahlil qilish orqali amalga oshiriladi. Bunda namunaning kimyoviy tarkibini bilish talab etilmaydi. Solishtirilayotgan

spektrlardagi biror bir chetlanish tekshirilayotgan namunaning etalondan farqlanishini shubhasiz dalolat beradi.

Mazkur usul biri etalon bo'lgan 2 ta namunaning tarkibi va ba'zi fizik xossalarini solishtirishga ehtiyoj tug'ilganda qo'llaniladi. Bunday tahlil usuli ikkita namunadagi xohlagan farqni izlashda muhimdir. Qo'llanilish sohalari: tuproq, cho'kindilar, suv, aerezollarda og'ir metallarni aniqlash, xomashyo, ishlab chiqarish jarayoni va tayyor mahsulot sifatini nazorat qilish, qo'rg'oshinli bo'yoqlar tahlili, qimmatbaho metallar kontsentratsiyasini o'lchash, oziq-ovqat mahsulotlarida zaharli metallarni miqdorini aniqlash, tuproq va qishloq xo'jalik mahsulotlarida mikroelementlar tahlili, element tahlil, arxeologik topilmalarning yoshini aniqlash, tasviriy san'at asarlari, shulpturani o'rganish, ekspertizalar o'tkazish.

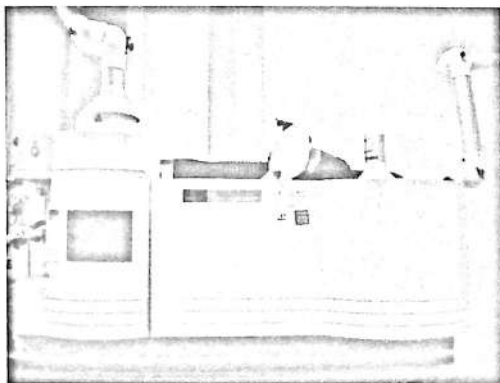
Odatda rentgenoflourestsent tahlilining barcha turlarida namunalarni tayyorlash qiyin emas. Juda ishonchli miqdoriy tahlil o'tkazish uchun namuna bir jinsli, tahlil uslubiyoti talabidan kam bo'lmagan miqdorda massaga ega bo'lishi kerak. Metallar silliqlanadi, kukunlar berilgan o'lchamgacha maydalanadi va tabletkalar holida presslanadi. Tog' jinslari suyuqlantirilib, shishasimon holatgacha keltiriladi, bu esa namunaning nojinsliligini oldini oladi. Suyuq va sochiluvchan moddalar shunchaki maxsus chashkalarga joylashtiriladi.

Spektral tahlil. Spektral tahlil – moddaning spektrlariga tayanib uning atom va molekulyar tarkibini sifat va miqdor jihatdan aniqlash usuli. Spektral tahlilning fizikaviy asosi atomlar va molekular spektroskopiyasi bo'lib, tahlil maqsadlari va spektrlarning turlari bo'yicha sinflanadi. Atom spektral tahlil namunaning element tarkibini atom (ion)larning chiqarish (emission) va yutish spektrlari orqali, molekulyar spektral tahlil moddaning molekulyar tarkibini molekulyar yutish, lyuminestsentsiya va kombinatsion nur tarqatish spektrlari orqali aniqlaydi.



**7 – rasm. Temirning emission (nur chiqarish) spektri**

Emission spektral tahlil -nurlardan mikroto'lqinlargacha bo'lgan oraliqdagi elektromagnit nurlarning turli manbalari orqali qo'zg'atilgan atomlar, ionlar va molekularning molekulyar chiqarish spektrlari yordamida amalga oshiriladi. Absorbtsion spektral tahlil o'rganilayotgan ob'ektlar (turli agregat holatda bo'lgan modda atomlari, molekulari, ionlari) tomonidan elektromagnit nurlarni yutish spektrlari bo'yicha bajaraladi.



**8 – rasm. Perkin Elmer kompaniyasining ICP-AES induktiv bog'langan atom-emission spektrometr**

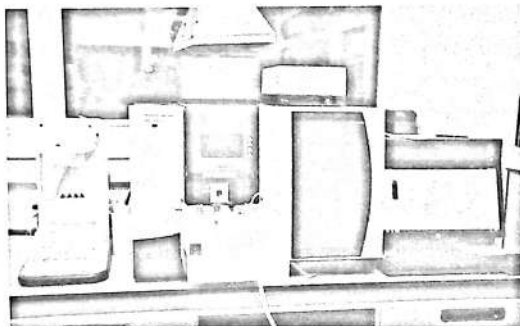
Atom spektral tahlil quyidagi jarayonlarni o'z ichiga oladi:

- 1) tahlil etilayotgan materialning o'rtacha tarkibini aks ettiradigan dastlabki namunani tanlab olish;

- 2) namunani qattiq va suyuq moddalar bug'latiladigan nurlantirish manbasiga joylashtirish;
- 3) ularning nurlanishini spektrga aylantirish va uni spektral asbob yordamida qayd etish (yoki vizual kuzatish);
- 4) olingan spektrlarni rasshifrovkalash. Bu bosqichda sifat atom spektral tahlili yakunlanadi. Moddaning minimal kontsentratsiyasida ham saqlanib qoladigan sezgir ("oxirgi") chiziqlardan foydalanish samaraliroq sanaladi. Spektrogrammalar o'lchov mikroskoplarda, komparatorlarda, spektroyektorlarda ham kompyuterlarda ko'riladi. Sifat tahlili uchun aniqlanayotgan elementlarga tegishli chiziqlarning mavjud yoki yo'qligini aniqlash kifoya qiladi. Chiziqlarning yorqinligini vizual tekshirish orqali namunada u yoki bu elementning mavjudligi borasida yuzaki bahoni berish mumkin.

Miqdoriy atom spektral tahlil namuna spektridagi ikkita spektr chiziqlarning intensivligini solishtirish orqali bajaraladi, bunda bitta spektr aniqlanayotgan elementga tegishli bo'lsa, ikkinchisi esa (solishtirish chizig'i) namunadagi kontsentratsiyasi aniq bo'lgan asosiy elementga yoki maxsus kiritiladigan aniq kontsentratsiyali element ("ichki standart")ga tegishli bo'ladi.

Atom-adsorbtsion spektral va atom-flourestsent spektral tahlil. Ushbu usullarda namuna atomizatorida (alangali, grafit trubkasi, yuqori chastotali yoki o'ta yuqori chastotali razryad bilan barqarorlashgan) bug'ga aylantiriladi. Atom-adsorbtsion spektral tahlilda diskret nurlanish manbasidan chiqayotgan yorug'liq ushbu bug'dan o'tayotganda kuchsizlanadi va aniqlanayotgan element chiziqlari intensivligining kuchsizlanish darajasiga qarab uning namunadagi kontsentratsiyasi to'g'risida xulosa chiqariladi. Atom-adsorbtsion spektral tahlil maxsus spektrometrlarda bajariladi. Atom-adsorbtsion spektral tahlil uslubiyoti boshqa usullarga qaraganda anchagina sodda bo'lib, unga namunalarda elementlarning nafaqat kam, balki yuqori kontsentratsiyalarini ham aniqlashda yuqori aniqlik xosdir. Atom-adsorbtsion spektral tahlil ko'p mehnat va uzoq vaqt talab qiluvchi tahlil usullarining o'rnini muvaffaqiyat bilan bosishi, aniqlikda esa ulardan qolishmaydi.



**9 – rasm. Agilent Technologies kompaniyasi atom-adsorbtsion spektrometri**

Atom-flourestsent spektral tahlilda namunaning atom bug'lari rezonansli nurlantirish manbasidan chiquvchi yorug'lik bilan nurlantiriladi va aniqlanayotgan elementning flourestsentsiyasi qayd etiladi. Ayrim elementlar (Zn, Cd, Hg va boshqalar) uchun ushbu usul bilan nisbiy aniqlash chegarasi juda kichik ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  %).

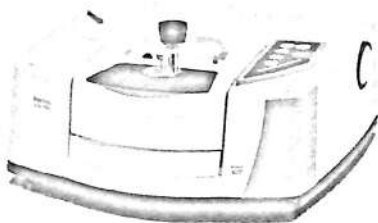
Atom spektral tahlil izotop tarkibini o'lchashga imkon yaratadi. Ba'zi elementlar (masalan, N, Ne, U) yaxshi aniqlikdagi strukturali spektral chiziqlarga ega. Ushbu elementlarning izotop tarkibini ingichka spektral chiziqlarni beruvchi odatdagi spektral asboblari (ichi bo'sh katod, elektrodsiz yuqori chastotali va o'ta yuqori chastotali lampalar)da aniqlash mumkin. Ko'p sonli elementlarning izotopli spektral tahlilini amalga oshirish uchun yuqori aniqlikdagi o'lchov asboblari talab etiladi. Izotopli spektral tahlil shuningdek molekullarning elektron-tebranish spektrlari bo'yicha ham sohalari (polosalar)ning izotop siljishini o'lchash orqali o'tkazilishi mumkin.

Atom spektral tahlil atom texnikasi, toza yarim o'tkazgichlar, o'ta o'tkazgichlar ishlab chiqarishida va boshqa sohalarida sezilarli ahamiyat kasb etadi. Atom spektral tahlil yordamida metallurgiyadagi 3/4 dan ortiq tahlillar bajariladi. Kvantometrlar yordamida marten va konverter ishlab chiqarishlarida suyuqlantirishning borishi tezkor (2-3 minut davomida) nazorat qilinadi. Geologiya va geologik razvedkada konlarni baholashda har yili 8 mln. atrofida tahlillar o'tkaziladi. Atom spektral

tahlil atrof-muhit muhofazasi va tuproq tahlili, kriminalistika va tibbiyot, dengiz tubi geologiyasi va atmosferaning yuqori qatlamlari tarkibini tadqiq etish, izotoplarni ajratish va geologik va arxeologik ob'ektlar yoshi va tarkibini aniqlashda qo'llaniladi.

Infraqizil spektroskopiya. Infraqizil spektroskopiya usuli infraqizil (0,76-1000 mkm) sohada nurlarni chiqarish, yutish va akslantirish spektrlarini olish, tadqiq etish va qo'llashni o'z ichiga oladi. Infraqizil spektroskopiya umumiy holda molekulyar spektrlarni o'rganish bilan shug'ullanadi, chunki molekularning tebranma va aylanma spektrlarining ko'pchiligi infraqizil sohada joylashgan. Modda orqali infraqizil nurlar o'tayotganda yutilish IQ-spektrlarini tadqiq qilish eng ko'p ommalashgan. Bunda molekularning umumiy aylanma chastotalariga, kristall birikmalarda esa kristall panjara tebranish chastotalariga mos keladigan chastotalarda energiya selektiv yutiladi.

IQ-yutilish spektrlari o'ziga xos betakror fizikaviy hodisa hisoblanadi. Optik izomerlarni hisobga olmaganda, strukturasi bilan farqlanadigan IQ-spektrlari bir xil bo'lgan ikkita birikma mavjud emas. Ba'zi hollarda molekulyar massasi yaqinroq bo'lgan polimerlarda amaliy jihatdan farq sezilmasa-da, ammo ular mavjuddir. Ko'pchilik hollarda IQ-spektrlar molekularning "barmoq izi" hisoblanib, uni boshqa molekularning spektrlaridan osonlik bilan farqlash mumkin. Bundan tashqari, alohida atomlar guruhiga xos yutilish, uning intensivligi konsentratsiyaga to'g'ri proporsionaldir, ya'ni intensivlikni o'lchash oddiy hisoblardan so'ng namunadagi komponentning miqdorini aniqlashga imkon beradi.



10- rasm. Thermo Scientific kompaniyasi infraqizil spektrometri

IQ-spektroskopiya yarim o'tkazgich materiallar, polimerlar, biologik ob'ektlar va bevosita tirik hujayralarning tuzilishini o'rganishda keng qo'llaniladi. Sut ishlab chiqarish sanoatida IQ-spektroskopiya yog', oqsil, laktoza, quruq moddalar, muzlash harorati va boshqalarni aniqlashda ishlatiladi.

Suyuq moddalarning IQ-spektri odatda NaCl yoki KBr tuzlaridan yasalgan qopqoqlar orasidagi yupqa qatlam ko'rinishida olinadi. Eritmalar kyuvetalarda tahlil qilinadi.

Ko'rinuvchan va yaqin ultrabinafsha soha absorbtion tahlili. Absorbtion tahlil usuli yoki eritmalarining ko'rinuvchan nurni va unga yaqin ultrabinafsha oraliqidagi elektromagnit to'lqinlarni yutish xususiyati spektrofotometrlar va fotokolorimetrlar (ko'rinuvchan yorug'lik)ning ishlash printsipiga asoslangan.

Har bir modda faqatgina uning molekulasida qandaydir o'zgarishlarga sabab bo'ladigan nurlarni yutishi mumkin. Boshqacha qilib aytganda, modda faqatgina ma'lum to'lqin uzunlikdagi nurlarni yutishi mumkin, boshqa to'lqin uzunlikdagi yorug'lik esa eritma orqali o'tib ketadi. Shu sababli yorug'likning ko'rinadigan sohasida inson ko'zi ilg'ay oladigan eritma rangi ushbu eritmada yutilmagan nurlarning to'lqin uzunligi bilan o'lchanadi, ya'ni tadqiqotchi tomonidan kuzatilayotgan rang yutilgan nurlar rangiga nisbatan qo'shimcha hisoblanadi.

Absorbtion tahlil usuli negizida Buger – Lambert – Berning umumlashgan qonuni yotadi, uni ko'pincha oddiy qilib Ber qonuni ham deyiladi. U ikkita qonunga tayanadi:

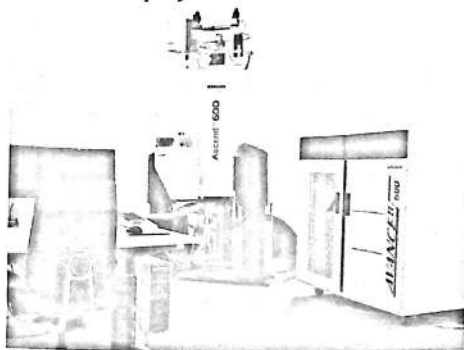
1) muhit tomonidan yutilgan yorug'lik oqimi energiyasining nisbiy miqdori nurning intensivligiga bog'liq bo'ladi. Bir xil qalinlikdagi har bir qatlam ushbu qatlamlar orqali o'tayotgan monoxromatik yorug'lik oqiminig teng ulushini yutadi;

2) monoxromatik yorug'lik oqimi energiyasi yutuvchi modda molekularlar soniga to'g'ri proporsionaldir.

**Yadro magnit – spektroskopiya (YaMR).** YaMR kimyoviy ob'ektlarni tadqiq etish usuli bo'lib, u yadro magnit rezonans hodisasidan foydalanadi. Kimyo va amaliyotda eng ko'p qo'llaniladigani proton

magnit rezonans (PMR) 1N YaMR-spektroskopiya va uglerod-13 yadrolari asosidagi YaMR spektroskopiya ( $^{13}\text{C}$  YaMR-spektroskopiya)dir.

Agarda biror bir element toq tartib nomeriga yoki element (hattoki juft) izotopi toq massa soniga ega bo'lsa, unda bunday elementning yadro noldan farq qiluvchi spinga ega bo'ladi. Yadrolar qo'zg'algan holatdan asosiy holatga ko'chayotganda ortiqcha energiyasini atrof-muhitga – “panjara” uzatadi. “Panjara” deganda bu holatda tadqiq etilayotgan atomdan farq qiluvchi boshqa turdagi atom va elektronlar tushuniladi. Energiyaning bunday uzatilish mexanizmi spin-panjarali relaksatsiya deb ataladi. IQ-spektroskopiya o'xshab YaMR-spektroskopiya ham kimyoviy moddalarning molekulyar tuzilishi to'g'risida ma'lumot beradi. Ammo bu usul IQ-spektroskopiya nisbatan to'liqroq ma'lumot bilan ta'minlaydi va namunadagi dinamik jarayonlarni – kimyoviy reaksiyalar tezlik konstantalari, ichki molekulyar aylanma harakat energetik to'siqlari qiymatlarini aniqlashda qo'l keladi. Shuningdek YaMR-spektrlari kimyoviy reaksiyalarning oraliq zarrachalarini qayd etib borishga imkon yaratadi. YaMR-spektroskopiyaning bunday xususiyati nazariy organik kimyo, biologik ob'ektlar tahlili kabi holatlarda qulay vosita hisoblanadi.



11 – rasm. Bruker kompaniyasi YaMR-spektrometri

YaMR-spektroskopiya usulida qo'llaniladigan ideal erituvchi protonlarga ega bo'lmaydi. Bundan tashqari, imkoni boricha, erituvchi inert, past haroratda qaynaydigan va arzon bo'lishi maqsadga muvofiqdir. Zamonaviy qurilmalar uchun deuteriylangan erituvchilar qo'llaniladi.

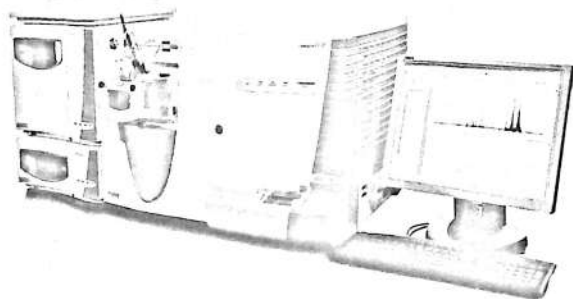
Mass-spektrometriya moddani sifat va miqdoriy jihatdan identifikatsiyalashning eng qudratli usullaridan biri hisoblanadi. Aytish mumkinki, mass-spektrometriya – bu namunada joylashgan molekullarni “o'lchash”dir. Bu usul atomlar va molekullarni ionlashtirib, so'ngra hosil bo'lgan ionlarni elektr yoki maydon maydonida ularning massa soni  $m/z$  – ion massasining uning zaryadiga nisbatiga muvofiq ravishda ajratishga asoslangan. Tekshirish natijasida zaryadlangan zarrachalarning massa soni bo'yicha taqsimoti grafiki yasaladi. Bu grafik spektral chiziqlarga o'xshagani uchun spektroskopik usullar sirasiga kiritiladi, ammo mohiyati jihatidan spektroskopiya usullaridan farq qiladi.

Mass-spektrometrlarda yuqori vakuumda elektr va magnit maydonida zaryadlangan zarrachalarni massasiga ko'ra ajratish jarayoni quyida tartibda amalga oshadi:

- atomlarni ionlashtirish;
- zaryadlangan zarrachalar oqimini hosil qilish;
- ionlarni massasiga qarab separatsiyalash (ajratish);
- ajratilgan ionlar energiyasini elektr signallarga aylantirish va ularni kompyuterda qayta ishlash.

Tekshirilayotgan modda atomalari, molekullari va ularning klasterlarini ionlashtirish usullari xilma-xil bo'lib, turli modifikatsiyalarga egadir. Ularni sinflashtirish biroz mushkul masaladir, chunki ularning ayrimlari bir-biri bilan kesishadi. Ionlashtirish usullari:

- elektron zarba
- kimyoviy
- elektropurkash
- lazerli nurlantirish
- ionlar oqimi bilan bombardimon qilish.



**12 – rasm. Thermo Fisher kompaniyasi mass-spektrometri**

Mass-spektrometriya inson faoliyatining deyarli barcha jabhalarida foydalaniladi. Jumladan,

farmatsevtikada: yangi dori vositalarini yaratish, ularni ishlab chiqarish jarayonini nazorat qilish, biokimyo, gen injeneriyasi, zaharli vositalar tahlili va narkotik va psixotrop moddalarni tarqatilishini nazorat qilishda;

tibbiyotda: infeksiyalarni tashxislash, sportchilar qonida doping moddasining borligini aniqlashda;

mamlakat xavfsizligida: portlovchi moddalarni aniqlash orqali terroristlarni izlash, narkotrafikka qarshi kurash, chegarada tovarlarni tekshirish orqali mamlakat iqtisodiy xavfsizligini ta'minlashda;

neft-gaz sanoatida: neft maydonlarini izlash, qazib chiqarish jarayonlarini optimallashtirish, ekologik falokatlarda aybdorlarni aniqlashda;

yadro energetikasida: materiallarni boyitish darajasini aniqlash, shuningdek ularning tozalik darajasini aniqlashda qo'llaniladi.

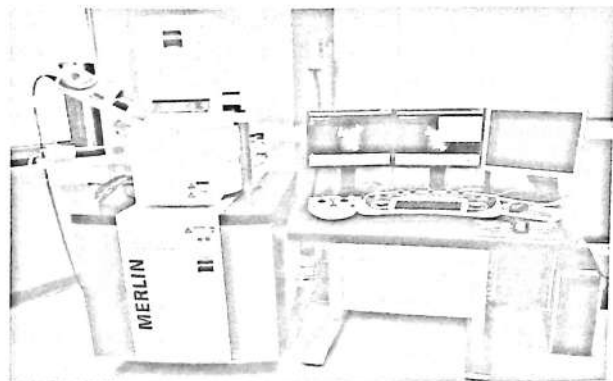
**Xromato-mass-spektrometriya (XMS).** XMS organik va noorganik birikmalarni tahlil qilishda qo'llaniladi. Organik namunalar ko'pchilik holatlarda individual moddalarning murakkab

aralashmalaridan iborat bo'ladi. Masalan, qovurilgan tovuq go'shti hidi 400 ta komponentdan (organik moddalardan) iboratligi ko'rsatib berilgan. Bu o'rinda fanning vazifasi bu komponentlarni aniqlash (identifikatsiyalash) va aralashmadagi har bir moddaning ulushini bilishdan iboratdir. Buning uchun eng maqbul yo'l mass-spektrometriyani xromatografiya bilan uyg'unlashtirish hisoblanadi. Gaz xromatografiyasi mass-spektrometrlning elektronlar zarbasi vositasida ionlashtirish yoki kimyoviy ionlashtirish manbasi bilan uyg'unlashtirish uchun har tomonlama mos keladi, chunki xromatograf kolonkasida moddalar gaz fazasiga o'tgan bo'ladi. Mass-spektrometri detektorida gaz xromatografiyasi bilan kombinatsiyalashgan o'lchov asboblari xromato-mass-spektrometrlar deb ataladi.

Ko'pchilik moddalarni gaz xromatografiyasi yordamida komponentlarga ajratishning iloji yo'q, ammo suyuqlik xromatografiyasi yordamida amalga oshirsa bo'ladi. Suyuqlik xromatografiyasini mass-spektrometriya bilan uyg'unlashtirish suyuqlik xromatografiyasi – mass-spektrometriya deyiladi.

Mikroskopiya. Elektron mikroskop (EM) – optik mikroskopiyadan farqli o'laroq, yorug'lik oqimi o'rniga 200 – 400 keV va undan yuqoriroq energiyali elektronlar oqimidan foydalanib, ob'ektning 106 martagacha maksimal darajada kattalashtirilgan tasvirlarini olish imkon beruvchi o'lchov asbobidir. Potensial farqi 1000 V bo'lgan elektr maydonida tezlashtirilgan elektronlarning de Broyl to'lqinlari uzunligi 0,4 Å tashkil etgani bois, elektron mikroskopning kattalashtirish qobiliyati an'anaviy optik mikroskopga nisbatan 10000 ko'proq ortiqni tashkil etadi.

Odatda ikki xil printsiptda ishlaydigan: skanirlovchi (rastrovaya) (SEM, REM) va transmission (yorituvchi) (TEM, PEM) elektron mikroskoplardan foydalaniladi. REM elektron-zich ob'ektning sirtini ketma-ket skanirlaydi va qaytar tarqatib yuborilgan elektronlarni, ikkilamchi elektronlarni generatsiyalash kabi jarayonlarni har bir nuqtada qayd etadi. PEM yupqa namuna orqali o'tayotgan elektrlarni tarqatib yuborish natijasida tasvirlarni hosil qiladi, bu esa yoruqlikni yutuvchi va tarqatib yuboruvchi optik mikroskopga o'xshaydi.



**13 – rasm. Carl Zeiss kompaniyasi avtoemission skanirlovchi elektron mikroskopi**

Skanirlovchi elektron mikroskoplar odatda yuqori vakuum sharoitida ishlaydi hamda tok o'tkazuvchi namuna tasvirini hosil qiladi. Shu sababli tok o'tkazmaydigan materiallar sirtida tok o'tkazuvchi qatlamlar (oltin/palladiy, ugred qotishmalari, osmiy va h.k.) hosil qilinadi. Shu bilan birgalikda, bugungi kundagi zamonaviy past kuchlanishli mikroskoplar tok o'tkazmaydigan namunalarni ham qatlam hosil qilmasdan tekshirish imkoniyatini yaratadi.

Elektron mikroskoplar rentgen detektorlari bilan jihozlangan bo'lib, ular mikrotahlilarni bajarish, ya'ni namuna tarkibidagi elementlarni sifat va miqdoriy tahlilini amalga oshirish imkonini beradi.

Skanirovchi mikroskoplarning yana bir – turi skanirlovchi zondli mikroskoplar hisoblanib, ularda namuna sirtini skanirlash jarayoni zond yordamida amalga oshiriladi. Zamonaviy skanirlovchi zondli mikroskoplarga atom kuchlanishli mikroskopni misol sifatida keltirish mumkin. Atom kuchlanishli mikroskop yuqori darajada kattalashtirish qobiliyatiga ega bo'lib, namuna sirti relefini  $10^{-9}$  m dan atomlar o'lchamlari darajasigacha aniqlashtirish imkoniyatiga ega.

**Termik tahlil.** Fizik-kimyoviy jarayonlar va kimyoviy reaksiyalarni tadqiq qilishning issiqlik effektlarini qayd etishga asoslangan usuli haroratni dasturlash sharoitida kuzatiladigan

moddadagi o'zgarishlarni qayd qilishga asoslangan. Chunki entalpiyaning o'zgarishi ko'pchilik fizik-kimyoviy jarayonlar va kimyoviy reaksiyalarda kuzatiladi, nazariy usul esa ko'p sondagi sistemalarda qo'llanilishi mumkin.

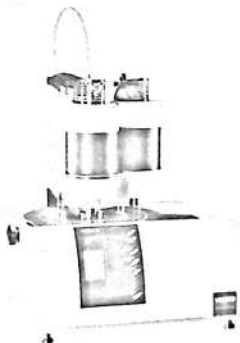
Termik tahlilda tekshirilayotgan modda namunasining qizdirish (yoki sovitish) egrilarini, ya'ni vaqt birligi davomida haroratning o'zgarishini qayd etadi. Moddada (yoki moddalar aralashmasida) biror bir fazaviy o'tish bo'lganda egrilarda yuzalar yoki sinishlar paydo bo'lishi mumkin.

**Termogravimetriya yoki termogravimetrik tahlil (TG)** -- termik tahlil usuli hisoblanib, unda vaqt davomida namuna massasining o'zgarishini qayd etiladi. Tahlil natijasida TG-egrilar — namuna massasining temperaturaga yoki vaqtga bog'liq ravishda o'zgarishi olinadi. TG-tahlil natijasini interpretatsiya qilish uchun TG-egrilarini qayta ishlash talab etiladi. Jumladan, DTG-egrisi sifatida tasvirlanadigan TG-signal hosilasi (massaning o'zgarish tezligi) massaning o'zgarishi keskin kechadigan vaqt yoki temperatura qiymatlarini aniqlashga imkon beradi.

TG-tahlil ilmiy-tadqiqot amaliyotida polimerlar degradatsiyasi temperaturasini, materiallar namligini, organik va noorganik komponentlar ulushini, portlovchi moddalar va eritilgan moddalarning quruq qoldiqlarini aniqlashda va boshqa sohalarda keng miqyosda qo'llaniladi. Shuningdek, bu usulni yuqori temperaturalarda korroziya tezligini aniqlashda ham qo'llasa bo'ladi.

**Differentsial-termik tahlil (DTT)** sezgirroq usul hisoblanadi, unda tekshirilayotgan namuna va mazkur temperaturalar oralig'ida o'zgarishlarga uchramaydigan solishtirish namunasi (ko'pincha  $Al_2O_3$ ) o'rtasida vaqt bo'yicha temperaturalar farqi ( $dT$ ) ning o'zgarishi qayd etiladi. DTT egri chizig'idagi minimumlar endotermik jarayonlarga, maksimumlar esa ekzotermik jarayonlarga mos keladi. DTT qayd etiladigan effektlar suyuqlanish, kristal panjaraning o'zgarishi, bug'lanish, qaynash, haydaliq, shuningdek kimyoviy jarayonlar (dissotsiatsiya, parchalanish, degidratlanish, oksidlanish-qaytarilish va boshqalar) bilan bog'liq. Ko'pchilik o'zgarishlar endotermik effektlar

bilan kechadi; faqatgina ayrim oksidlanish-qaytarilish jarayonlari va strukturaviy o'zgarishlarga ekzotermikdir.



**14 - rasm. NETZSCH-Gerätebau GmbH kompaniyasining DSC 404 F3 Pegasus yuqori temperaturali differentsial skanirlovchi kalorimetri**

**Derivatografiya** dasturlashtirilgan temperatura o'zgarishi sharoitida moddalarda kechadigan kimyoviy va fizik-kimyoviy jarayonlarni kompleks tadqiq etish usuli bo'lib, DTA va bitta yoki bir nechta fizik va fizik-kimyoviy usullar, masalan, termogravimetriya, termomexanik tahlil (dilatometriya), mass-spektrometriya va emanatsion termik tahlil usullari bilan birgalikdagi uyg'unligiga asoslangandir. Barcha holatlarda moddada issiqlik effektlari bilan bir vaqtda kechadigan o'zgarishlar bilan birgalikda (suyuq yoki qattiq) namuna massasining o'zgarishini qayd etadi. Bu faqatgina DTA yoki boshqa termik tahlil usullari yordamida amalga oshirib bo'lmaydigan moddada kechayotgan jarayonlar xarakterini tezda ravshan aniqlashga imkon yaratadi. Jumladan, fazaviy o'tish ko'rsatkichi namuna massasi o'zgarmas tarzda kechadigan issiqlik effekti hisoblanadi. Bir vaqtning o'zida termik va termogravimetrik o'zgarishlarni qayd etadigan o'lchov asbobi derivatograf deyiladi. Derivatograf DTA va termogravimetriyaning uyg'unlashuviga asoslangan bo'lib, tekshirilayotgan modda solingan tutqich termoparaga joylashtiriladi.

Bunda bir vatqning o'zida 4 ta: tekshirilayotgan namuna va etalon o'rtasidagi temperaturalar farqining vaqt (t) ga (DTA egrisi), massa o'zgarishining (dm) temperaturaga (termogravimetrik egri chiziq), massaning o'zgarish tezligining, ya'ni dm/dt hosilasining temperaturaga (differentsial termogravimetrik egri chiziq) va temperaturaning vaqtga bog'liqliklarigi qayd etiladi. Shu bilan birgalikda, moddadagi o'zgarishlar ketma-ketligi va oraliq mahsulotlar miqdori va tarkibini aniqlash imkoni paydo bo'ladi.

**Refraktometriya usuli** ko'rinuvchan sohadagi nur ta'sirida juda katta aniqlik bilan molekularning sindirish ko'rsatkichini aniqlash orqali ularning strukturasi haqida hulosaga olib keladi. Ma'lumotnomalarda deyarli barcha suyuqliklar sindirish ko'rsatkichlarining qiymatlari keltirilganligi sababli, noma'lum suyuqlikni aniqlashda sindirish ko'rsatkichi modda haqida qimmatli ma'lumot beradi. Sindirish ko'rsatkichi orqali molekularning refraksiya qiymatini va natijada ularning tuzilishini aniqlash mumkin. Molekularning tuzilishi ularning qutbliligi, dipol momenti, dielektrik konstantasi kabi kattaliklar bilan ham chambarchas bog'langan. Bundan tashqari, refraktometriya usulida kalibrovka qilingan grafikdan foydalanib, eritmalarning konsentratsiyasini ham aniqlash mumkin.

**Molekularning qutbliligi.** Molekulaning bir qismida musbat, ikkinchi qismida manfiy zaryad ustun bo'lsa, bunday molekular dipol (ikki qutbli) bo'ladi. Miqdoriy jihatdan baravar va bir-biridan ma'lum  $l$  masofada turgan  $e^+$  va  $e^-$  qarama-qarshi elektr zaryadlaridan iborat sistema dipol sistema deyiladi. Demak, dipolda musbat va manfiy elektr zaryadlarining og'irlik markazi bir-birini qoplamaydi, balki bir-biridan ma'lum uzoqlikda turadi. Bu zaryadlar miqdorining ular orasidagi masofaga ko'paytmasi dipol momenti deyiladi:  $\mu = el$ .

Dipol momenti noldan katta bo'lgan molekular qutbli yoki dipol molekularidir. Dipol momentining birligi sifatida 10-18 el.st.birlik qabul qilingan, bu birlik debay D deyiladi. Masalan, suvning dipol momenti  $1,84 \cdot 10^{-18}$  el.st.birlik 1,84 D ga tengdir. Dipol momenti vektor kattalik bo'lib, shartli ravishda, musbatdan manfiy zaryad tomon

yo'nalgan deb qabul qilingan. Shu sababdan qutbli bog' tutgan har qanday molekula ham qutblangan molekula bo'lavermaydi.

Ikki atomli molekullarda molekulaning qutbliligi undagi birgina bog'lanishning qutbliligi bilan o'lchanadi. Bir xil atomlardan iborat molekullarda ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,...) bir tekis taqsimlangan, ya'ni  $\mu = 0$  bo'ladi. Turli atomlardan tuzilgan molekullarda  $\mu > 0$  bo'ladi: atomlarning elektromanfiyligi bir-biridan qanchalik katta farq qilsa,  $\mu$  ning qiymati ham shuncha katta bo'ladi. Demak, ikki atomli molekullarda bog'lanish qutbli bo'lsa molekula ham qutblangan bo'ladi.

Ko'p atomli molekullarda bir qancha qutbli bog'lanish bo'lishi mumkin. Bu holda ularning dipol momentlari bir-biriga nisbatan joylanishiga qarab qo'shilishi yoki o'zaro yeyishib ketishi mumkin. Masalan,  $SO_2$  va  $SS_2$  birikmalarida bog'lanishlar qutbli, lekin ular bir chiziqda bir-biriga nisbatan simmetrik joylashgan. Shu sababdan, bu molekullarning umumiy dipol momenti nolga teng bo'ladi.

Agar molekula asimmetrik tuzilgan bo'lsa, bog'larning momenti bir-biri bilan to'la yeyishib ketmaydi. Masalan, suv molekulasida vodorod bilan kislorod orasidagi bog'lanishlar qutbli bo'lib, ular bir-biriga nisbatan taxminan  $105^\circ C$  burchak xosil qiladi. Shuning uchun molekulaning umumiy dipol momenti undagi ayrim dipollarning parallelogramm qoidasi asosida qo'shilgan yig'indisiga teng bo'ladi.

Qutbli molekullarning dipoli tug'ma dipol deyiladi. Masalan, suvda tug'ma dipol bor, vodorod molekulasida esa tug'ma dipol yo'q.

**Qutblanish.** Moddalarning tuzilishi ularning elektr va magnit xossalari bog'liq bo'ladi. Moddalarning elektromagnit xossalari tekshirish ularning tuzilishini o'rganishga va tuzilishning xossalarga qanday ta'sir etishini bilishga yordam beradi.

Atom yoki molekula statik elektr maydoniga kiritilsa, uning musbat va manfiy zaryadlari maydonning qarama-qarshi zaryadlangan qutblari tomon siljiydi. Musbat va manfiy zaryadlar bir-biridan uzoqlashadi va ularning markazi bir-biridan ma'lum masofada joylashadi, natijada dipol xosil bo'ladi. Maydonga qutbsiz modda kiritilsa u qutblanadi, qutbli modda kiritilganda esa, uning dipolliigi ortadi. Moddalarning statik maydon ta'sirida bunday o'zgarishi

qutblanish deyiladi. Maydon ta'sirida vujudga kelgan dipol induksiyalangan dipol deyiladi. Qutblanish maydon kuchlanganligiga proportsional o'zgaradi:

$$R = a Y_e \quad (1)$$

bu yerda  $Y_e$  – maydon kuchlanganligi,  $R$  - induksiyalangan dipol momenti,  $a$  – qutblanuvchanlik (molekula yoki atom elektr zaryadlarining maydon ta'sirida siljishi, uning o'lchov birligi  $\text{sm}^3$  bo'lib, hajmi bildiradi). Demak, qutblanish elektr maydoni ta'sirida elektron bulutining siljishini, ya'ni elektron buluti egallagan yangi hajmini ko'rsatadi. Shuning uchun qutblanishning qiymati molekulaning hajmi –  $10\text{-}24 \text{ sm}^3$  atrofida bo'ladi.

Klauzius-Mosotti dielektriklarning qutblanishi uchun quyidagi tenglamani taklif qilgan:

$$P = (D-1/D+2) \cdot M / = 4/3 (\pi N A a) \quad (2)$$

bu yerda  $R$  – molekulaning qutblanishi;  $D$  – dielektrik konstantasi;  $M$  – molekulyar massa;  $-$  moddaning zichligi  $NA$  – Avogadro soni;  $\pi = 3,14$ ;  $a$  – qutblanuvchanlik;  $4/3(NAa)$  – shar shaklidagi molekulaning  $NA$  marta ko'paytirilgan g-mol hajmi.

Qutblanish 3 xil bo'ladi: elektron qutblanish  $R_e$ , atom yoki yadro qutblanish  $R_a$  va oriyentatsion qutblanish  $R_o$ . Umumiy qutblanish ularning yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$P = P_e + P_a + P_o \quad (3)$$

**Elektron qutblanish** – elektronlar maydonning musbat qutbi tomon siljishini tavsiflaydi. Qutblanish natijasida yadro va elektron bir-biriga nisbatan siljiydi, atomda musbat va manfiy zaryadlarning markazi bir-biriga to'g'ri kelmaydi. Kimyoviy bog' hosil qilgan elektronlar qutblanganda bog' ham qutblanadi.  $\pi$ -bog'  $\sigma$ -bog'ga nisbatan kuchliroq qutblanadi. Bog' qutblanishi natijasida bu elektronlar orqali bog'langan atomlar elektr bilan qisman zaryadlanadi.

Molekulalardagi elektronlar turlicha siljishi mumkin, elektronlar qanchalik bo'sh bog'langan bo'lsa, u shunchalik ko'p qutblanadi. Elektronlar yadrodan uzoqlashgan sari kuchli qutblanadi. Demak, tashqi qavatdagi elektronlar oson qutblanadi. Bosh kvant sonning bir xil qiymatida p-elektronlar s-elektronlarga nisbatan oson qutblanadi.

Atom qutblanish atom yadrosini elektr maydonning manfiy qutbi tomon siljishini tavsiflaydi. Atom qutblanish faqat molekula va murakkab ionlardagina sodir bo'ladi. Molekulaning qarama-qarshi zaryadlangan atomlari bir-biriga nisbatan siljib, ular orasidagi masofa ortadi va molekulaning qutbliligi ortadi, qutbsiz (tug'ma dipoli bo'lmagan) molekula qutbli molekulaga aylanishi ham mumkin.

Elektron va atom qutblanishlarning yig'indisi deformatsion yoki induksion qutblanish deyiladi:  $P_d = P_e + P_a$ . Yadro elektrondan og'ir bo'lgani uchun atom qutblanish elektron qutblanishga nisbatan juda kam bo'ladi.

Oriyentatsion qutblanish faqat qutbli molekulalarda sodir bo'ladi. Tartibsiz joylashgan qutbli molekulalar maydonga kirgach, o'z o'qi atrofida harakatini davom ettirib, musbat qutblari bilan maydrning manfiy qutbi tomon, manfiy qutblari esa maydonning musbat qutbi tomon buriladi.

Qutbli molekulaning qutblanishi tug'ma dipoli bo'lmagan molekulaning qutblanishidan farq qiladi. Tug'ma dipoli bor molekulalarda elektron va atom qutblanishlardan tashqari maydon ta'sirida oriyentatsion qutblanish ham kuzatiladi. Oriyentatsion qutblanish natijasida molekulaning dipollari maydon kuchlanishiga parallel joylashadi va molekula minimum potentsial energiyaga ega bo'ladi.

(2) tenglamaga binoan qutblanish temperaturaga bog'liq emas, lekin tug'ma dipoli bo'lgan molekulalarda qutblanish temperaturaga bog'liq. Temperatura ko'tarilishi bilan qutblanish kamayadi: temperatura ortishi bilan molekulalarning harakati kuchayib, ularning oriyentatsiyalanishi qiyinlashadi. Natijada oriyentatsion qutblanish kamayadi:

$$P_0 = 4/9 (\pi N_0/kT) \mu^2 \quad (4)$$

bu yerda  $\mu$  - tug'ma dipol;  $k$  - Boltsman konstantasi.

Oriyentatsion qutblanishning taxminiy qiymatini (4) tenglamadan hisoblash mumkin, uning qiymati  $10^{-23} \text{ sm}^3$  atrofida bo'lib, induksion qutblanishdan bir tartibga kattadir.

Umumiy qutblanish deformatsion va oriyentatsion qutblanishlarining yig'indisiga teng  $P = P_d + P_o$  bo'lganligidan qutbli molekular uchun Klauzius-Mosotti tenglamasi quyidagi ko'rinishni oladi:

$$P = (D-1/D+2) \cdot M / = 4/3 (\pi N A a) (a + \mu^2/3kT) \quad (5)$$

Bu tenglamadan foydalanib molekularning dipol momentini aniqlash mumkin. Quyidagi belgilashlarni

$y = (D-1/D+2) \cdot M /$  ;  $A = 4\pi N A a / 3$  ;  $B = 4\pi N A \mu^2 / k$  ;  $x = 1/T$  kiritib to'g'ri chiziq tenglamasini  $y = A + Bx$  keltirib chiqarsak,  $u=f(1/T)$  grafikning burchak tangensidan  $V$  ning, undan dipol momentining va ordinata o'qi bilan kesishgan nuqtadan  $A$  ning, undan qutblanuvchanlikning qiymatlarini aniqlashimiz mumkin.

Refraksiya. Yuqorida moddalar statik maydon ta'sirida joylashganda, ularda sodir bo'ladigan o'zgarishlarni ko'rib chiqdik. Modda elektromagnit tebranish ta'sirida bo'lgan holda o'zgaruvchan elektr maydoni vujudga keladi. O'zgaruvchan elektr maydoni moddadan yurug'lik o'tganda ham vujudga keladi. Agar statik maydon dielektrik konstantasi bilan tavsiflansa, ko'rinuvchan nur to'lqinining maydoni sindirish ko'rsatkichi  $n$  bilan tavsiflanadi. Elektromagnit maydon nazariyasiga binoan nurning to'lqin uzunligi juda katta bo'lganda (ko'rinuvchan sohada) dielektrik konstanta bilan sindirish ko'rsatkichi quyidagicha bog'langan:

$$n = \sqrt{D} \quad \text{yoki} \quad n^2 = D$$

Agar  $D$  ning qiymati Klauzius-Mosotti tenglamasiga qo'yilsa, quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$R = (n^2-1/n^2+2) \cdot M / = 4/3 (\pi N A a) \quad (6)$$

bu yerda  $R$  refraksiya deb ataladi. Demak,  $n^2 = D$  bo'lganda  $P = R$  bo'lishi kerak. Bu tenglama faqat tug'ma dipoli bo'lmagan moddalargagina xos. Qutbli molekular uchun  $D > n^2$  va  $P > R$  bo'ladi. Buning sabablari quyidagilar: nurning elektr maydoni tez o'zgaruvchan bo'lib, uning o'zgarish tezligi ko'zga ko'rinuvchan nur uchun  $4 \cdot 10^{-14} \text{ sek}^{-1}$  ga teng. Issiqlik ta'sirida molekularning aylanma harakat takrorligi  $10^{-11}-10^{-12} \text{ sek}^{-1}$  ga teng. Shunday qilib, molekularning tug'ma dipoli nur maydonida qutblanishga ulgura olmaydi, ya'ni qutblangan molekula o'zgaruvchan maydonda

oriyentatsion qutblanishga ulgura olmaydi, uning dipoli o'zgarmasdan qoladi. Shu sababdan, o'zgaruvchan maydonda qutbli va qutbsiz molekula bir xilda qutblanadi.

Xuddi shuningdek, og'ir yadro ham tez o'zgaruvchan maydonda qutblanishga ulgura olmaydi. Natijada atom qutblanish sodir bo'lmaydi, aksincha kamayadi. Shunday qilib, refraksiya faqat elektron qutblanishga

$$R = Pe \quad (7)$$

teng bo'lib qoladi.

Molekulyar yoki solishtirma refraksiya molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishini ko'rsatadi. Molekulyar refraksiyaning qiymati temperatura va bosimga bog'liq emas. Uning qiymati moddaning agregat holatiga ham bog'liq bo'lmaydi. Shunday qilib, refraksiya moddani tavsiflovchi eng ahamiyatli fizik konstantalardan biridir.

Molyar  $R$  ( $sm^3/mol$ ) yoki solishtirma  $r_{sol} \cdot (sm^3/g)$  refraksiyani Lorens-Lorents tenglamasidan hisoblanadi:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_x}{\rho_x} \quad \text{yoki}$$

$$r_{sol} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_x} \quad (8),$$

bu erda  $n$  - suyuqlikning sindirish ko'rsatkichi;  $M_x$  va  $\rho_x$  - suyuqlikning molekulyar massasi va zichligi.

Molyar refraksiya alohida atomlar, ionlar, atom guruhlar va bog'lar refraksiyalari iksprementlarining yig'indisi sifatida, refraksiyani additivlik (konstitutivlik, ya'ni birikmaning tuzilishidan bog'liq xossa) xususiyatidan foydalanib ham hisoblanadi:

$$R_{ad} = \sum N r_a \quad (9)$$

Refraksiyaning additivligiga induksion effect kam ta'sir qiladi, lekin yondosh bog'lar effektining ta'siri bor. Bunday ta'sirga ega bo'lgan molekulaning refraksiyasi additivlik qoidasiga binoan hisoblangan refraksiyadan ortiq bo'ladi. Bu hodisa refraksiya ekzaltatsiyasi deyiladi.

O'rganilayotgan suyuqlikning zichligi piknometrik usulda aniqlanadi:

$$\rho_x = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \cdot \rho_{n_2o} \quad (10),$$

bu erda  $g_0$ ,  $g_1$  va  $g_2$  -bo'sh piknometrning va piknometrning suv yoki o'rganilayotgan suyuqlik bilan birgalikdagi massalari,  $g$ ;  $\rho_{n_2o}$  - suvning termostat temperaturasidagi zichligi,  $g/sm^3$ .

## LABORATORIYA ISHI MOLYAR REFRAKSIYA

**Ishning maqsadi:** Tajriba natijalaridan va additivlik xossasidan foydalanib molyar refraksiyani hisoblash.

**Topshiriqlar:** - piknometrik usulda suyuqliklarning zichligini aniqlang;

- Abbe refraktometrda suyuqlikni sindirish ko'rsatkichini aniqlang;

- molyar va solishtirma refraksiyalarni hisoblang;

- refraksiya additivligidan foydalanib molekulaning refraksiyasini  $R_{ad}$  hisoblang;

Student taqsimoti va  $t_{\omega}$  koeffitsientlaridan foydalanib olingan natijalarni statistik qayta ishlang.

## AMALIY QISM

Molyar (yoki solishtirma) refraksiyani hisoblash uchun o'rganilayotgan suyuqlik zichligi va sindirish ko'rsatkichi tajribada aniqlanadi. Piknometrik usulda suyuqlik zichligini topish uchun analitik tarozida avvaldan tortib olingan ma'lum hajmga ega bo'lgan bo'sh piknometrda distillangan suv solib, termostatga joylashtiriladi. 10-15 minutdan so'ng, piknometrni termostatdan chiqarmagan holda, filtr qog'ozi yordamida ortiqcha suvni so'rib olinadi va suvning sathi piknometrning belgisigacha olib boriladi. So'ngra piknometr termostatdan chiqariladi, yaxshilab artib quritiladi va 5-10 minutdan keyin analitik tarozida tortiladi. Shunday qilib, piknometr suvga nisbatan sozlanadi (kalibrovka qilinadi), ya'ni termostat temperaturasida piknometrda suvning hajmi, massasi va zichligi orasidagi munosabat o'rnatiladi va tenglamadagi  $g_0$ ,  $g_1$ ,  $\rho_{n_2o}$  lar aniqlanadi. Ushbu temperaturada aniqlangan suvning zichligini ma'lumotnomada berilgan qiymat bilan solishtiriladi va qoniqarli natija olmaguncha tajribalar

davom ettiriladi. Piknometrni suv bo'yicha sozlab olgandan so'ng, u bo'shatiladi, yaxshilab quritiladi va yana bir bor tortib olinadi. So'ngra piknometrغا o'rganilayotgan suyuqlik quyiladi, 10-15 minut termostatlanadi va xuddi yuqoridagidek, suyuqlikning sathi piknometrning belgisigacha keltiriladi. Piknometr termostatdan chiqarib quritilgandan so'ng analitik tarozda  $g_2$  aniqlanadi va (1) tenglamadan o'rganilayotgan suyuqlikning zichligi  $\rho_x$  hisoblanadi. Ushbu aniqlashlar 4-5 marta qaytariladi va  $\rho_x$  ning o'rtacha qiymati verguldan keyingi uchinchi xonagacha aniqlikda olinadi.

Abbe refraktometri yordamida standart sifatida qabul qilingan va to'lqin uzunligi  $\lambda_D = 589,3$  nm bo'lgan natriyning sariq chizig'ida suyuqlik bilan prizmaning shishasi orasidagi chegaraviy burchakni o'lchash orqali o'rganilayotgan suyuqlikning sindirish ko'rsatkichi  $n_D$  4-5 marta aniqlanadi [1]. Odatda, barcha ma'lumotnomalarda  $n_D$  ning qiymati ushbu to'lqin uzunligi uchun keltirilgan va shu sababli tenglamalarda "D" indeksi yozilmaydi. Lorens-Lorentsning tenglamalaridan molyar hamda solishtirma refraksiyalar hisoblab topiladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

16- Jadval

Suyuqlikning zichligi, sindirish ko'rsatkichi va refraksiyalarini aniqlash natijalari

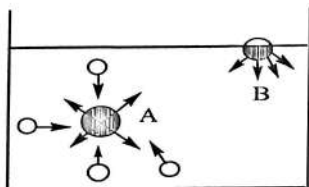
$$T^{\circ}C = \quad ; \quad \rho_{H_2O} =$$

№	$g_0$	$g_{0,or}$	$g_1$	$g_{1,or}$	$g_2$	$g_{2,or}$	n	$n_{or}$	R	$R_{sd}$	$r_{sol}$	Xatoliklarni baholash	
												Abs.	Nisbiy
1													
2													
3													
4													
5													

Tajribalar yakunida o'lchash xatoliklari baholanadi: Student taqsimoti va  $t_{\alpha n}$  koeffitsientlaridan foydalanib olingan natijalar statistik qayta ishlanadi.

## SIRT YUZASIDAGI HODISALAR TERMODINAMIKASI

Suyuqlik tomchisi sharga o'xshaydi, bunda uning yuzasi juda kichik bo'ladi. Suyuqlik sirtiga parda qoplangandek bo'lib, bu parda suyuqlikni siqib turgandek tuyuladi. Suyuqlik sirtida bunday qavat (parda) paydo bo'lishi quyidagicha tushuntiriladi. Suyuqlik ichida A molekula bor deb faraz qilaylik:



15-rasm. Molekulalarning tortilish sxemasi

Uning sirtiga shar chizamiz, sharning radiusi shu molekula bilan uni o'rab turuvchi suyuqlik molekulari orasidagi o'zaro tortishuv kuchi sezilarli masofaga teng bo'lsin. Bu teng kuchlar hamma tomonga simmetrik ravishda ta'sir etgani sababli, ularning teng ta'sir etuvchi kuchi nolga teng bo'ladi.

Molekula boshqa holatda turibdi. Bunda suyuqlik molekulari tomonidan ta'sir etuvchi kuchlar muvozanat holatda emas; shu sababli bu molekulaning teng ta'sir etuvchi tortilish kuchi suyuqlik tomonga, ya'ni pastga yo'nalgan bo'ladi, molekula suyuqlik ichiga tortilib kirishga intiladi. Suyuqlikning sirt qavatini hosil qilib turuvchi barcha molekulari xuddi shunday holatda bo'lganligidan shu suyuqlikning sirt qavatiga normal yo'nalgan ichki bosim vujudga keladi.

Suyuqlik sirtida molekulalararo tortilish kuchlari muvozanatga kelmagan molekulalar borligi uchun, sirtqi erkin energiya paydo bo'ladi, bu energiya doim kamayishga intiladi. Suyuqlik sirtida sirt tarangligi xossasiga ega bo'lgan parda hosil bo'lgandek tuyuladi.

**Sirt tarangligi.** Suyuqlik sirtini kengaytirish uchun, ya'ni uning sirt tarangligini yengish uchun ma'lum ish bajarish zarur. Sirtni  $1 \text{ sm}^2$  kengaytirish uchun zarur bo'lgan ish sirtqi energiyaning o'lehoivi sifatida qabul qilingan u sirt taranglik koeffitsiyenti yoki qisqacha *sirt tarangligi* deb ataladi.

Sirt tarangligini faqat yuza birligiga to'g'ri keladigan ish deb emas, balki shu sirtning cheklangan turadigan chiziq uzunligi birligi (1 sm) ga ta'sir etuvchi va yuzani qisqartirishga intiluvchi kuch deb ham qarash mumkin.

Sirt tarangligiga ikki xil ta'rif berilganligidan uning o'lchov birliklari ham ikki xil ya'ni u yo  $1 \text{ sm}^2$  yuzaga to'g'ri keladigan erglar bilan yoki 1 sm ga to'g'ri keladigan dinalar bilan o'lchanadi. Sirt tarangligi har ikki o'lchamda ifoda etilganda ham uning qiymati son jihatdan bir xil bo'ladi, chunki  $1 \text{ erg} / \text{sm}^2 = 1 \text{ dn} \cdot \text{sm} / \text{sm}^2 = 1 \text{ dn} / \text{sm}$ .

Sirt tarangligi mavjud bo'lganligi sababli kapillyar teshikdan oqib tushayotgan suyuqlik *tomchi* hosil qiladi. Tomchi og'irligi sirt tarangligi ta'sirini yengsa u kapillyardan uzilib tushadi.

Kapillyar devorini ho'llaydigan suyuqlik kapillyar ichida yuqori ko'tarilishi ham sirt tarangligi natijada yuz beradi. Buning sababi shuki suyuqlik (go'yo kapillyar devori bo'ylab oqayotgandek) uning devorini ho'llaydi va yuzani kamaytirishga intilayotgan sirt tarangligini oshiradi. Suyuqlik kapillyarda ho'llovchi qavat ketidan asta-sekin ko'tariladi, shuning hisobiga yuza kamayadi. Suyuqlik kapillyarda qanday balandlikka ko'tarila olishi suyuqlik ustuni og'irligi bilan belgilanadi.

Sirt tarangligi kapillyar bo'ylab ko'tarilgan suyuqlik ustuning balandligi, diametri va zichligiga qarab hisoblab topilishi mumkin.

Eritilgan moddalar suyuqlikning sirt tarangligini o'zgartiradi. Bir xil moddalar sirt tarangligini ancha kamaytiradi, bunday moddalar sirt-aktiv moddalar yoki kapillyar – aktiv moddalar deb ataladi: boshqa xil moddalar esa, aksincha, sirt tarangligini oshiradi, ular sirt - aktivmas moddalar deb yuritiladi.

Sirt-aktiv moddalar bilan sirt-aktivmas moddalarning konsentrasiyalari sirtqi qavatda va eritma ichida turlicha bo'ladi. Sirt-aktiv moddalar konsentrasiyasi sirtqi qavatda eritma ichidagidan ko'ra katta, sirt-aktivmas moddalar konsentrasiyasi esa buning aksicha, ya'ni sirtqi qavatdan ko'ra, eritma ichida katta bo'ladi. Moddaning eritma ichidagi konsentrasiyasiga nisbatan uning sirtqi qavatidagi konsentrasiyasi boshqacha bo'lishi *adsorbsiya* deb ataladi.

Sirt – aktiv moddalar suvning sirt tarangligini ancha kamaytiradi; ko'pgina organik birikmalar, masalan; spirtlar, aldegidlar, ketonlar, kislotalar sirt – aktiv moddalar qatoriga kiradi.

Yog' kislotalarning gomologik qatorida uglerod zanjiri uzayib borgan sari, sirt-aktivlik tez ko'payadi, bunda har gal  $\text{CH}_2$  guruh qo'shilganda sirt aktivlik o'rtacha hisob bilan 3.2 marta ortadi. Demak, sirt aktivlik qancha oshsa, eritmaning sirt tarangligi qiymati ham muvofiq nisbatda shuncha kamayadi.

## LABORATORIYA ISHI

### SIRT TARANGLIGI

**Ishning maqsadi:** Rebinder usulida suyuqlikning turli temperaturalardagi sirt tarangligini aniqlash; yuza birligi uchun entropiya va entalpiyalarning o'zgarishini hisoblash.

#### Topshiriqlar:

$\sigma=f(T)$  grafigini tuzing;

$T_{kritik}$  temperaturani aniqlang;

paraxorni amaliy va nazariy hisoblang;

sirtning molyar Gibbs energiyasi, termodinamikaning 1- va 2-qonunlarining umumlashgan tenglamalari hamda  $\sigma=f(T)$  bog'liqligidan foydalanib, entropiya va entalpiyalarning o'zgarishlarini hisoblang.

### AMALIY QISM

Sirt tarangligi dinamik va statik usullarda aniqlanadi. Dinamik usullarda  $\sigma$  sirtlar orasidagi chegaralar hosil bo'layotgan onda aniqlansa, statik usullarda  $\sigma$  sirtlararo chegarada muvozanat holat qaror topganda aniqlanadi. Dinamik usullar ancha murakkab bo'lganligi sababli faqat maxsus masalalarni xal qilishda qo'llaniladi. Ko'pincha statik usullar ishlatiladi: tomchilarni sanash va tortish; kapillyar ko'tarilish; xalqani uzish; sokinlikdagi tomchi; pufakchada maksimal bosim hosil qilish usullari. Gaz pufakchasidagi maksimal bosimni aniqlash, ya'ni Rebinder usulida ancha aniq natijalar olinishi mumkin, shu sababli bu usul bizning praktikumda qo'llaniladi.

O'rganilayotgan suyuqlik solingan idishga uchi kapillyardan iborat bo'lgan shisha naycha tushiriladi va suyuqlikning sirti bilan

tutashtiriladi. Avvaliga suyuqlikning sathi kapillyarning uchidan bir oz yuqoriroq turadi va termostat yordamida kerakli temperatura o'rnatilgandan so'ng, zaruriyatga qarab, pipetka yordamida ortiqcha suyuqlik olib tashlanadi. So'ngra idishdan havo so'riladi yoki, aksincha, kompressor yordamida suyuqlik sirtida bosim hosil qilinadi. Birinchi holda sirtqi qavatdan havo pufakchasini bosib o'tkazib yuborishda monometrda hosil bo'ladigan maksimal farq  $\Delta h$  aniqlanadi. Ikkinchi holda esa bosim bevosita naychanning kapillyari orqali pufakchanning ichida hosil qilinadi va pufakcha ichidagi havoning sirt qavatidan bosib o'tkazilayotganda manometrda kuzatiladigan  $h_1$  va  $h_2$  satxlarning maksimal farqi aniqlanadi. Boshqa usullardagi kabi, Rebinder usulida ham, sirt tarangligini o'lchaydigan uskunaning doimiysi sirt tarangligi ma'lum bo'lgan etalon suyuqlik bo'yicha  $K = \sigma_{et} / \Delta h_{et}$  hisoblanadi. Buning uchun etalon suyuqlikning sirt qavatidan pufakchani bosib o'tkazish uchun zarur bo'lgan manometrda maksimal farq  $\Delta h_{et}$  tajribada topiladi. Manometr ko'rsatkichlaridagi maksimal farq etalon suyuqlik uchun  $\Delta h_{et}$  va o'rganilayotgan suyuqlik uchun  $\Delta h_x$  turli temperaturalarda 15-20 martadan o'lchanadi va o'rtacha arifmetik qiymatlar olinadi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:  $\sigma = f(T)$  grafigidan  $T_{kritik}$  topiladi va termodinamik parametrlar hamda; (4) va (5) tenglamalardan paraxorning qiymatlari hisoblanadi.

**17-Jadval**  
**Sirt tarangligi, paraxor va termodinamik parametrlarni aniqlash natijalari**

T, K	Manometr ko'rsatkichlari								T <sub>man</sub> , T, K	P <sub>sat</sub>	P <sub>nat</sub>	ΔG, J/mol	ΔS, J/mol	ΔH, J/mol
	Etalon suyuqlik				O'rganilayotgan suyuqlik									
	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	Δh <sub>et</sub>	σ <sub>et</sub> , din/sm	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	Δh <sub>x</sub>	σ <sub>x</sub> , din/sm						
293,2														
303,2														
313,2														
323,2														

Paraxorni tajribada aniqlashda kritik temperaturalardan uzoqda bo'lgan hol uchun adolatli hisoblanuvchi Bachinskiy tenglamasidan foydalaniladi:  $\sigma = c\rho_x^2$ , bu erda  $s$ -proporsionallik koeffitsienti. Berilgan temperaturadagi zichlikni piknometrik usulda aniqlanadi:

$\rho_x = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \cdot \rho_{H_2O}$  ("Molyar refraksiya" ishiga qarang). Tajribada topilgan

$\sigma_x$  va  $\rho_x$  larning qiymatlaridan (4) tenglama yordamida paraxor  $R_{taj}$  hisoblanadi. Paraxorning nazariy  $R_{naz}$ . Qiymati (5) tenglama yordamida, uning additivlik (konstitutivlik) xossasidan foydalanib, hisoblanadi.

Termodinamik kattaliklarni hisoblayotganda  $\sigma$  ning o'lchov birligini hisobga olish kerak. Ma'lumotnomalarda  $\sigma$  ning o'lchov birligi din/sm larda keltiriladi, u esa  $10^{-7}$  J/sm<sup>2</sup> yoki  $10^{-3}$  J/m<sup>2</sup>ga teng. Tajriba yakunida o'lchov xatoliklari baholanadi.

#### Hisoblash tenglamalari:

$$\sigma_x = \sigma_{er} \cdot \frac{\Delta h_x}{\Delta h_{er}} \quad (1);$$

$$K = \frac{\sigma_{er}}{\Delta h_{er}} \quad (2);$$

$$\sigma_x = K \Delta h_x \quad (3);$$

$$P_{taj} = c^{\frac{1}{2}} \cdot M = \frac{\sigma^{\frac{1}{2}} \cdot M}{\rho_x} \quad (4);$$

$$P_{nc} = \sum m P_{otom} + \sum m P_{hoz} + \sum m P_{tadpa} \quad (5);$$

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S \quad \text{yoki} \quad - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = \Delta S \quad (6);$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (7).$$

## ELEKTROKIMYO

### Elektr yurituvchi kuch

Elektrokimyo aslida Galvanining qurbaqa ustida o'tkazgan tajribalaridan boshlangan: mis va temir metallari elektrodlar vazifasini bajarib, galvanik elementni hosil qilgan. Shu sababli, elektrofiziologiya va elektrokimyoning asoschisi bo'lgan Galvanining nomi bilan ko'p ilmiy atamalar nomlangan: galvanik element, galvanometr, galvanoplastika, galvanostegiya, galvanik tok va boshqalar.

Volta 1799 yilda elektr energiyaning birinchi kimyoviy manbaini yaratdi: turli metallar tutashgan chegarada potentsiallar farqi paydo bo'ladi, buni voltapotensial deyiladi (Voltaning kontakt nazariyasi fanda uzoq vaqt xukm surgan). 1889 yilda Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuchi (*EyuK*) ning "osmotik" nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib, elektrod-eritma chegarasida potentsiallar sakrashi (galvanik potentsial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potentsialining paydo bo'lishiga faqatgina elektrod-elektrolit chegarasidagi qo'sh elektr qavat sababchi bo'lganda, ayrim metallarning standart solishtirish elektrodiga nisbatan o'lgangan "nol zaryadli potentsial" nolga teng bo'lishi kerak edi ("metallarning nol nuqtasi" deb ham ataladi). Frumkinning XX asrning 30-yillardagi izlanishlariga ko'ra, nol zaryadga ega bo'lgan metallarning potentsiallari ham nolga teng emas ekan. Demak, elektrod bilan elektrolit chegarasida umuman qo'sh elektr qavat paydo bo'lmagan taqdirda ham elektrodning potentsiali noldan farq qilishi Nernst nazariyasining noto'g'ri ekanligini ko'rsatdi.

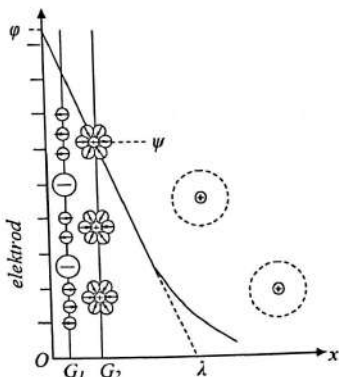
Metallar fizikasining rivojlanishi natijasida turli metallar tutashtirilganda potentsiallar farqi paydo bo'lishi ko'rsatildi. Kvant nazariyasiga binoan, potentsiallar farqiga metallardagi ozod elektronlar energiyalarining Fermi sathlari turlicha bo'lganligi sabab bo'ladi va metallar tutashtirilganda Fermi sathlari tenglashguncha elektronlar bir metallardan ikkinchisiga oqib o'tadi. Hozirgi zamon tushunchasiga binoan, elektrodning potentsiali ikki metall chegarasidagi volta-potensial

va elektrod-eritma chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi bilan belgilanuvchi galvani-potensiallarining yig'indisiga tengdir.

### **Elektrod tushunchasi. Elektrod potensialining paydo bo'lishi**

Zaryadlangan zarrachalar tutgan eritmaga tushirilgan metallni elektrod deb ataymiz. Bunday sistemada metalldan eritmaga kationlar o'tishi mumkin. Olib o'tilayotgan zarrachalarning solvatlanishi (gidratlanishi) ionlarning o'tishiga ko'maklashadi. Kationlarning eritmaga o'tishi natijasida metall manfiy zaryadlanadi, lekin elektrod – eritma sistemasi elektroneytral bo'lib qoladi. Elektrod sirti atrofida metall sirtidan  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  m gacha cho'zilgan qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi (*1-rasm*). Xuddi shunday qilib, eritmadagi kationlar ham metallga o'tishi mumkin, unda metall musbat zaryadlanadi, anionlar esa qo'sh qavatni hosil qiladi. Metallning sirtqi zaryadiga mos ravishda oriyentasiyalashgan suv molekullari bevosita metall sirtiga tegib turadi (ushbu holatda metall sirti manfiy zaryadlangan). Metall sirtining bir qismini adsorbilangan va kam yoki butunlay gidratlanmagan anionlar egallaydi. Ularning adsorbilanishi maxsus (spesifik) deb ataladi, chunki u sirtning zaryadiga emas, balki kovalent bog'larning hosil bo'lishiga bog'liq bo'ladi; kontakt adsorbilanish deb ham ataladi, chunki degidratlangan anionlar metall sirtiga zich tegib turadi. 298 K haroratda simob sirtida  $Ct$ ,  $Br$ ,  $J$  va  $Cs^+$  ionlarining adsorbilanishi,  $K^+$ ,  $Na^+$  va  $F^-$  ionlarining adsorbilanmasligi aniqlangan.

Maxsus adsorbilanishning paydo bo'lishi ionning gidratlanish darajasiga va kattaligiga bog'liq. Masalan, fluor ionini vodorod bog'lari bilan bog'lanadi va bu hol fluor ionining eritma hajmidan elektrodning sirtiga chiqishiga halaqit beradi. Adsorbilangan ionlarning markazlaridan  $G_1$  masofada o'tkazilgan tekislik Gelmgolsning ichki tekisligi deb ataladi. Bu tekislikdan keyin gidratlangan kationlar-ning markazlaridan  $G_2$  masofada o'tkazilgan Gelmgolsning tashqi tekisligi keladi. Gidratlangan ionlar- ning radiusiga yaqin oraliqdagi  $O$  —  $G_2$  Gelmgols qavati zich qavat deyiladi. Zich qavatda ionlar bilan va o'zaro kuchsiz bog'langan suv molekullari ham bo'ladi (*16-rasmda* aylanaga olingan o'qlar bilan ko'rsatilgan).



**16-rasm. Qo'sh elektr qavatining tuzilishi.**

Manfiy belgili aylanalar bilan spesifik adsorбилangan anionlar ko'rsatilgan; musbat belgi bilan gidratlangan kationlar; shtrixlangan aylanalar bilan diffuzion qavatdan tashqarida joylashgan gidrat qavat; o'qli aylanalar bilan suvning dipollari;  $\varphi$  va  $\psi$  lar bilan esa, ichki va tashqi potentsiallar ko'rsatilgan.

Bu suvning tuzilishi individual suvnikidan farq qiladi, shuning uchun ham zich qavatdagi suvni qayta tiklangan deyiladi. Eritmaning zich qavatdagi dielektrik singdiruvchanligi  $\epsilon$  individual suvnikidan kichik bo'ladi.

Zich qavatdan tashqarida, ya'ni diffuzion qavatda, zarrachalarning issiqlik energiyasi ulami elektrod maydoni bilan tartiblashtirish energiyasiga solishtiradigan holatga keladi. Buning natijasida zarrachalar tartibsiz taqsimlanadi, ularning konsentrasiyasi esa eritma hajmidagi konsentrasiyaga yaqinlashadi. Shunga mos ravishda  $\epsilon$  ham  $\epsilon_{H_2O}$  ga yaqinlashadi.

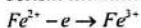
Diffuzion qavat eritmaning ichiga tomon ancha cho'zilgan, lekin uning  $\lambda$  masofadagi  $G_2$  tekisligidan samarali qismni ajratish mumkin.  $\lambda$  ning uzunligi kuchli elektrolit eritmasidagi ion atmosferasi radiusining analogidir. Xuddi shu radius kabi,  $\lambda$  ham konsentrasiya bo'yicha olingan kvadrat ildizga teskari proporsionaldir. Agar samarali diffuzion qavatdagi hamma zaryadlar  $\lambda$  masofadagi yupqa qavatga yig'ilsa, unda ular elektrod sirtidagi zaryadlarni neytrallaydi.

Maxsus adsorбилanish mavjud bo'lmaganda qo'sh qavatni yupqa kondensatorga o'xshatish mumkin. Bunda  $M$  metallning zaryadlangan sirti

kondensatorning bitta qavati bo'lib xizmat qilsa,  $\lambda$  masofadagi samarali chegara sirt ikkinchi qavat bo'ladi. Metall bilan eritma orasida potentsiallar sakrashi paydo bo'ladi. Har qanday potentsiallar sakrashi o'rnatilgan taqdirda ham elektrod va eritma orasida kationlar almashinishi kuzatiladi. Metalldan eritmaga qarab ionlarning oqimi ularning eritmadan metallga qarab oqimiga teng va elektronlarning eritmadan metallga va metalldan eritmaga bo'lgan oqimlariga teng kuchlidir. Elektrodning bir birlik sirti uchun olingan bu oqimning kuchini almashinish toki deyiladi. Eritmaning o'rtaacha ion aktivligi birga teng bo'lgandagi almashinish toki standart  $j_0$  hisoblanadi. Turli sistemalarda  $j_0 = 10^3 - 10^9 \text{ A/m}^2$  ga teng.

Elektrod potentsiali hosil bo'lishining keltirilgan mexanizmi umumiy emas. Ayrim metallar (oltin, platina) shunchalik mahkam kristall panjaraga egaki, ulardan kationlar ajralib chiqqa olmaydi. Bu metallarda potentsiallar farqi paydo bo'lmaydi. Ammo bunday metallarning sirtiga oksidlanish yoki qaytarilish qobiliyatiga ega bo'lgan ko'pchilik moddalar adsorbilanishi mumkin. Shuning uchun bu metallar yordamida eritmalar bilan muvozanatda bo'lgan sistemalarni hosil qilish mumkin. Bu holda elektrodlar inert deyiladi, potentsial esa inert elektrodda adsorbilanadi va erigan modda orasidagi muvozanat bilan belgilanadi. Bunday elektrodda misol qilib eritmadagi vodorod ionlari bilan muvozanatda bo'lgan va vodorod adsorbilangan platinalangan platinani olish mumkin. Bunda moddaning oksidlangan shakli eritmada, qaytarilgani esa, elektrodda bo'ladi.

Moddaning ikkala shakli ham eritmada bo'lishi mumkin, unda almashinish inert elektrod va ionlar orasida sodir bo'ladi. Masalan,  $Fe^{3+}$  kationi platinadan bitta elektron tortib olishi va  $Fe^{2+}$  gacha qaytarilishi mumkin. Bunda platina musbat zaryadlanadi, eritmada esa ortiqcha anion hisobiga manfiy zaryad paydo bo'ladi (masalan,  $FeCl_3$  dan  $Cl^-$ ), shuningdek keyingi elektronlarni tortib olishi borgan sari qiyinlashib boradi va nihoyat, musbat zaryadlangan elektrod va anionlar qavati orasida muvozanat o'rnatiladi. Shunday qilib,  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$  kimyoviy reaksiyasi boradi. Shuningdek, unga qarama-qarshi reaksiya ham borishi mumkin:



Elementni ulaganda reaksiyaning u yoki bu yo'nalishi bitta elektrodning tabiatiga emas, balki galvanik elementning ikkala elektrodliga bog'liq. Elektrodni eritmadan chiqarib olish eritmani boshlang'ich holatga qaytaradi. Qo'sh qavatdagi ionlarni, ko'pincha, potentsial hosil qiluvchi ionlar deyiladi.

## LABORATORIYA ISHI

### ELEKTROKIMYOVIY ZANJIRLARNING ELEKTR YURITUVCHI KUCHINI O'LCHASH

#### **Ishning maqsadi:**

Yakobi-Daniel elementining EyuK ni aniqlash;  
mis va rux elektrodlarining elektrod potentsiallarini aniqlash;  
oppis eritmaning vodorod ko'rsatkichini aniqlash.

#### **Topshiriqlar:**

1. Yakobi-Daniel elementining EyuK ni o'lchang;
2. Galvanik elementning muvozanat konstantasini isoblang;
3. Kalomel elektrodi yordamida mis va rux elektrodlarining potentsiallarini o'lchang;
4. Aktivlik koeffitsientlarini hisobga olib mis va rux elektrodleri potentsiallarini nazariy hisoblang;
5. Alohida o'lchangan va nazariy hisoblangan potentsiallardan Yakobi-Daniel elementining EyuK ni hisoblang va bevosita o'lchangan EyuK bilan solishtiring.
6. Bufer eritmaning pH ini potensiometr yordamida kompensatsiyalash usulida aniqlang va ionsektiv shisha elektrodli pH-metrda o'lchang.

**Usulning mohiyati:** Galvanik elementning EyuK termodinamik kattalik bo'lganligi sababli uni zanjirda elektr toki yo'q bo'lganda o'lchash kerak. Amaliyotda muvozanat holatini sezilarli siljitmaydigan darajadagi kichik toklar bo'lgan sharoitlarda o'lchovlar o'tkaziladi. Kompensatsiyalash usulida bunday toklar (nol asbob) ning sezgirligi bilan belgilanadi. Kompensatsiyalash nuqtasida tashqi kuchlanish elementning o'lchanayotgan kuchlanishini kompensatsiyalaydi va zanjirda tok bo'lmaydi.

#### **AMALIY QISM**

Yakobi-Daniel elementining EYK ni aniqlash tartibi o'quv qo'llanmada amaliy mashg'ulotlarga bag'ishlangan darslikda batafsil bayon etilgan.

(1)-(5) tenglamalardan Yakobi-Daniel elementining EyuK hisoblangandan so'ng (6)-(8) tenglamalardan galvanik elementdagi

termodinamik muvozanat konstantasi hisoblanadi va jarayonning kimyoviy qaytar yoki qaytmasligi haqida fikr yuritiladi (1-jadval).

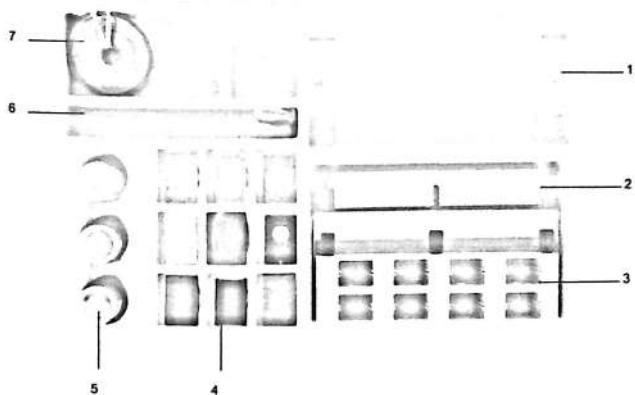
Alohida elektrodning potensialini aniqlash uchun solishtirish elektrodi (vodorod, kalomel, kumush xlorid yoki boshqa qutblanmaydigan standart elektrod) va o'rganilayotgan elektrodan iborat galvanik element tuziladi (1-jadval) va (9)- (12) tenglamalardan elektrodning potentsiali hisoblanadi.

Buf eritmaning pH ini aniqlayotganda standart elektrodlardan iborat (xingidron va kalomel) zanjir tuziladi va ushbu galvanik elementning EyuK  $E_{\text{ta}}$  ылchanadi (1-jadval). So'ngra zanjir EyuK ning nazariy qiymati  $E_{\text{naz}}$  ni bilgan holda oppis eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi  $\text{pH}_{\text{nis}}$  (13)-(16) tenglamalardan hisoblanadi. Buf eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasini tajribada  $\text{pH}_{\text{ta}}$  ham pH-metrdan foydalanib o'lchanadi va olingan natijalar solishtiriladi.

Elektrolitlarning suvli eritmalaridagi ionlarning o'rtacha aktivlik koeffitsientlari orqali ham mis va rux elektrodlarining potentsiallari (17)-(19) tenglamalardan nazariy hisoblanadi va jadvalga yoziladi.

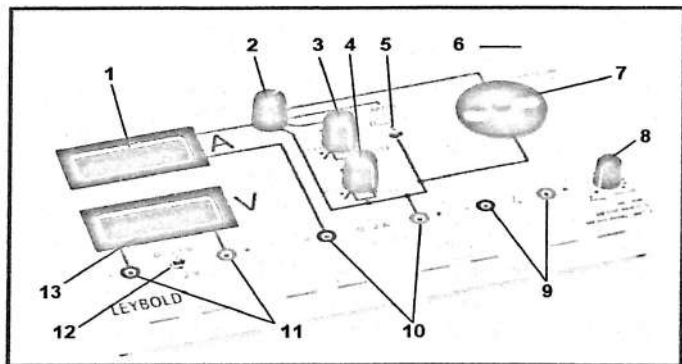
### **Elektrokimyoviy ish o'rnini tajribalarga tayyorlash**

Elektrokimyoviy ish o'rni Tajriba doskasi (1) ga S o'lchash qurilmasi qo'yiladi. Qog'oz diafragma (2) tajribadan oldin distillangan suv bilan namlanib, blok yacheyka (3) orasiga o'rnatiladi. Blok yacheyka 4 ta kameradan iborat bo'lib, har birining yon tomonida teshikcha bor va u ikkita yarim elementni o'zaro aloqada bo'lishini ta'minlaydi. Ag, Cu, Fe va Zn tajribadan avval jilvir qog'oz bilan yaxshilab tozalanadi. Magniy elektrod hosil qilish uchun magniy lentasi (7) plastik plastinkaga o'raladi va oksid qatlamdan tozalash uchun xlorid kislotaga botirib qo'yiladi. Vodorod elektrod hosil qilish uchun platina elektrod xlorid kislotaga eritmasiga tushirilib unga manfiy elektrod ulanadi. Bunda ajralib chiqayotgan vodorod platinaga yutiladi. Har bir kameraga 15 ml atrofida eritma quyiladi. Yarim elementlar filtr qog'ozli diafragmaning har ikkala tomonida tekis suyuqlik bosimiga ega bo'lishi uchun juft kameralarga birgalikda eritmadan quyish kerak.



17 – rasm. Elektrokimyoviy ish o‘rni

1. Tajriba doskasi
2. Qog‘oz diafragma
3. Blok yacheyka
4. Elektrodlar va jilvir tayoqchani saqlash bo‘lmalari  
Cu, Zn, Fe, grafit, plastik plitalar
5. Maxsus elektrodلarni saqlash uchun idishlar Ag, Pt
6. Rezina uchli tomchilatish pipetkalari
7. Magniyli lenta

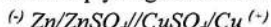


18 –rasm. o‘lchash qurilmasi

1. Raqamli ampermetr
2. Yo‘naltiruvchi murvat
3. Potensiometr 220  $\Omega$
4. Potensiometr 5  $\Omega$
5. Lampa,  $U_{\max}=1V$
6. Tok manbaiga ulash uchun rozetka 12V, 1.6A
7. Aylanadigan g‘ildirakli motor
8. Tok kuchini nazorat qiluvchi murvat
9. Tok manbai uchun rozetka
10. Tok kuchini o‘chash uchun rozetka
11. Kuchlanishni o‘lchash uchun rozetka
12. Kuchlanish dastagi (2V/20V)
13. Raqamli voltmeter

### Yakobi-Daniel elementining EYK ni aniqlash

Yakobi-Daniel elementi quyidagi sxemadan iborat:

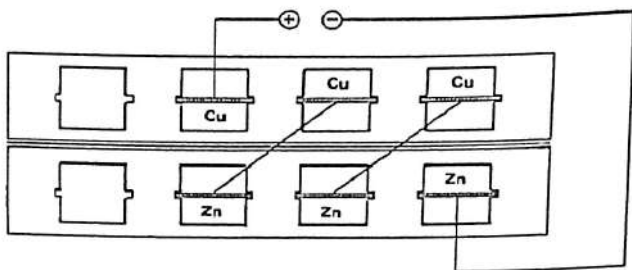


EyuK ni aniqlash uchun 50 ml dan 1 molyarli elektrolit eritmalarini tayyorlab oling. Blok yacheykani distillangan suv bilan yuvib oling. Qog‘oz diafragmani distillangan suv bilan namlab oling va uni blok yacheyka orasiga qo‘yib vintlar bilan mahkamlang. Kameralarni elektrolit eritmasi bilan to‘ldiring. Elektrodlarni jilvir

tayoqcha bilan yaxshilab tozalang. Mis elektrodni mis sulfat, rux elektrodni rux sulfat eritmasiga tushiring. Elektrodni voltmetrga ulang. Mis elektrodni musbat, rux elektrodni manfiy qutbga ulang. O'lchash oralig'ini 0....2 V ga qo'ying.

Galvanik elementning tok kuchini o'lchash uchun elektrodni (10) rozetkaga ulang. Qiymatlarni yozib oling. Yo'naltiruvchi murvatni yuqoriga o'ng holatga o'rnat. Bunda aylanadigan g'ildirakli motorga ulanish hosil bo'ladi va g'ildirak aylana boshlaydi. O'tkazgichlarni teskari ulasak, g'ildirak teskari aylanadi.

Yuqorida ko'rsatilgan tartibda ketma-ket ulangan zanjirlarning umumiy EYuK ini ham o'lchash mumkin. Buning uchun rasmda ko'rsatilgandek ikki yoki uchta Yakobi-Danel elementini tayyorlaymiz:



Bunda ham dastlab kuchlanish qanday o'zgarganligini aniqlaymiz. Galvanik elementlar ketma-ket ulanganda umumiy kuchlanish barcha galvanik elementlar kuchlanishining yig'indisiga teng bo'ladi:

$$U_{um} = U_1 + U_2 + U_3$$

So'ngra tok kuchini ham topamiz. Galvanik elementlar ketma-ket ulanganda tok kuchi o'zgarmaydi:

$$J = J_1 = J_2 = J_3$$

Yakobi-Daniel elementining nazariy qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$\Delta E = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

Yakobi-Daniel elementining EYK qiymatini yozib oling va nazariy qiymat bilan taqqoslang.

## Turli zanjirlarning elektr yurituvchi kuchini aniqlash

№	Zanjir	EyuK		Tok kuchi
		nazariy	amaliy	
1	1 ta ${}^{(-)}\text{Zn}/\text{ZnSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}^{(+)}$			
2	2 ta ${}^{(-)}\text{Zn}/\text{ZnSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}^{(+)}$			
3	3 ta ${}^{(-)}\text{Zn}/\text{ZnSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}^{(+)}$			

## Konsentratsion zanjirni yig'ish

Ushbu tajribada konsentratsion zanjir yig'iladi, ya'ni galvanik elementning yarim elementlari bir – biridan faqat elektrolitning konsentratsiyasi bilan farq qiladi. Elektrolit eritmalari konsentratsiyasi orasidagi farq qancha katta bo'lsa, kuchlanish ham shunchalik katta bo'ladi. Metall ionlari yuqori konsentratsiyali eritmada erkin metallgacha qaytariladi. Past konsentratsiyali eritmada metall oksidlanadi. Konsentratsion zanjirda eng past konsentratsiyali eritmada turgan elektrod – anod, yuqoriroq konsentratsiyada turgan elektrod katod bo'ladi.

Elektrolit eritmasini tayyorlab olamiz. 0,01 M eritma tayyorlash uchun 2 ml 0,1 M mis sulfat eritmasidan olib, unga 18 ml distillangan suv quyamiz. 0,001 M eritma tayyorlash uchun 0,01 M eritmadan 2 ml olib 18 ml distillangan suv qo'shamiz.

## Mis (II) sulfat eritmasining konsentratsion zanjirlari

Mis sulfat eritmasi		
№	Chap kamera	O'ng kamera
1	0,1mol/l	0,1mol/l
2		0,01mol/l
3		0,001mol/l

№	Galvanik element	Kuchlanish $\Delta E$		$\lg C_1 - \lg C_2$
		Amali y	Nazari y	
1	$Cu/CuSO_4(0.1\text{ mol/l}) // (0.1\text{ mol/l})CuSO_4/Cu$			
2	$Cu/CuSO_4(0.1\text{ mol/l}) // (0.01\text{ mol/l})CuSO_4/Cu$			
3	$Cu/CuSO_4(0.1\text{ mol/l}) // (0.001\text{ mol/l})CuSO_4/Cu$			

Yacheykalarga tegishli eritmalarni quyib chiqing. Eritmalarga mis elektrodni botiring. EYK ni o'lash uchun elektrodni voltmetrga ulang. Yuqori konsentratsiyali mis sulfatda turgan elektrodni musbat qutbga ulang va uni keyingi zanjirlarning EYK ni o'lash uchun qayta ishlating.

Ushbu ta'sirni hisoblash uchun Nernst tenglamasi ishlatiladi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1(Me^{n+})}{C_2(Me^{n+})}$$

#### Metallarning standart elektrod potentsiallarini aniqlash.

Standart vodorod elektrod xlorid, sulfat yoki boshqa kislotalarning 1 M li eritmalarida standart sharoitda ( $P=101,325$  kPa,  $T=298$  K) o'lchanadi. Standart vodorod elektrod vodorod gazi bilan o'ralgan platina to'rdan iborat. Bu elektrodning potentsiali 0.000 V deb belgilangan. Vodorod elektrodni olish uchun elektrolizni amalga oshiramiz. Buning uchun ikkita kabelni tok manbaiga ulaymiz, tok kuchini nazorat qiluvchi murvatni oxirigacha buraymiz (500 mA maksimal tok kuchi). Manfiy qutbga platina elektrodni ulaymiz. Platina elektrodda gaz ajralib chiqishini kuzatamiz. Shundan so'ng darhol potentsiali aniqlanayotgan elektrodni o'lash qurilmasiga ulaymiz va standart potentsialni topamiz.

Magniy elektrodni tayyorlash uchun magniy lentasi kichik plastik plita atrofiga o'raladi. Pinset yordamida magniy o'ralgan elektrodni yuzasi kumushsimon yaltiroq holga kelguncha xlorid kislota eritmasiga botirib turiladi. Yonma-yon turgan kameralarga magniy, rux, mis va

kumush elektrodni kiritamiz, qarshisidagi kameraga platina elektrodni kiritamiz. Tegishli kameralarga elektrolit eritmalaridan quyib chiqamiz. Yuqorida ko'rsatilgan tartibda qolgan elektrodni ham standart potentsiallarini aniqlaymiz. O'lashda olingan qiymatlarni jadvalga kiriting.

21- jadval

**Alohida elektrodning potentsiallari**

Tegishli redoks jufti		Mg/Mg <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>
EyuK	Amaliy				
	Nazariy				

Bu jarayonlarda quyidagi zanjirlar hosil bo'ladi:

- a) (-) Pt, H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup> // Mg<sup>2+</sup>/Mg<sup>(+)</sup>
- b) (-) Pt, H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup> // Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>(+)</sup>
- c) (-) Pt, H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup> // Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>(+)</sup>
- d) (-) Pt, H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup> // Ag<sup>+</sup>/Ag<sup>(+)</sup>

22-jadval

**Yakobi-Daniel elementining EYK va termodinamik muvozanat konstantasi, alohida elektrodning potentsiallari va oppis eritmaning vodorod ko'rsatkichi. T = -0C**

Element zanjiri	E <sub>ni</sub>	E <sub>his</sub>	E <sub>noz</sub>	ΔE <sub>1</sub> = E <sub>sp</sub> - E <sub>noz</sub>	ΔE <sub>2</sub> = E <sub>his</sub> - E <sub>noz</sub>	lgK	K	π <sub>Cu uj</sub>	π <sub>Zn uj</sub>	E <sub>2</sub> <sup>his</sup>	E <sub>2</sub> <sup>his</sup>	pH	
												his	taj
												his	taj
(+)Cu/CuSO <sub>4</sub> //ZnSO <sub>4</sub> /Zn(-)													
(+)Cu/CuSO <sub>4</sub> //KCl/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hg(-)													
(+)Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> //KCl//ZnSO <sub>4</sub> /Zn(-)													
(+)Pt/[H <sup>+</sup> ] <sub>xg</sub> //KCl/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hg(-)													

**Elektrolitlarning suvli eritmalaridagi ionlari o'rtacha aktivlik koeffitsientlari orqali hisoblangan elektrod potentsiallari ( $t=25^{\circ}\text{C}$ )**

Elektrod	m, mol/1000g $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma_{\pm}$	$a_{\pm}$	$E^0$	$E_{\text{taj}}$	$E_{\text{naz}}$
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$						

Tajribalarning yakunida o'lchashlarning xatoliklari baholanadi.

**Hisoblash formulalari:**

Yakobi-Daniel elementining EYK ni quyidagi tenglamalardan hisoblanadi:

$$E_{\text{naz}} = \pi_{\text{Cu}}^0 - \pi_{\text{Zn}}^0 \quad (1); \quad E_{\text{xisob}} = \pi_{\text{Cu}}(\text{o'lch.}) - \pi_{\text{Zn}}(\text{o'lch.}) \quad (2);$$

$$E_{\text{taj}} = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}} \quad (3); \quad \Delta E_1 = E_{\text{taj}} \cdot E_{\text{naz}} \quad (4);$$

$$\Delta E_2 = E_{\text{taj}} - E_{\text{xisob}} \quad (5).$$

Muvozanat konstantasini oppis tenglamalari:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (6);$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \quad (7);$$

$$\lg K_a = zFE_{\text{taj}}/2,303RT \quad (8).$$

Elektrod potentsiallarini aniqlash tenglamalari:

$$E_{\text{taj}} = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{n.k.e.}} \quad (9);$$

$$\pi_{\text{Cu}} = E_{\text{taj}} + \pi_{\text{n.k.e.}} \quad (10);$$

$$E_{\text{taj}} = \pi_{\text{n.k.e.}} + \pi_{\text{Zn}} \quad (11);$$

$$\pi_{\text{Zn}} = \pi_{\text{n.k.e.}} - E_{\text{taj}} \quad (12).$$

Buf'er eritmaning pH ni Nernst tenglamasidan hisoblanadi:

$$E_{\text{taj}} = \pi_{\text{x.g.}}^0 + 0,0591 \lg a_{\text{N}^+} - \pi_{\text{n.k.e.}}^0 \quad (13)$$

$$E_{\text{taj}} = E_{\text{naz}} + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{naz}} - 0,0591 \text{pH} \quad (14),$$

$$\text{bu erda } E_{\text{naz}} = \pi_{\text{x.g.}}^0 - \pi_{\text{n.k.e.}}^0; \quad \lg a_{\text{H}^+} = \frac{E_{\text{taj}} - E_{\text{naz}}}{0,0591} \quad (15);$$

$$\text{pH}_{\text{bu}} = \frac{E_{\text{naz}} - E_{\text{taj}}}{0,0591} \quad (16),$$

bu erda  $T=298 \text{ K}$  da  $2,303RT/F=0,0591$ .

Elektrod potentsiallarini ionlarning o'rtacha aktivlik koeffitsientlari orqali hisoblash:

$$a_z = \gamma_z m \quad (17);$$

$$E(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{2,303 RT}{zF} \lg(a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Cu}}) \quad (18);$$

$$E(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = E_{\text{Zn}}^0 + \frac{2,303 RT}{zF} \lg(a_{\text{Zn}^{2+}} / a_{\text{Zn}}) \quad (19).$$

Galvanik elementlarning EYK va elektrod potentsiallarining nazariy qiymatlari:

$$E_{\text{ya-d}} = 1,10 \text{ V}; \quad E_{\text{N}} = 1,0183 \text{ V}; \quad \pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,521 \text{ V};$$

$$\pi_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V}; \quad \pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}; \quad \pi_{\text{x.r.}}^0 = 0,699 \text{ V};$$

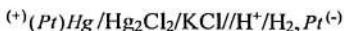
$$\pi_{\text{n.k.e}} = 0,2415 \text{ V (to'yingan eritma)}; \quad \pi_{\text{n.k.e}} = 0,2812 \text{ V (1,0 M eritma)};$$

$$\pi_{\text{n.k.e}} = 0,3341 \text{ V (0,1 M eritma)}.$$

### POTENSIOMETRIK TITRLASH

Indikator elektrodi potentsialining (yoki element EYK ning) sakrashi bo'yicha ekvivalent nuqta aniqlanadi. Indikator elektrodi, odatda, titrlanayotgan modda ionlariga nisbatan qaytar bo'ladi. Potentsiali eritmaning pH iga bog'liq bo'lgan elektroddan foydalanib, kislotaga yoki asosni neytrallash usulida potentsiometrik titrlanadi. Qaytar oksidlanish-qaytarilish sistemalari uchun indifferent elektrodlar qo'llaniladi. Cho'ktirish yoki kompleks hosil qilish usulida potentsiometrik titrlashda ishchi elektrod titrlash jarayonida cho'kma yoki kompleks hosil qiluvchi komponentga (ionga) nisbatan qaytar bo'lishi kerak.

**Elementlarning zanjiri:** potentsiometrik titrlash usulida quyidagi elementlar qo'llanishi mumkin:



To'yingan kalomel va vodorod elektrodlaridan iborat elementda kalomel elektrodi musbat bo'lib, u solishtirish elektrodi sifatida, vodorod elektrodi esa indikator elektrodi sifatida xizmat qiladi. Indikator

elektrodi sifatida xingidron qo'llanilsa, u kalomel yoki kumush xlorid elektrodlariga nisbatan musbat bo'ladi.

## LABORATORIYA ISHI

**Ishning maqsadi:** Xingidron elektrodi yordamida potensimetrik kislota-asos titrlash.

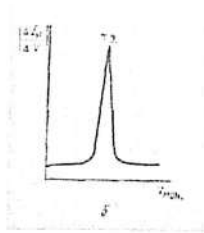
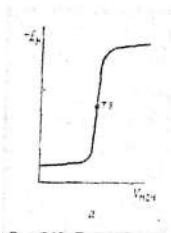
### AMALIY QISM

Indikator (xingidron) va solishtirish (kalomel) elektrodlaridan iborat galvanik element yig'iladi. Yacheykaga 5-10 ml titrlanishi kerak bo'lgan kislota yoki kislotalar aralashmasi quyiladi. Titrlanayotgan eritma va titrantning konsentratsiyalari yaqin bo'lishi kerak ( $\sim 0,25$  N). Avvalo titrant katta miqdorlarda qo'shiladi (0,5-1,0 ml) va har bir quyilgan ulushdan keyin eritma 2-4 minut davomida aralastirib turiladi. Zanjir EyuK ning o'zgarishi sezilarli bo'lib qolganda titrantning quyilayotgan ulushlari kamaytiriladi, ekvivalent nuqta yaqinida esa, titrlash tomchilarda amalga oshiriladi. EyuK ning katta o'zgarishlari kuzatilgan nuqtadan o'tgandan so'ng, ikkinchi ekvivalent nuqtaga yaqinlashguncha titrantning ulushlari yana oshiriladi.

Titrlash natijalaridan quyidagi bog'liqliklar tuziladi:

- solishtirish elektrodiga nisbatan o'lchangan indikator elektrodi potensialining quyilgan titrantning hajmidan bog'liqlik  $E=f(V_{MOH})$  grafigi tuziladi va titrlashning integral egrisi topiladi;
- elektrod potentsiali o'zgarishi  $\Delta E$  ning qo'shilgan titrant hajmi o'zgarishi  $\Delta V$  ga nisbatining qo'shilgan titrantning hajmi  $V_{MOH}$  dan bog'liqlik  $\Delta E/\Delta V=f(V_{MOH})$  grafigi tuziladi va titrlashning differensial egrisi topiladi;
- titrantning har bir qo'shilgan ulushidan keyingi EK ning tajribaviy  $E_{taj}$  qiymatidan (3) tenglama bo'yicha pH hisoblanadi,  $pH=f(V_{MOH})$  grafigi tuziladi va ekvivalent nuqta aniqlanadi.

Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini titrlayotganda  $pK_2-pK_1 \geq 4$  bo'lgan taqdirdagina potentsiallarning ikkita sakrashi aniq namoyon bo'ladi. Shu sababli kuchli kislotalar sifatida HCl,  $H_2SO_4$  va kuchsiz kislotalar sifatida  $CH_3COOH$ ,  $HCOOH$ ,  $H_3PO_4$  va boshqalar olinadi.  $pK_a > 8$  da neytrallanish nuqtasini aniqlab bo'lmay qoladi.



### 19-Rasm. Kuchli kislota bilan kuchli asos bilan potensiometrlik titrlash egrilari:

a-integral; b-differensial.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

24-Jad

#### Potensiometrlik titrlash natijalari

V <sub>MOH</sub> , ml	C <sub>ishq</sub> , g-ekv/l	E, V	V <sub>en.</sub> , ml	ΔE / ΔV	V <sub>en.</sub> , ml	pH	V <sub>en.</sub> , ml	pK <sub>1</sub> kuchli kis.	pK <sub>2</sub> kuch siz kis.	C <sub>kislota</sub> , g-ekv/l			V <sub>kislo</sub> , ml
										kuch li	kuch siz	kuch li	

Ekvivalent nuqtalarni aniqlayotganda  $E=f(V_{MOH})$  yoki  $pH=f(V_{MOH})$  bog'liqliklarining egrilanish sohalarida egrilarga urinmalar o'tkaziladi va hosil bo'lgan kesmaning o'rtasidan absissa o'qiga perpendikulyar tushirib, ekvivalent hajm  $V_{en}$  topiladi.

O'quv tajribasidagi kislota bilan titrlab bo'lgach, shu kislota (yoki kislotalar aralashmasining) noma'lum hajmi olinib, uning aniqlanadi.

Ekvivalent nuqtani aniqlashdagi o'lchash xatoliklari baholanadi.  
**Hisoblash formulalari:**

$$c_1 = c_{ishqar} \cdot V_{eknuq.1} / V_{kis}$$

$$c_2 = c_{ishqar} (V_{eknuq.2} - V_{eknuq.1}) / V_{kis}$$

bu erda  $V_{kis}$  titrlanayotgan eritmaning hajmi;  $S_{ishqor}$  ishqorning konsentratsiyasi;  $V_{ek.nuq.1}$  va  $V_{ek.nuq.2}$  – kuchli va kuchsiz kislotalarning ekvivalent nuqtalaridagi titrantning hajmlari;

$c_1$  va  $c_2$  – kuchli va kuchsiz kislotalarning konsentratsiyalari. Agar titrlanayotgan kislotalar aralashmasining konsentratsiyalari ma'lum bo'lsa, ekvivalent nuqtalar bo'yicha (1) va (2) tenglamalardan eritmadagi kuchli va kuchsiz kislotalarning nom'lum hajmlari  $V_{kis}$  aniqlanadi.

Eritmaning vodorod ko'rsatkichi Nernst tenglamasidan hisoblanadi:

$$pH = \frac{\pi_{sg}^0 - \pi_{nax}^0 - E_{uj}}{0,0591} \quad (3)$$

bu yerda  $E_{sg}^0 = 0,699V$ ;  $E_{nax}^0 = 0,2415V$ ;

$$T = 298 \text{ K da } 2,303 \text{ RT/F} = 0,0591$$

## ELEKTROLIT ERITMALARINING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

### Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

Elektr tokini o'tkazish qobiliyati qarshilik yoki elektr o'tkazuvchanliklar bilan xarakterlanadi. Har qanday o'tkazgichning qarshiligi uning uzunligiga  $l$  to'g'ri proporsional va yuzasiga  $S$  teskari proporsionaldir:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1)$$

bu yerda  $\rho$  solishtirma qarshilik bo'lib, o'tkazgichning uzunligi va yuzasi bir birlikka teng bo'lganda  $R$  ga teng.

Elektr o'tkazuvchanlik qarshilikka teskari bo'lgan kattalikdir:

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \alpha \cdot \frac{S}{l} \quad (2)$$

Elektr o'tkazuvchanlik  $\omega$  simenslarda o'lchanadi ( $1 \text{ Sm} = 1 \text{ Om}^{-1}$ ).

Solishtirma qarshilikka  $\rho$  teskari bo'lgan kattalik solishtirma elektr o'tkazuvchanlik  $\alpha$  deyiladi va u yuzasi  $1 \text{ sm}^2$  va  $1 \text{ sm}$  masofada joylashtirilgan 2 ta parallel elektrodlar orasidagi  $1 \text{ sm}^3$  hajmli eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga teng bo'ladi:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} (\text{Om}^{-1} \text{sm}^{-1} \text{ yoki } \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}) \quad (3)$$

Om qonuniga binoan, o'tkazgichdan o'tayotgan tokni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U \alpha \frac{S}{l} \quad (4)$$

va bu holda,

$$\frac{I}{S} = j = \alpha \frac{S}{l} \quad (5)$$

bu yerda:  $j = I/S$  – tok zichligi ( $A/sm^2$ ),  $U/l$  – maydon kuchlanganligi ( $V/sm$ ).

Elektr maydonning kuchi ta'sir qilguncha eritmadagi ionlar xaotik issiqlik harakati holatida bo'ladilar. Maydon ta'sirida ionlar harakati yo'nalgan holatga keladi. Bu harakatning tezligi maydon kuchlanganligiga proporsional bo'ladi:

$$U_{yo'nalgan} = u \cdot U/l,$$

bu yerda  $u$  – ionning elektr harakatchanligi deyiladi va  $u$  maydon kuchlanganligi bir birlikka teng bo'lgandagi ionning harakat tezligiga tengdir.

Kation va anionlar tashib o'tayotgan tokning zichligi ularning zaryadiga  $z$ , konsentrasiyasiga  $C$  ( $mol/sm^3$ ) va yo'nalgan harakat tezligiga  $u \cdot U/l$  proporsional-dir.

$$j_+ = z_+ C_+ u_+ \frac{U}{l} F; \quad j_- = z_- C_- v_- \frac{U}{l} F \quad (6)$$

bu yerda:  $F$  – Faradey soni;  $u_+$  va  $v_-$  – kation va anionlarning harakatchanligi.

Ikki xil ishoradagi ionlarning umumiy zichligi ( $z_+ C_+ = z_- C_- = z C$ , bo'lgani uchun)

$$j = j_+ + j_- = z C \frac{U}{l} F(u_+ + v_-) \quad (7)$$

ga teng bo'ladi.

(5) va (7) tenglamalarni solishtirib, eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini keltirib chiqaramiz:

$$\alpha = z C F (u_+ + v_-) \quad 8)$$

Kuchli elektrolitlar eritmalarda to'liq dissosilanadi (konsentrasiya juda katta bo'lmagan taqdirda), shuning uchun har qaysi ishorali ionlarning konsentrasiyasini  $S$  (molyar) orqali ifodalashimiz mumkin:  $S_i =$

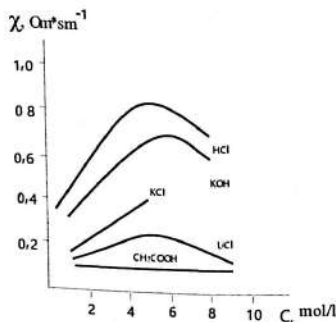
$v_i S/1000$ , bu yerda  $v_i$  – elektrolit molekulasidagi ayni ishorali ionlarning soni. Demak,

$$\alpha = z_+ v_+ CF(u_+ + v_-) / 1000 = z CF(u_+ + v_-) / 1000 \quad (9)$$

bu yerda:  $z_+ v_+ = z - I$  mol dagi  $g$ -ekv lar soni. (IX.48) tenglamadan shunday xulosa chiqarish mumkin: kuchli elektrolitning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi elektrolitning konsentrasiyasiga va ionlarning harakatchanligiga bog'liq.

Konsentrasiya ortishi bilan ionlar o'rtasidagi elektrostatik ta'sirlar natijasida ularning harakatchanligi kamayadi. Bu ta'sirlar solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentrasiyaga bog'liqlik grafigida maksimumlar paydo bo'lishiga olib keladi.

**20-rasm. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar solishtirma elektr o'tkazuvchanligining elektrolit konsentrasiyasiga bog'liqligi.**



(20-rasm). Konsentrasiya kam bo'lganda ionlar orasidagi masofa katta bo'ladi, elektrostatik ta'sirlar kuchsiz va konsentraciya ortishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning qiymati ko'payadi. Konsentraciya yanada ko'paytirilganda ionlararo ta'sir kuchayadi va ionlarning harakatchanligi konsentraciya ortishiga nisbatan ko'proq kamayib ketadi. Kuchsiz elektrolitlarni qutbli erituvchilarda eritilganda (dielektrik o'tkazuvchanligi katta bo'lgan) ham molekullarning bir qismi dissosilanmaydi. Kuchsiz

elektrolitlarning dissosilanish darajasi (ionlarga ajralgan molekullarning sonini eritilgan molekullarning umumiy soniga nisbati) konsentrsiyaga bog'liqdir. Konsentrlangan eritmalarda  $\alpha \ll 1$  bo'ladi va konsentrsiya  $C \rightarrow 0$  intilganda  $\alpha \rightarrow 1$ .

(8) tenglamadagi  $C$ , o'rniga uning  $C_+ = \alpha v_+ C / 1000$  qiymatini qo'ysak, kuchsiz elektrolitlar uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik tenglamasini keltirib chiqaramiz:

$$\alpha = z_+ v_+ \frac{\alpha C F (u_+ + v_-)}{1000} = z \frac{\alpha C F (u_+ + v_-)}{1000} \quad (10)$$

Kuchsiz elektrolit eritmalarida ionlarning konsentrsiyasi kam, orasidagi masofa esa katta bo'lganligi sababli ionlararo elektrostatik ta'sirlar bo'lmaydi. Shuning uchun ionlarning harakatchanligi eritmaning konsentrsiyasiga bog'liq emas. (10) tenglamadan ko'rinib turibdiki, kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi  $\alpha C$  ko'paytmasiga bog'liq. Eritmaning konsentrsiyasi unchalik katta bo'lmaganda konsentrsiya ortib borishi bilan  $\alpha C$  ko'paytmaning qiymatlari ko'payadi va solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ortadi. Lekin yuqori konsentrsiyalarda bu ko'paytma kamayadi va shu sababli, kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi, xuddi kuchli elektrolitlardagi kabi, maksimal qiymatga yetgandan so'ng kamayadi.

### **Ekvivalent va molyar elektr o'tkazuvchanlik.**

#### **Onzager nazariyasi. Ostvald qonuni.**

Elektrolitik dissosiasiya darajasi bilan bog'liq bo'lgan elektrolit eritmalarining elektr o'tkazish qobiliyatini tavsiflash uchungina ekvivalent  $\lambda$  yoki molyar  $\mu$  elektr o'tkazuvchanliklar qo'llaniladi:

$$\lambda = 1000 \alpha e / C ; \quad \mu = 1000 \alpha z / C$$

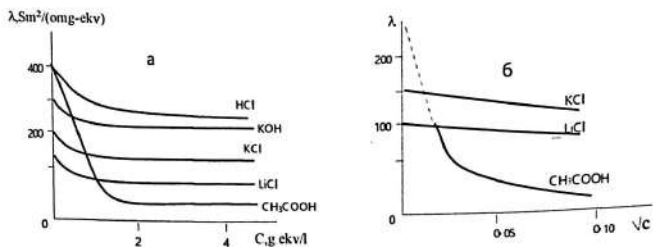
Demak, ekvivalent va molyar elektr o'tkazuvchanliklar o'zaro quyidagicha bog'langan  $\mu = z \lambda$ , bu yerda  $z$  – elektrolit molekulasidagi *g-ekv* lar soni.

Elektrolit eritmasida har bir ion atrofida ion atmosferasining bo'lishi ionlarning tormozlanishiga olib keladi:

–ion atmosferasining ionga qarama-qarshi tomonga harakati elektroforetik (yoki katoforetik) tormozlanishni keltirib chiqaradi;

-ionning orqasidagi ion atmosferasida ortiqcha miqdorda qarama-qarshi zaryadning bo'lishi relaksasion tormozlanishga olib keladi. Relaksasion tormozlanish asimmetrik effekt ham deyiladi: har qanday ion harakatlanayotganda uning ion atmosferasi sferik simmetriyasi buziladi. Harakatlanayotgan ion atrofidagi mavjud ion atmosferasining tarqalishi va yangi atmosferaning hosil bo'lishi bir onda sodir bo'lmaydi, uning tiklanishi uchun relaksasiya vaqti talab qilinadi. Natijada harakatdagi ionning oldida ion atmosferasi tashkil topishga, orqasida esa, to'la buzilishga ulgurmaydi. Shu sababli, harakatlanayotgan ionning oldidagi qarama-qarshi zaryadning zichligi bir oz kamroq, orqasida esa yuqoriroq bo'ladi. Bu relaksasion tormozlanishga olib keladi.

Eritmaning konsentrasiyasi ortishi bilan kuchli elektrolitlarda ionlar harakatchanligining va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning kamayishiga relaksatsion tormozlanish sababdir.



**21-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentrasiyaga (a) va  $\sqrt{c}$  (b) bog'liqligi.**

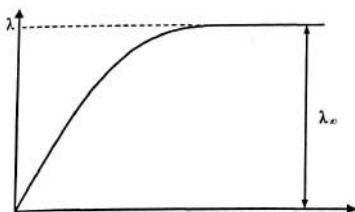
Debay va Gyukkelning elektrolit eritmalarini tuzilishining elektrostatik modeli asosida qilgan nazariy hisoblari suyultirilgan eritmalarda ( $C < 10^{-2} \text{ g-ekv/l}$ ), ionlarning o'zaro tormozlanishi sababli, elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi konsentrasiyaning kvadrat ildiziga proporsionalligini ko'rsatdi: kuchli elektrolitlarda  $\lambda = f(\sqrt{C})$  bog'lanish to'g'ri chiziq bilan ifodalanganadi. Bu bog'lanishni ifodalovchi tenglama

$$\lambda = \lambda_\infty - a\sqrt{C}$$

ko'rinishga ega, bu yerda  $\alpha$  – erituvchi tabiatiga, dielektrik singdiruvchanligiga, qovushqoqligiga, elektrolit tabiatiga va haroratga bog'liq bo'lgan o'zgarmas son. Elektroforetik va relaksasion tormozlanishlarning elektr o'tkazuvchanlikka ta'sirini ko'rsatadigan Debay va Gyukkelning ifodasiga Onzager nazariyasida aniqliklar kiritilgan va elektroforetik effekt uchun  $\sigma_p \sqrt{C}$  va relaksasion effekt uchun  $\sigma_p \lambda_c \sqrt{C}$  ifodalarni hamda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentrasiyaga bog'liqligi uchun  $\lambda = \lambda_\infty - (\sigma_p + \sigma_p \lambda_\infty) \sqrt{C}$  ifoda keltirib chiqarilgan.

Suyultirilgan eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini aniqlayotganda qiziqarli qonuniyatni kuzatish mumkin. Masalan,  $K_2SO_4$  va  $Na_2SO_4$  eritmalari  $\lambda$  larining chegara qiymatlari orasidagi farq 23,5 ga ( $\lambda_{\infty, K_2SO_4} = 153,4$  va  $\lambda_{\infty, Na_2SO_4} = 129,9$ ) teng. Xuddi shunday farq  $\lambda_{\infty, K_2Cr_2O_7}$  va  $\lambda_{\infty, Na_2Cr_2O_7}$  lar uchun ham kuzatiladi. Bundan suyultirilgan eritmalarda har qaysi ion o'zining  $\lambda$  siga ega degan

1/C  
**22-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning 1/C ga bog'liqligi.**



Xulosa chiqadi. Cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmalarida ( $C \rightarrow 0$ ) ionlararo ta'sir yo'qoladi va  $\lambda$  chegaraviy qiymatga intiladi:  $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$  (3-rasm). Kolraush qonuniga binoan  $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$ , bu yerda:  $\lambda_+$  va  $\lambda_-$  – kation va anionlarning harakatchanligi. Kuchli elektrolitlarda  $f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$

elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deyiladi. Kuchli elektrolitlar konsentrlangan eritmalarda ham yuqori  $\lambda$  ga ega. Konsentrasiya ortishi bilan  $\lambda$  ning qiymatlari ionlar harakatchanligining kamayishiga bog'liq ravishda kamayadi.

Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida ionlararo ta'sirlar kuchsiz bo'ladi va har qanday konsentrasiyada ionlar bir-biridan erkin harakatlanadi.

Kuchsiz elektrolitlar uchun  $\lambda = f(C)$  bog'liqligi amalda dissosilanish darajasining o'zgarishi bilan ifodalanadi:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \text{ yoki } \lambda = \alpha \lambda_{\infty}.$$

Kuchsiz elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi, xuddi kuchli elektrolitlar kabi, konsentrasiya ortishi bilan kamayadi, lekin buning sababi dissosilanish darajasining kamayishidir. Kuchsiz elektrolitlarning  $\lambda$  si suyultirilgan eritmalarda ham juda kichik va cheksiz suyultirishga yaqinlashgan sari keskin ortadi (3-rasm):  $C \rightarrow 0$  da  $\lambda \rightarrow \infty$  ga intiladi.  $\lambda = f(\sqrt{C})$  bog'liqlik kuchsiz elektrolitlarda chiziqli emas, lekin kichik konsentrasiyalarda  $\lambda = f(\sqrt{\alpha C})$  bog'lanish chiziqli bo'ladi.

Massalar ta'siri qonuniga binoan konsentrasiya bilan dissosilanish darajasi orasidagi (5) munosabatni keltirib chiqargan edik.

Agar  $\alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_{\infty}}$  ekanligini hisobga olsak va konsentrasiyani  $\nu = \frac{1}{C}$  suyultirish bilan ifodalasak,

$$K = \frac{\lambda_1^2}{\lambda_{\infty} \nu (\lambda_{\infty} - \lambda_1)}$$

Ostvaldning suyultirish qonuni tenglamasini ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orqali ifodasini keltirib chiqaramiz.

## LABORATORIYA ISHI

### ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

**Ishtin maqsadi:** - kuchli elektrolitning solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarini hamda elektr o'tkazuvchanlik koeffitsientini aniqlash;

- kuchsiz elektrolitning solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini aniqlash;

- kuchsiz elektrolitning dissosilanish darajasini va disosilanish konstantasini aniqlash;

- qiyin eruvchan tuzning konsentratsiyasini va eruvchanlik ko'paytmasini aniqlash.

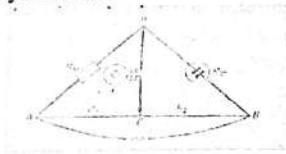
**Topshiriqlar:** - kuchli va kuchsiz elektrolitlar solishtirma elektr o'tkazuvchanliklarining konsentratsiyaga bog'liqliklarini  $\alpha=f(c)$  solishtiring;

- kuchli elektrolitning  $\lambda_{\infty}$  ni topish uchun  $\lambda=f(\sqrt{c})$  va  $\lambda=f(1/c)$  grafiklarini tuzing;

- kuchsiz elektrolitning  $\lambda_{\infty}$  chegaraviy qiymatini topish uchun  $\lambda=f(\sqrt{ac})$  grafigini tuzing.

### AMALIY QISM

Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlash uchun Kolraush-Uitston ko'prigidan foydalaniladi.



#### 23-Rasm. Kolraush ko'prigi:

AB- reoxord;

R<sub>1</sub> va R<sub>2</sub>- ko'prik elkalari;

C- xarakatlanuvchi kontakt;

T- nol-asbob (ossillograf);

R<sub>M</sub>-magazinlar qarshiligi;

R<sub>X</sub>-elektrolit eritmasi solingan idish.

Elektrolit konsentratsiyasini o'zgartiruvchi va elektrodning qutblanishini keltirib chiqaruvchi elektroliz jarayonining oldini olish maqsadida tovush chastotasiga ega bo'lgan generator yordamida yuqori chastotali tok ishlatiladi. O'zgaruvchan tok zanjirida aktiv qarshilik (omik qarshilik) R dan tashqari reaktiv qarshilik R<sub>CL</sub> ham mavjud, u o'z navbatida sig'im (c) va induktiv (L) qarshiliklardan iborat. Zanjirning to'la qarshiligi impedans deyiladi. Ushbu holda muvozanat qarshiliklarning nisbati (1) bilan emas, balki impedanslarning nisbati bilan belgilanadi. Reaktiv qarshilikni maksimal kamaytirish uchun ulash simlarini qisqa olish, kontaktlarni yaxshilab tozalash va payvandlash, ko'prik zanjirlarini ekranlash va ekranni erga ulash kerak. Ammo ushbu tadbirlar elektr yacheykasining sig'im qarshiligini batamom yo'qota olmaydi, lekin sig'im qarshiligi aktiv (omik) qarshilikka nisbatan juda kichik bo'lganligi sababli, hisoblashlarda (3) tenglamadan foydalaniladi. Sig'im qarshiligini batamom yo'qotish mumkin bo'lmagani uchun ossillograf ekranidagi sinusoidning minimal

amplitudasiga javob beruvchi tok kuchining eng kichik qiymatini beruvchi C konstantning holati topiladi.

### 1. Idish doimiysini aniqlash

Yuzasi  $1 \text{ sm}^2$  va orasidagi masofa  $1 \text{ sm}$  bo'lgan ikki elektrod orasidagi ionlarning o'tkazuvchanligi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi. Lekin aslida elektrodning atrofidagi ionlar ham elektr tokini o'tkazishda qatnashgani uchun elektr o'tkazuvchanlik  $\omega$  solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka teng bo'lmasada, unga proporsional bo'ladi. (3) tenglamadagi proporsionallik koeffitsienti  $k$  idish doimiysi deyiladi, uning qiymati  $l/s$  nisbatga bog'liq. Idish doimiysini topish uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanligi aniq bo'lgan standart elektrolit eritmalarning (KCl, NaCl) bir necha konsentratsiyadagi qarshiliklari o'lchanadi va  $k$  ning qiymati (4) tenglamadan hisoblanadi. Idish doimiysini topish uchun eritmalar  $0,02 \text{ N}$  li KCl eritmasini ketma-ket suyultirish  $0,01$ ;  $0,005$ ;  $0,001$  bilan tayyorlanadi. Barcha tajribalarda idishdagi eritmaning hajmi bir xil bo'lishi shart. Idish distillangan suvda, keyin 2-3 marta o'rganilayotgan konsentratsiyali eritmada chayiladi. So'ngra idishga  $20 \text{ ml}$   $0,02 \text{ N}$  li KCl eritmasi pipetka yordamida quyiladi, bunda elektrodlar eritmaga to'liq botirilganligiga iqrar bo'lish lozim. Eritma solingan idish o'lchash sxemasiga ulanadi, 10-15 min. Davomida termostatlangandan so'ng o'lchashlar boshlanadi.

Harakatchan kontaktning reoxordning o'rtasiga qo'yib, magazinlar qarshiligi yordamida CD diagonalidan minimal tok o'tishiga erishiladi. Bu sharoitda (2) tenglamaga muvofiq  $R_M$  ning qiymati  $R_x$  ga teng bo'ladi, chunki  $l_2/l_1=1$ . So'ngra  $R_M$  ning qiymatini 10-15% ga kamaytirib yoki ko'paytirib, harakatchan kontakt yordamida CD diagonalidagi tok kuchining minimal holati topiladi. Bunday o'lchashlar tajriba xatosining kam bo'lishini ta'minlaydi. Elektr o'tkazuvchanlikni hisoblash uchun  $R_x$  ning o'rtacha qiymatidan foydalaniladi. Juda kichik konsentratsiyalarda elektrolitning elektr o'tkazuvchanligi suv

( $\omega \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ ) bilan solishtirarli bo'lib qolgan uchun, hisoblarda

buni e'tiborga olish zarur:  $\omega_0 = \omega_{eritma} - \omega_{H_2O}$ . Tajriba natijalari 25-jadvalga yoziladi.

## Idish doimiysini aniqlash natijalari

T,K	c, g-ekv/l	R <sub>M</sub> , Om	l <sub>1</sub> , mm	l <sub>2</sub> , mm	R <sub>KCl</sub> , Om	R <sub>KCl</sub> , Om	α·10 <sup>3</sup> Sm/sm	k, sm <sup>-1</sup>	k <sub>p</sub> , sm <sup>-1</sup>
298	0,02 0,01 0,005 0,001						2,7670 1,4130 0,7177 0,1469		

2. Kuchli elektrolitning  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\lambda_{\infty}$  va  $f_{\lambda}$  qiymatlarini aniqlash

Xuddi idish doimiysini aniqlagandagi kabi, kuchli elektrolitning qarshiligi  $R_x$  ni 0,1 dan 0,0001 g-ekv/l gacha bo'lgan konsentratsiyalar oralig'ida o'lchanadi. Buning uchun elektrod va stakanlar 2-3 marta distillangan suvda, so'ngra o'rganilayotgan konsentratsiyali eritmada chayiladi, shundan keyin 20 ml kuchli elektrolit solinadi va eritmaning qarshiligi o'lchanadi. (3) va (5) tenglamalardan  $\alpha$  va  $\lambda$  lar hisoblanadi (suvning elektr o'tkazuvchanligi  $s=0,001$  g-ekv/l va past konsentratsiyalarda hisobga olinadi.  $\lambda=f(\sqrt{c})$  yoki  $\lambda=f(1/c)$  bog'liqliklardan ordinatadagi kesma bo'yicha yoki elektr o'tkazuvchanlikning cheksiz suyultirishdagi maksimal qiymati bo'yicha  $\lambda_{\infty}$  va (6) tenglamadan barcha konsentratsiyalar uchun elektr o'tkazuvchanlik koeffitsientlari hisoblanadi. Natijalar 26-jadvalga yoziladi.

## 26-jadval

Kuchli elektrolitning  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\lambda_{\infty}$  va  $f_{\lambda}$  qiymatlari

s, g-ekv/l	R <sub>M</sub> , Om	l <sub>1</sub> , mm	l <sub>2</sub> , mm	R <sub>x</sub> , Om	R <sub>x</sub> , Om	α <sub>er</sub> , Sm/sm	α <sub>er</sub> α <sub>n20</sub> Sm/sm	λ, Sm·sm <sup>2</sup> /g-ekv	λ <sub>∞</sub>	f <sub>λ</sub>
0,10 0,05 0,01 0,005 0,001 0,0001										

$k_{idish} =$  ;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;  $\alpha = f(c)$ ;  $\lambda = f(\sqrt{c})$ ;  $\lambda = f(1/c)$  grafiklari tuziladi.

### 3. Kuchsiz elektrolitning $\kappa$ , $\lambda$ , $\lambda_{\infty}$ , $\alpha$ va $K_{dis}$ qiymatlarini aniqlash

Kuchsiz elektrolitning 0,5 dan 0,001 g-ekv/l gacha bo'lgan konsentratsiyalari uchun  $R_x$  qiymatlari o'lchanadi. (3), (5), (7), (8) va (9) tenglamalardan kuchsiz elektrolitning  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\lambda_{\infty}$ ,  $\alpha$  va  $K_{dis}$  qiymatlari hisoblanadi va 28-jadvalga yoziladi.  $\kappa = f(c)$ ,  $\lambda = f(c)$  va  $\lambda = f(\sqrt{ac})$  grafiklari chiziladi. Ionlarning elektr o'tkazuvchanliklari [1;2] lardan topiladi.

27-jadval

#### Ayrim elektrolitlarning 25<sup>o</sup>C dagi $K_{dis}$ va $\lambda_{\infty}$ qiymatlari

Elektrolitlar	Sirka kislotalari CH <sub>3</sub> COOH	Limon kislotalari C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> OH(COOH) <sub>3</sub>	Chumoli kislotalari HCOOH	Propion kislotalari C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH	Qaxrabo kislotalari CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>
$K_{dis}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$ $1,8 \cdot 10^{-5}$ $4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$ $2,9 \cdot 10^{-5}$
$\lambda_{\infty}$ , Sm·sm <sup>2</sup> / g-ekv	391	383	404	386	581

28-jadval

#### Kuchsiz elektrolitning $\kappa$ , $\lambda$ , $\lambda_{\infty}$ , $\alpha$ i $K_{dis}$ qiymatlari k idish =;

t=25<sup>o</sup>C

c, g-ekv/l	R <sub>M</sub> , Om	l <sub>1</sub> , mm	l <sub>2</sub> , mm	R <sub>x</sub> , Om	R <sub>κ</sub> , Om	$\kappa_{cr}$ , Sm/sm	$\kappa_{cr}$ $\kappa_{H_2O}$ , Sm/sm	$\lambda$ , Sm·sm <sup>2</sup> / g-ekv	$\lambda_{\infty}$	$\alpha$	$K_{dis}$	$\Delta K_{dis}$
0,10												
0,05												
0,01												
0,005												
0,001												
0,0001												

#### 4. Qiyin eruvchan tuzning eruvchanligini va eruvchanlik ko'paytmasini aniqlash

Qiyin eruvchan tuzning to'yingan eritmasida konsentratsiya juda kam bo'lganligi sababli, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik cheksiz suyultirilgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi bilan bir xildir. Shunga

ko'ra  $\lambda_{\infty}$  ning nazariy qiymatlari dan olinadi:  $1/2Ca^{2+}:\lambda_{25}=59,5$ ;  $1/2SO_4^{2-}:\lambda_{25}=80$  va  $\lambda_{\infty}=139,5$ .

Tajribada  $CaSO_4$  to'yingan eritmasining  $R_x$  va  $\alpha_{er}$  qiymatlarini aniqlab, (10) va (11) tenglamalardan eritmaning konsentratsiyasi va g-ion/lardagi eruvchanlik ko'paytmasi hisoblanadi.

O'lchash natijalarining xatoliklari baholanadi.

## 29-jadval

### Qiyin eruvchan tuzning eruvchanligi va eruvchanlik ko'paytmasi

To'yingan eritma	R M. o m	l <sub>1</sub> m	l <sub>2</sub> m	R x. o m	$\bar{R}_x$ Om	$\alpha_{er}$ Sm/ sm	$\alpha_{er}$ $\alpha_{120}$ Sm/ sm	$\lambda_{\infty}$ Sm·sm <sup>2</sup> / g·ekv		s, g·ion/l		L, (g·ion/l) <sup>2</sup>	
								Jadval [1]	Jadval [8]	ta j	Jadval [8]	taj.	
CaSO <sub>4</sub> ; Ca(OH) <sub>2</sub> ; CaCO <sub>3</sub> ; CaHP O <sub>4</sub> ; BaSO <sub>4</sub> ; CdCO <sub>3</sub> ; Cd(OH) <sub>2</sub> ; CuS.								139,5	5,8 3*1 0 <sup>-2</sup>		3,4*1 0 <sup>-5</sup>		

$k_{idish}$ ; t = 25°C

### Hisoblash formulalari:

$$R_M / R_x = R_1 / R_2 = \frac{l_1}{l_2} \quad (1);$$

$$R_x = R_M \cdot \frac{l_2}{l_1} \quad (2);$$

$$\alpha = k_W = k / R_x = \frac{k}{R_M} \cdot \frac{l_1}{l_2} \quad (3);$$

$$k = \alpha_{u20} R_{KVT} = \alpha_{u20} \cdot \frac{l_2}{l_1} \cdot R_M \quad (4);$$

$$\lambda = 1000\alpha/c \quad (5);$$

$$f_{\lambda} = \lambda / \lambda_{\infty} \quad (6);$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_x + \lambda_y \quad (7);$$

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty} \quad (8);$$

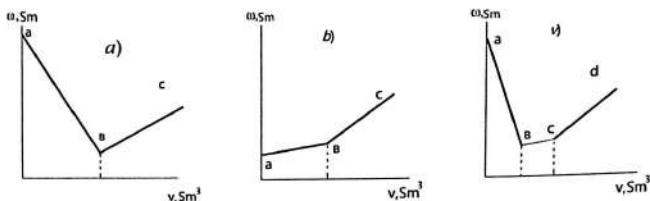
$$K_{dis} = c\alpha^2 / (1 - \alpha) \quad (9);$$

$$c = 1000 (\alpha_{critma} - \alpha_{n20}) / \lambda_{\infty} \quad (10);$$

$$L = c_m^{v+} c_A^{r-} \quad (11)$$

### KONDUKTOMETRIK TITRLASH

Bu usul bilan rangli yoki loyqa eritmalardagi elektrolit konsentrasiyasini aniqlash va indikator tanlash qiyin bo'lgan hollarda kislotalar aralashmasini titrlash mumkin. Titrlash natijasida bir turli ionlarning ikkinchi turli ionlarga almashinishi elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishiga olib keladi va bu o'zgarish ekvivalent nuqtani aniqlashga imkoniyat yaratadi. Masalan, *HCl* kislotasini *NaOH* ishqori bilan titrlaganimizda vodorod ionlarining o'rnini harakatchanligi kamroq bo'lgan natriy ionlari egallaydi, chunki vodorod ionlari gidroksil ionlari bilan deyarli dissosilanmaydigan suvni hosil qiladi. Eritmadagi barcha  $H^+$  ionlarning  $OH^-$  ionlari



#### 24-rasm. Kislotalarni kuchli asos bilan konduktometrik titrlashda elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi:

a) kuchli kislotaning eritmasi; b) kuchsiz kislotaning eritmasi; v) kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasi; *V*- titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi.

bilan to'la neytrallanishi kuzatilmaguncha eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kamayib boradi (24, a-rasm). Eritmaga ishqor quyishni yana davom ettirganimizda  $H^+$  ionlarining o'rnini egallagan  $Na^+$  ionlari va ayniqsa  $OH^-$  ionlari hisobiga elektr o'tkazuvchanlik yana ortib boradi.

Lekin,  $\text{OH}^-$  ionlarining elektr o'tkazuvchanligi  $H^+$  ion-larining elektr o'tkazuvchanligidan kichik ( $\lambda_{\text{OH}^-} < \lambda_{H^+}$ ) bo'lganligi sababli, ekvivalent nuqtadan keyingi ( $\text{bc}$ ) elektr o'tkazuvchanlikning ortib borishi, uning ( $\text{ae}$ ) qismidagi elektr o'tkazuvchanlikning kamayib borishidan sekinroq bo'ladi ( $\text{bc}$  chiziq  $\text{ae}$  chiziqdan yotiqroq ko'rinishga egadir).

Kuchsiz kislalani kuchli asos bilan titrlaganda (24, *b-rasm*), kam dissosilangan kuchsiz kislolaning o'rniga uning kuchli dissosilanuvchi tuzi hosil bo'lishi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi ( $\text{ae}$  qism). Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik gidroksil ionlarining paydo bo'lishi hisobiga tezroq ortib ketadi va  $\text{bc}$  chiziq tikkarok ko'rinishga ega bo'ladi.

Kuchli va kuchsiz kislotalarning aralashmasini titrlaganda (24, *v-rasm*), birinchi navbatda, kuchli kislota ishqor bilan reaksiyaga kirishadi va kuchli kislota to'la neytrallanib bo'lgandan so'ng, kuchsiz kislota ishqor bilan ta'sirlasha boshlaydi. Kuchli kislolaning neytrallanishi natijasida elektr o'tkazuvchanlik avvaliga kamayib boradi ( $\text{ae}$ ), kuchsiz kislolaning titrlanishi natijasida hosil bo'lgan kuchsiz kislolaning yaxshi dissosilanuvchi tuzi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortadi ( $\text{bc}$ ). Ikkinchi ekvivalent nuqtadan ( $c$ ) keyingi elektr o'tkazuvchanlikning ortishi ( $cd$ ) eritmadagi ortiqcha gidroksil ionlarining paydo bo'lishi hisobiga boradi. Shunday qilib,  $\text{e}$  va  $c$  nuqtalar kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini titrlaganda hosil bo'lgan ekvivalent nuqtalardir.

Konduktometrik titrlash Kolraush sxemasi yordamida, elektrodlar tushirib qo'yilgan idishda olib boriladi. Idishdagi elektrodni ko'prikkala ulagandan keyin harakatchan kontakti reoxordning o'rtasiga qo'yiladi va magazinlar qarshiligi  $R_m$  ning tok kuchi kichik bo'lgandagi qiymati tanlab olinadi. Keyin bir xil ulushlar bilan (eritmani aralastirib turgan holda) byuretkaga orqali  $0,5 \text{ ml}$  dan titri aniq bo'lgan ishqor eritmasi tomizib boriladi. Har qaysi ulush tomizilgandan so'ng qarshilik aniqlanadi va elektr o'tkazuvchanlikning qiymatini ordinataga, ishqorning tomizilgan hajmini absissa o'qlariga qo'yib, konduktometrik titrlash grafigi chiziladi. Bunda 24-rasmda ko'rsatilgan siniq chiziqlar hosil bo'ladi va chiziqlarning singan nuqtalari ekvivalent nuqtalarga mos keladi.

## LABORATORIYA ISHI

**Ishning maqsadi:** Ekvivalent nuqtani, elektrolitlarning eritmadagi g-ekv lar sonini va elektrolitlar aralashmasi eritmasining tarkibini aniqlash.

**Ishning mohiyati:** Konduktometriya elektrolit eritmasi elektr o'tkazuvchanligining o'zgarishi bo'yicha ekvivalent nuqtani topish usuli bo'lib, u turlicha harakatchanlikka ega bo'lgan ionlarning konsentratsiyasi titrlash jarayonida kimyoviy reaksiya borishi natijasida o'zgarishiga asoslangan.

### AMALIY QISM

Titrlash 1-2 ml li mikrobyuretkada yordamida platina elektrodleri tushirilgan yacheykada olib boriladi. Konduktometrik titrlashda idishning doimiysini aniqlash talab qilinmaydi, chunki maqsadi faqat ekvivalent nuqtani topishdan iborat. Lekin titrlash davomida eritmaning hajmi kuchli o'zgarib ketishiga yo'l qo'ymaslik kerak, aks holda suyultirish natijasida elektr o'tkazuvchanlik pasayib ketadi. Shu sababli iloji boricha yuqori konsentratsiyali titrant ishlatiladi. Yacheykaga 5-10 ml 0,25 N li kislota quyiladi, elektrodler tushiriladi va Kolraush ko'prigiga ulanadi. Harakatlanuvchi kontakti reoxordning o'rtasiga qo'yib, qarshiliklar magazinidan  $R_M$  ning qiymati topiladi. Ushbu qiymat (1) tenglamaga muvofiq  $I_2/I_1 = 1$  da eritmaning qarshiligi  $R_x$  ga teng va ko'priq diagonali bo'yicha tok kuchi minimal qiymatga ega bo'ladi. Eritmaning qarshiligi  $R_x$  bir necha marta aniqlanadi va o'rtacha qiymat olinadi. So'ngra, eritmani magnit aralastirgich yordamida aralastirib turgan xolda, byuretkadan 0,1 sm<sup>3</sup> ulushlarda ishqorning 2,0 N li titrlangan eritmasidan quyib boriladi. Har bir quyilgan ishqorning aniq hajmi topiladi, eritmaning  $R_x$  qarshiligi va elektr o'tkazuvchanligi  $\omega$  hisoblanadi.  $1/R = f(V_{NaOH})$  yoki  $\omega = f(V_{NaOH})$  bog'liqlik grafigi chiziladi. Grafikda to'g'ri chiziqli bog'lanish sohalariga ega bo'lgan siniq chiziq hosil bo'ladi, ushbu siniq chiziqning kesishgan nuqtasi ekvivalent nuqtaga javob beradi. Chiziqlar to'g'ri bo'lishi uchun titrlanayotgan eritmaning hajmi deyarli o'zgarmasligi kerak, shuning uchun titrlashga ishqorning yuqoriroq konsentratsiyasi olinadi (titrantning

konsentratsiyasi titrlanayotgan eritmaning konsentratsiyasidan 5-10 marta yuqori bo'lishi kerak), hamda titrlanayotgan kislotaga eritmasiga 150 ml distillangan suv quyiladi.

Ekvivalent nuqtada kislotaga va ishqor eritmalarining g-ekv lar soni teng  $V_{x}c_x = V_{T}c_T$  (bu erda  $c_x$  va  $c_T$  eritmaning va titrantning g-ekv/l lardagi konsentratsiyalari) bo'lgani uchun, titrlanayotgan eritmaning konsentratsiyasini yoki hajmini yuqoridagi tenglamalardan aniqlash mumkin.

Olingan natijalar quyidagi jadvallarga yoziladi.

30-jadval

**Kislotaga yoki kislotalar aralashmasini ishqor bilan konduktometrik titrlash natijalari (o'quv tajriba)**

$t = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{kisl}} = 0,25 \text{ N}$ ;  $C_{\text{ishqor}} = 2,0 \text{ N}$ .

$V_{\text{kisl}}, \text{sm}^3$	$V_{\text{ishqor}}, \text{sm}^3$	$l_1, \text{mm}$	$l_2, \text{mm}$	$l_1/l_2$	$R_M, \text{Om}$	$R_x, \text{Om}$	$\omega, 1/\text{Om}$
5,0	0						
	0,1						
	0,2						
	0,3						

31-jadval

**Noma'lum hajmli (yoki konsentratsiyali) kislotaga yoki kislotalar aralashmasini ishqor bilan titrlash natijalari (tekshiruv tajribasi)**

$t = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{kisl}} = 0,25 \text{ N}$ ;  $C_{\text{ishqor}} = 2,0 \text{ N}$ .

$V_{\text{kisl}}, \text{sm}^3$	$V_{\text{ishqor}}, \text{sm}^3$	$l_1, \text{mm}$	$l_2, \text{mm}$	$l_1/l_2$	$R_M, \text{Om}$	$R_x, \text{Om}$	$\omega, 1/\text{Om}$	$C_{\text{kisl}}, \text{g-ekv/l}$
x	0							x
	0,1							
	0,2							
	0,3							

Tajriba yakunida o'lchash xatoliklari baholanadi.

**Hisoblash formulalari:**

$$R_x = R_M \cdot \frac{l_1}{l_2} \quad (1);$$

$$\omega = \frac{1}{R_x} = \frac{1}{R_M} \cdot \frac{l_2}{l_1} \quad (2);$$

$$n = V_{\text{t,ekv}} \cdot C_T \cdot 10^{-3} \quad (3),$$

bu erda  $C_T$  titrant eritmasining g-ekv/l dagi konsentratsiyasi;

$V_{\text{t,ekv}}$  - ekvivalent nuqtaga mos keluvchi titrant eritmasining hajmi,  $\text{sm}^3$ .

## KIMYOVIY KINETIKA

### Tezlik doimiysi haqida tushuncha. Tezlik doimiysini hisoblash usullari

Tezlik doimiysi reaksiyaning kinetik tenglamasidagi proporsionallik koeffitsienti bo'lib, reaksiya tezligining reagentlar konsentrasiyasiga bog'likligini ifodalaydi. Masalan,  $aA + bB = cC + dD$  ko'rinishidagi bimolekulyar gomogen reaksiyalar uchun tezlik tenglamasi

$$V = k[A]^a[B]^b$$

ko'rinishida ifodalanadi.

Agar ikkala reagentlar konsentrasiyasi 1 mol/l ni tashkil qilsa  $V = k$ , ya'ni «tezlik doimiysi» — reagentlarning boshlangach konsentrasiyasi 1 mol/l bo'lgandagi reaksiya tezligidir va u ta'sirlashuvchi moddalar kimyoviy tabiatining reaksiya tezligiga ta'sirini ifodalaydi.

Tezlik doimiysi reagentlar konsentrasiyasiga bog'liq emas, lekin reaksiya o'tkaziladigan haroratga, eritma ion kuchiga, organik erituvchi tabiatiga va katalizator yoki ingibitor ishtirokiga bog'liq. U berilgan sharoitda (faza, muhit, harorat, eritma ion kuchi va boshq) reaksiyani kinetik jixatdan tavsiflaydi. Tezlik doimiysini o'lcham birligi kimyoviy reaksiyaning tartibiga bog'liq:

1 — tartibli uchun vaqt<sup>-1</sup> (s<sup>-1</sup>, soat<sup>-1</sup>); 2 — tartibli uchun (mol/l)<sup>-1</sup>; 3 — tartibli uchun esa (mol/l)<sup>-2/s</sup>.

#### Tezlik doimiysini hisoblash usullari

An'anaviy usullar oddiy reaksiyalar uchun tezlik doimiysini sodda ko'rinishdagi  $n$  — tartibli tenglamalar:

$$V = kC_A^n \text{ yoki } V = kC_A^\alpha C_B^\beta$$

yordamida topishga imkon beradi. Bu usullar reagentlarning ( $C_A$  yoki  $C_B$ ) ma'lum konsentrasiyasida reaksiyaning tezligini aniqlashga asoslangan. Reagentlar (A va B) bo'yicha aniq tartibli reaksiya uchun tezlik doimiysi

$$k = V/C_A^n \text{ yoki } k = V/C_A^\alpha C_B^\beta$$

ko'rinishda aniqlanadi.

Masalan  $A + B \rightarrow C$  ko'rinishdagi reaksiya uchun (bunda A va B — reagentlar, C — reaksiya mahsuloti) quyidagi kinetik natijalar olingan:

№	$C_A^0$ mol/l	$C_B^0$ mol/l	Boshlangich tezlik mol/l <sup>-1</sup> c <sup>-1</sup>
1	0,20	0,10	0,20
2	0,40	0,10	0,80
3	0,40	0,20	0,80

Daslabki A va B reagentlar bo'yicha hususiy tartiblar boshlangich tezlik usuli bilan quyidagi tenglama yordamida aniqlanadi.

$$\left(\frac{C_{A2}^0}{C_{A1}^0}\right)^a \approx \left(\frac{V_2^0}{V_1^0}\right)$$

Bundan A reagent bo'yicha reaksiya tartibi 2:  $\left(\frac{0,40}{0,20}\right)^a = \frac{0,80}{0,20}$

B reagent bo'yicha reaksiya tartibi esa 0:  $\left(\frac{0,20}{0,10}\right)^b = \frac{0,80}{0,80}$

$V = kC_A^2 C_B^0$  yoki  $V = kC_A^2$  tenglamadan tezlik doimiysi topiladi:  $k = V/C_A^2$

Masalan 1-tajriba uchun  $k = 0,20/0,20^2 = 5,0$  mol<sup>-1</sup> l<sup>-1</sup> c<sup>-1</sup>

Mos ravishda 2-tajriba uchun  $k = 0,80/0,40^2 = 5,0$  mol<sup>-1</sup> l<sup>-1</sup> c<sup>-1</sup>

Vaqt bo'yicha reagent konsentrasiyasining o'zgarishi, ya'ni integral kinetik tenglamadan olingan kinetik egri chiziq koordinatalari bir chiziqda yotadi. Kinetik tenglamaning integral ko'rinishidan va tajriba natijalaridan tezlik doimiysi qiymati hisoblanadi.

Reagentlar konsentrasiyasining vaqt bo'yicha o'zgarishi natijalaridan reaksiyaning topilgan differensial kinetik tenglamasi orqali turli xil vaqt oralig'lar uchun tezlik doimiysi hisoblanadi va uning o'rtacha qiymati olinadi, differensial tenglama integral kinetik tenglamaga o'tkaziladi.

Murakkab efrining ishqoriy sovunlanish reaksiyasi ikkinchi tartibli bo'lib differensial tenglama orqali quyidagi ko'rinishda ifodalanadi:

$$V = -\frac{dC_{ef}}{dt} = kC_{ef}^2$$

Bunda  $C_{ef}^0$  va  $C_{ef}$  — efring mos idishdagi boshlangich vaqt bo'yicha konsentrasiyalari,

Vaqt min	Efir konsentratsiyasi Mol/l
0	0,0100
3	0,00740
15	0,00363
25	0,00254

Berilgan differensial kinetik tenglamaning integral holati quyidagicha bo'ladi:

$$1/C_{ef}^0 - 1/C_{ef} = kt$$

bundan tezlik tezlik doimiysini hisoblash tenglamasiga ega bo'lamiz.

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C_{ef}} - \frac{1}{C_{ef}^0} \right) \quad \text{yoki} \quad k = \frac{1}{t} \left( \frac{C_{ef}^0 - C_{ef}}{C_{ef} \cdot C_{ef}^0} \right)$$

Ushbu tenglama bo'yicha tezlik doimiysi, masalan, reaksiya davomiyligi 3 va 25 minut bo'lgan holat uchun hisoblaymiz:

$$k_3 = \frac{1}{3} \cdot \frac{0,01 - 0,00740}{0,01 \cdot 0,00740} = 11,71$$

$$k_{25} = \frac{1}{25} \cdot \frac{0,01 - 0,00254}{0,01 \cdot 0,00254} = 11,75$$

$$k_{yp} = (k_3 + k_{25})/2 = (11,71 + 11,75) = 11,73$$

## LABORATORIYA ISHI

### BIOMOLEKULAR REAKSIYALARNING XUSUSIY VA UMUMIY TARTIBLARINI ANIQLASH

**Ishtirak maqsadi:**

1. Saxaroza inversiyasining tezlik konstantasini aniqlash;
2. Reaksiyalarning faollanish energiyalarini aniqlash

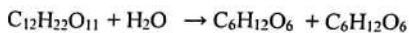
**Topshiriqlar:**

- Berilgan harorat uchun saxaroza inversiyasining tezlik konstantasini aniqlang;
- Inversiya reaksiyasining faollanish energiyasini toping;

### AMALIY QISM

**Saxarozaning gidrolizlanish reaksiyasi kinetikasini o'rganish va tezlik doimiysini aniqlash.**

Saxaroza qo'yidagi tenglama bo'yicha glyukoza va fruktozaga gidrolizlanadi



saxaroza                      D-Glyukoza                      D-fruktoza

katalizatorsiz reaksiya deyarli ketmaydi, kislotalar ishtirokida esa tezlashadi (maxsus kislotali kataliz).

Kompleksning  $H_2$  va maxsulotlarga aylanish stadiyasi tezlikni limitlovchi bosqichi hisoblanadi. Reaksiyaning borishida suvning konsentrasiyasi deyarli o'zgarmaydi va uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Saxaroza va gidroksoniy ioni ( $H_3O^+$ ) bo'yicha reaksiya birinchi tartibli xisoblanadi. Katalizator konsentrasiyasi reaksiyaning boring jarayonida o'zgarmas, bunda birinchi tartibli reaksiyaning tezlik doimiysi quyidagi ko'rishga ega bo'ladi:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$$

$C_0$  va  $C$  — saxarozashs boshlangich va oxirgi konsentrasiyalari.

Saxaroza va uning gidrolizi maxsulotlari asimmetrik uglerod atomiga ega bo'lib, optik faollik nomoyon qiladi, ya'ni bu moddalarning eritmalaridan chiziqli qutblangan yorug'lik o'tkazilganda qutblanish tekisligining burilishi kuzatiladi: saxaroza nurni chapga bursaa, mahsulotlar eritmasi esa o'ngga buradi.

Eritmalar uchun qonunga binoan qutblanish tekisligining burilish burchagi ( $\alpha$ ) eritma qatlamining qalinligi ( $d$ ) va faol moddaning konsentrasiyasiga ( $C$ ) tug'ri proporsional.

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot C$$

proporsionallik koeffisientini  $[\alpha]$  graduslarda,  $d$ -dm  $C$  esa —g/ml ( $g/sm^3$ ) larda ifodalansa, u holda proporsionallik koeffisienti solishtirma burulishi deyiladi va moddaning burilish xususiyatini tavsiflaydi, hamda harorat to'liq uzunligi va eritmaning tabiatiga bog'liq bo'ladi. 20 °Cda natriyli spektrning  $D$  sariq chizigi  $\lambda=589,3$  nm, saxarozaning suvli eritmasi uchun  $[\alpha]=+66,5^\circ C$  glyukoza uchun:  $[\alpha]=+52,7^\circ C$ , fruktoza uchun esa  $[\alpha]=-92^\circ C$ , fruktoza chapga kuchli buranligi uchun gidroliz jarayonida burilish burchagi manfiy qiymatgacha kamayadi. Shu sababli bu reaksiyani inversiya—qayta burilish deyiladi. Optik faol moddalar aralashmasi uchun burchak burilish aralashma tarkibidagi har bir komponent burchak burilishlarining algebraik yigindisiga teng.

Yuqorida keltirilgan qonuniyatlarni saxarozaning gidrolizlanish jarayoniga qo'llash uning konsentrasiyasi bilan burchak burilishi nisbatlarini olishga imkon beradi. Burchak burilishini reaksiya

boshlanishda  $\alpha_0$  tugashida esa  $\alpha_i$ , bilan belgilasak, integral kinetik tenglama quyidagicha bo'ladi,

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$$

Undan kelib chiqadigan kinetik tenglama saxarozaning gidrolizlanish reaksiyasi tezlik doimiysini hisoblashda qo'llaniladi.

$$k = 1/t \cdot \ln[(\alpha_0 - \alpha_\infty)(\alpha - \alpha_\infty)]$$

Bu ish polyarimetrdagi fizik — kimyoviy usulni qo'llashga Misol bo'ladi. Burchak burilishi polyarimetr yordamida aniqlanadi.

Ishni bajarilishi va hisoblashlar: Reaksiya tugagandan keyin burchak burilishini aniqlash uchun quyidagilar bajariladi: 250 ml xajmga ega bo'lgan kolbada inversiyalanmagan saxarozaning  $t_1$  va  $t_2$  vaqtidagi konsentratsiyasi mos ravishda  $C_0V_1$  va  $C_0V_2$  bo'ladi. Shuning uchun yuqorida keltirilgan birinchi tartibli reaksiya tenglamasi asosida quyidagi hisoblash ifodasiga ega bo'lamiz:

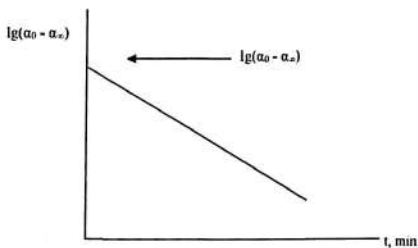
$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_2 - \alpha_\infty}$$

Agar  $\alpha_1 = \alpha_0$  da  $t_1 = 0$  va  $\alpha_2 = \alpha_1$  da  $t_1 = t$  bo'lsa, quyidagi ifoda kelib chiqadi.

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_1 - \alpha_\infty}$$

Bu formula bilan saxarozaning gidrolizlanish reaksiyasining tezlik doimiysi hisoblanadi.

Boshlangich burchak burilishini, ya'ni saxaroza bilan xlorid kislotasi aralastirilgan paytdagi burchak burilishini aniqlash - juda qiyin. Shuning uchun quyidagi usuldan foydalaniladi:  $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$  ning vaqtga to'g'ri chiziqli bog'liqlik grafigi chiziladi. Chiziq ordinata o'qi bilan kesishguncha davom ettiriladi va kesib o'tish nuqtasidan boshlanish nuqtasigacha bo'lgan qiymati saxaroza inversiyasining tezlik doimiysini aniqlash formulasiga qo'yiladi.



*lg(α₀ - αₓ) ning vaqtga bo'liqligi*

20% li saxaroza eritmasi tayyorlanadi, 250 ml 2 n xlorid kislota eritmasi bilan aralashtiriladi va bir sutka davomida saqlanadi. Bunda saxarozani gidrolizi oxirigacha bordi deb xisoblanadi.

Polyarimetrik trubka 2-3 marta chayiladi. So'ngra trubka (nayga) vertikal holda ushlab turilib qavariq, hosil bo'lguncha eritma bilan to'ldiriladi. Yonidan quruq shishani surish orqali trubka bekitiladi va uning ustidan qopqoq burab qotiriladi. Bunda trubkada xavo pufagi qolmasligi kerak. Burchak burilishi  $\alpha_\infty$  aniqlanadi, u manfiy qiymatga ega bo'ladi. Chunki reaksiya tutagandan keyin eritmada faqat glyukoza va fruktoza bo'ladi va ular nurni chapga buradi. Saxarozaning 25 ml 20% li yangi eritmasi: tayyorlanadi, Boshqa hajmi 25 ml kolbada 2 n li xlorid kislota eritmasi bo'ladi, ikkala eritma aralashtiriladi (bu vaqt reaksiyaning boshlangich vaqti sifatida belgilab qo'yiladi), trubkani tez 2-3 marta chayqab uni yuqorida, keltirilgan usul bilan to'ldiriladi va tezda burchak burilishi o'lchanadi, so'ngra dastlab 40 — 50 sekunddan keyin va 5—10 minutdan keyin, reaksiya tugashidan oldinroq esa xar 20 — 30 minutlardan keyin burchak burilishi 2 — 3 martadan o'lchanadi. Vaqt oraliqlarini xar doim saqlamasam xam bo'ladi, chunki ikkita burchak burilishi orasidagi farq ma'lum darajada bo'lishi kerak. Burchak burilishlari eritmada xar uchala modda, ya'ni saxaroza — glyukoza — fruktozalar bo'lganda aniqlanadi. Aytaylik  $t_1$  vaqt ichida saxarozaning  $V_1$  qismi tasirlashmay qoldi. Burchak burilishi o'sha qolgan qismi bo'yicha o'lchanadi va y  $\alpha_0 V_1$  ga teng (bu yerda  $\alpha_0$  boshlangich burchak burilishi). Ikkinchi tomondan mahsulot inversiyasining ulushi I-  $V_1$ .

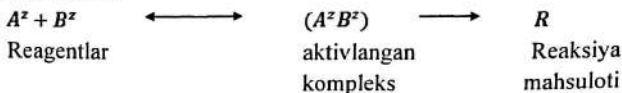
Reaksiya tugandan keyin burchak burulishi  $\alpha_\infty$  ga teng bo'lishi mumkin,  $t_1$  vaqt momentida esa uning qiymati  $\alpha_\infty(I - V_1)$  ga teng.

$$\alpha_1 = \alpha_0 V_1 + \alpha_\infty (I - V_1)$$

bundan  $V_1 = (\alpha_1 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$ .

## BIRLAMCHI TUZ EFFEKTI. BRENSTED-BYERRUM TENGLAMASI

Suyuq fazada boradigan reaksiyalar quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



$z$  – ionlarning zaryadi

Barcha reaksiyalarning tezligi kompleksning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional

$$V = k_1 C_{(A^z B^z)} \quad (1)$$

Kompleksning konsentratsiyasi ionlar va oraliq birikmalarning o'rtasidagi muvozanatga qarab aniqlanadi:

$$K = \frac{C_{(A^z B^z)}}{C_{A^z} \cdot C_{B^z}} = \frac{\alpha_{(A^z B^z)}}{\alpha_{A^z} \cdot \alpha_{B^z}} = \frac{C_{(A^z B^z)}}{C_{A^z} \cdot C_{B^z}} \cdot \frac{\gamma_{(A^z B^z)}}{\gamma_{A^z} \cdot \gamma_{B^z}} \quad (2)$$

bu yerda  $\alpha$  – aktivlik,  $\gamma$  – aktivlik koeffitsiyenti.

Aktivlik koeffitsiyentining qiymati Debay – Hyukkel nazariyasiga ko'ra suyultirilgan eritmalar uchun quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi:

$$\lg \gamma = -AZ_i^2 \sqrt{J} \quad (3)$$

bu yerda  $J$  – eritmaning ion kuchi.

Ion kuchi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi.

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (4)$$

Demak, aktivlik koeffitsiyentining qiymati eritmaning ion kuchiga bog'liq ekan. Binobarin, (2) tenglamadan

$$C_{(A^z B^z)} = K \frac{\gamma_{A^z} \gamma_{B^z}}{\gamma_{(A^z B^z)}} C_{A^z} \cdot C_{B^z} \quad (5)$$

kelib chiqadi, (5) tenglamani (1) tenglamaga qo'yilsa, quyidagilar hosil bo'ladi:

$$V = k_1 K \frac{\gamma_{A^z} \gamma_{B^z}}{\gamma_{(A^z B^z)}} C_{A^z} \cdot C_{B^z} \quad (6)$$

Agar aktivlik koeffitsiyenti tajriba davomida o'zgarmasa, u holda tezlik doimiysini qo'llash mumkin:

$$k = k_1 K \frac{Y_{A^z} Y_{B^z}}{Y_{(A^z B^z)}} = k_0 \frac{Y_{A^z} Y_{B^z}}{Y_{(A^z B^z)}} \quad (7)$$

Bu yerda  $k_0$  – cheksiz suyultirilgan eritmalaridagi reaksiyaning tezlik doimiysi.

Reaksiya o'tkazilyotgan eritmaga aktivlik koeffitsiyenti qiymatini o'zgartiruvchi moddalar (elektrolitlar) qo'shish o'zaro ta'sirlashuvchi ionlar uchun tajribada aniqlangan tezlik doimiysi qiymatining o'zgarishiga olib keladi.

Birlamchi tuz effekti – eritmada o'tkazilyotgan reaksiya tezlik doimiysining o'zgarishidir. Bunda elektrolitning konsentratsiyasini o'zgartirish natijasida reagentlar va oraliq birikma (faol kompleks)ning aktivlik koeffitsiyenti o'zgaradi. (7) tenglamaga (3) tenglamani qo'yib va uni logorifmlab quyidagilarni hosil qilamiz:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{Y_{A^z} Y_{B^z}}{Y_{(A^z B^z)}} = \lg k_0 - A[z_A^z + z_B^z - (z_A + z_B)^2] \sqrt{I} \quad (8)$$

bundan,

$$\lg k = \lg k_0 + z_A z_B \sqrt{I} \quad (9)$$

Suv uchun 25°C da  $A=0,51$  ga teng bo'lib, (9) tenglama soddalashadi va quyidagi holga keladi:

$$\lg k = \lg k_0 + z_A z_B \sqrt{I} \quad (10)$$

(9) va (10) tenglamalar Brensted – Byerrum tenglamalari deyiladi va birlamchi tuz effektini ifodalaydi. (10) tenglamani quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\lg \frac{k}{k_0} = z_A + z_B \sqrt{I} \quad (11)$$

Eritmalardagi har xil zarrachalarning turlicha ta'sirlashuv hollari va ular uchun Brensted – Byerrum tenglamasini qo'llashni ko'rib chiqamiz.

O'zaro ta'sirlashuvchi moddalar: A – molekula,  $z=0$ , B – istalgan ishoradagi ion.

Masalan,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Bunday reaksiyalar uchun  $Z_A Z_B = 0$  va (10) tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi

$$\lg k = \lg k_0 \quad (12)$$

2. Ta'sirlashuvchi moddalar : A-(+1) zaryadli ion, B-(+1) zaryadli ion

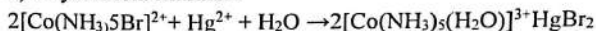
Masalan:  $\text{NO}_2\text{COOC}_2\text{H}_5^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
 bunday reaksiyalar uchun  $Z_A Z_B = +1$  va (10) tenglama quyidagicha ko'rinishda bo'ladi:

$$\lg k = \lg k_0 + \sqrt{J} \quad (13)$$

3. Ta'sirlashuvchi moddalar: A-(+1) yoki (-1) zaryadli ion, B-(+2) yoki (-2) zaryadli ion. Masalan:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{J}^- \rightarrow \text{J}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$   
 bunday reaksiyalar uchun  $Z_A Z_B = +2$  va (10) tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$\lg k = \lg k_0 + 2\sqrt{J} \quad (14)$$

4. Ta'sirlashuvchi moddalar A-(+2) yoki (-2) zaryadli ion, B-(2) yoki (-2) zaryadli ion. Masalan:



Bunday tipdagi reaksiyalar uchun  $Z_A Z_B = 4$  va (10) tenglama quyidagi holga keladi:

$$\lg k = \lg k_0 + 4\sqrt{J} \quad (15)$$

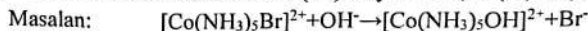
5. Ta'sirlashuvchi moddalar: A-(+1) zaryadli ion, B-(-1) zaryadli ion. Masalan:



Bunday tipdagi reaksiyalar uchun  $Z_A Z_B = -1$  va (10) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\lg k = \lg k_0 - \sqrt{J} \quad (16)$$

5. Ta'sirlashuvchi moddalar: A-(+2) zaryadli ion, B-(-1) zaryadli ion.



bunday reaksiyalar uchun  $Z_A Z_B = -2$  va (10) tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$\lg k = \lg k_0 - 2\sqrt{J} \quad (17)$$

## LABORATORIYA ISHI

### REAKSIYALARNING TEZLIGIGA MUHIT ION KUCHI VA HARORATNING TA'SIRI

#### Ishning maqsadi:

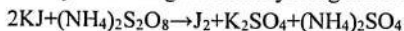
1. Kimyoviy reaksiya tezligiga muhit ion kuchining ta'siri;
2. Kimyoviy reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri;
3. Kimyoviy reaksiyaning faollanish energiyasini aniqlash;

#### Topshiriqlar:

- eritmada boradigan reaksiya uchun muhit ion kuchining reaksiyaning tezlik konstantasiga ta'sirini o'rganing;
- eritmada boradigan reaksiya uchun haroratning ta'sirini o'rganing;
- kimyoviy reaksiyaning faollanish energiyasini hisoblang;

#### AMALIY QISM

Tajriba uchun reaksiya tartibini aniqlashda o'rganilyotgan reaksiya, ya'ni yodid ionlari bilan persulfat ionining ta'sirlashuv reaksiyasi tanlangan. Reaksiyaning molekulyar tenglamasi:



Bu laboratoriya ishini bajarish uchun o'qituvchi talabaga jadvalda ko'rsatilgan tajribalar tartibini aytadi.

**32– jadval.**

Tajriba tartibi	1 – eritma					
	KJ 0,1 M	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,001 M	NaCl 0,1M	H <sub>2</sub> O	kraxmal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 N
1	20	10	5	43	1	1
2	20	10	10	38	1	1
3	20	10	20	28	1	1
4	20	10	30	18	1	1
5	20	10	40	8	1	1

200-250 ml sig'imli kolbaga jadvalda keltirilgan tajriba tartibiga mos keluvchi 1 – eritma quyiladi. Boshqa kolbaga yoki stakanga 20 ml 0,01 M ammoniy persulfat eritmasi olinadi. So'ngra birinchi eritma ikkinchi eritmaga quyiladi. Quyish vaqti reaksiyaning boshlanish vaqti bo'lib, belgilab qo'yiladi (sekundomerdan yoki sekundli soatdan foydalaniladi). Reaksiya tugagan vaqt esa eritmaning havo rangga o'tishi bo'lib, bu vaqt ham belgilanadi. Demak, talaba tajriba o'tkazganda faqat reaksiya tugashi uchun zarur bo'lgan vaqtni aniqlaydi. Tajriba tugagandan so'ng kolbalar distillangan suv bilan bir necha marta yaxshilab chayiladi va jadvaldagi o'qituvchi ko'rsatgan keying tajribalar o'tkaziladi.

Reaksiyaning boshlang'ich tezligi quyidagi tenglamalar yordamida hisoblanadi:

$$V_0 = [Na_2S_2O_3]_0 / \Delta t \quad (18)$$

Reagentlarning – KJ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  va natriy tiosulfatning boshlang'ich konsentratsiyasi (2) formula yordamida hisoblanadi:

$$M = \frac{M_1 V_1}{100} \quad (19)$$

Bunda:  $M_1$  – reagentlar yoki natriy tiosulfatning 1 – jadvaldag ko'rsatilgan konsentratsiyasi;

$V_1$  – reagentlar yoki natriy tiosulfatning jadvalda keltirilgan hajmi;

100 ml – har bir reaksiya uchun mos keluvchi reaksiyon aralashmasining umumiy hajmi.

Tajribalardan olingan natijalar (eng kamida 3-4 tajriba uchun) va hisoblashlar 2 – jadvalga tushiriladi.

33 – jadval.

Tajriba tartibi	Boshlang'ich konsentratsiya, M		$V_0$	K	lgK	I	$\sqrt{I}$
1							
2							
3							

O'rganilyotgan reaksiya uchun tajriba tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$V_0 = K[J^-]_0^\alpha \cdot [S_2O_8^{2-}]_0^\beta \quad (20)$$

Bu orqali reaksiya tezlik doimiysini hisoblash mumkin:

$$K = \frac{v_0}{[J^-]_0^\alpha [S_2O_8^{2-}]_0^\beta} \quad (21)$$

Ikkala reagent bo'yicha reaksiyaning xususiy tartiblari qiymati ( $\alpha$  va  $\beta$ ) 1 – ishdan olinadi.

Eritmaning ion kuchi (J) faqat reaksiyada qatnashuvchi ionlarnigina emas, balki eritmada mavjud bo'lgan barcha ionlarning konsentratsiyasiga bog'liq. Shuning uchun eritmaning ion kuchi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (22)$$

bunda:  $C_i$  – berilgan ionning konsentratsiyasi  $Z_i$  – uning zaryadi.

Quyidagi ion kuchini bajarilgan amaliy ish tajribalari uchun hisoblash mumkin bo'lgan formulasi keltirilgan.

Eritmada ion kuchi eritmada mavjud bo'lgan KJ, NaCl,  $Na_2S_2O_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  va  $H_2SO_4$  kabi elektrolitlar natijasida hosil bo'ladi:

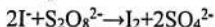
$$I = \frac{1}{2} \sum C_{K^+} \cdot 1^2 + C_{J^-} \cdot 1^2 + 2C_{Na^+} \cdot 1^2 + C_{S_2O_8^{2-}} \cdot 2^2 + C_{NH_4^+} \cdot 1^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2 + 2C_{NH_4^+} \cdot 1^2 + C_{S_2O_8^{2-}} \cdot 2^2 + C_{H^+} \cdot 1^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2$$

Bu formula bilan har bir ko'rib chiqilgan tajribalar uchun ion kuchi qiymatlari hisoblanadi. Ko'rsatilgan ionlarning boshlang'ich konsentratsiyalari esa (2) formula orqali hisoblab topiladi.

Olingan natijalar asosida  $\lg K$  ning  $\sqrt{I}$  ga bog'liqlik grafigi chiziladi.  $K_0$  ning qiymati hisoblanadi,  $\lg k/k_0$  ning  $\sqrt{I}$  ga bog'liqlik grafigi keltiriladi.

### Reaksiyaning faollanish energiyasini aniqlash

Tekshirish obyekti sifatida yodid ionlari bilan persulfat ionlarini ta'sirlashish reaksiyasi tanlangan:



Talaba ishni bajarishda quyidagi keltirilgan jadvaldan foydalanib, o'qituvchi tomonidan bitta tajribani termostatda 3 – 4 xil haroratda bajarishi kerak.

1 – eritma, ml							2 – eritma, ml
No tajriba	KI 0,1 M	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,001 M	KCl 0,1 M	suv	kraxmal	0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ammoniy persulfat 0,01 M
1	20	10	5	1	1	1	20
2	20	10	10	1	1	1	20
3	20	10	20	1	1	1	20
4	20	10	30	1	1	1	20
5	20	10	40	1	1	1	20

200 – 250 ml hajmga ega bo'lgan kolbaga berilgan tartibli tajribaning 1 – eritma komponentlari birin – ketin quyiladi, ikkinchi kolbaga esa ammoniy persulfat (2 – eritma) quyiladi. So'ngra ikkala eritma harorati 18 – 20°C bo'lgan termostatga qo'yiladi, 5 – 7 minutdan (kolba harorati termostat haroratiga yetgach) keyingi ikkala eritmani aralashtirish vaqti tajribani boshlanishini, kolbadagi eritmaning ko'k ranga kirishi esa tajribaning tugashini ko'rsatadi. Vaqt sekundlarda aniqlanadi. Ko'rsatilgan haroratda tajribani bajarandan so'ng kolbadagi eritma to'kiladi, ikkala foydalanilgan kolbalar distillangan suv bilan tozalab yuviladi, so'ngra berilgan tartibli tajriba yana ikki xil haroratda termostatda bajariladi.

Boshqa haroratlarda bajarilgan tajribalar ham 18 – 20°C dagi kabi bajariladi. Olingan natijalar talaba tomonidan quyidagi jadvalga yoziladi.

Tajriba soni	V <sub>0</sub>	k	lgk	T, K	1/T

Reaksiyaning boshlang'ich tezligi quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$V_0 = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] / \Delta T$$

tezlik doimiysi:

$$V=k[I^{-}]^{\alpha}[S_2O_8^{2-}]^{\beta}$$

Tenglama yordamida topiladi, bunda  $\alpha$  va  $\beta$  1 ga teng deb olinadi. Olinagan qiymatlar talaba tomonidan koordinatalari logorifim lgk - 1/T ga bog'liqlik grafigi tarzida ko'rsatiladi. Tekshirilyotgan reaksiyaning faollanish energiyasi grafik bo'yicha analitik usul bilan hisoblash ham ta'lab qilinishi mumkin.

## **Bekmanning metastatik termometrini krioskopik va kalorimetrik o'lchashlarga sozlash**

### **1. Bekman termometri**

Bekmanning metastatik termometri temperaturaning kam o'zgarishlarini aniqlash uchun xizmat qiladi. Bekman termometri kapillyarining yuqori qismida simob uchun mo'ljallangan qo'shimcha rezervuar borligi uni oddiy termometrlardan farqlaydi. Ushbu qo'shimcha rezervuar termometrning pastdagi asosiy rezervuarida simobning miqdorini o'zgartirishga va shu orqali o'lchanishi mumkin bo'lgan temperaturalar oralig'ini kengaytirishga imkoniyat beradi. Bekman termometrining 25-30 sm uzunlikdagi shkalasi 5-6 gradusga mos keladi va har bir gradus 0,01 ga teng bo'laklarga bo'lingan bo'ladi. Shuning uchun lupadan foydalanib 0,002-0,003 gradus aniqlikda o'lchashlar o'tkazish mumkin. Ishni boshlashdan avval termometr kapillyaridagi simob sathi tajriba o'tkazilayotgan temperaturada termometr shkalasi chegarasida bo'lishiga erishish kerak. Buning uchun pastki rezervuardan ortiqcha simob yuqoridagi qo'shimcha rezervuarga yoki aksincha, agar yuqoridagi rezervuarda ortiqcha simob bo'lsa, pastki asosiy rezervuarga o'tkaziladi.

### **2. Krioskopik o'lchashlar uchun Bekman termometrini sozlash**

Krioskopik o'lchashlarda o'lchanishi kerak bo'lgan eng yuqori temperatura erituvchining muzlash temperaturasidir. Shu sababli ushbu temperaturada termometrning pastki rezervuaridagi simobning miqdori kapillyardagi simob sathi shkalaning yuqori qismida bo'lishini ta'minlaydigan bo'lishi kerak. Suvli eritmalar bilan ishlaganda

kapilyardagi simob meniskining bunday holati oddiy termometning  $0^{\circ}\text{C}$  temperaturasiga mos keladi.

Termometrning nol nuqtasini o'rnatish uchun uni eriyotgan muzga ( $0^{\circ}\text{C}$ ) tushiriladi va 10-15 minutdan keyin kapilyardagi simobning sathi belgilanadi. Agar u shkalaning pastki qismida yoki shkaladan pastda bo'lsa, yuqoridagi rezervuardan pastdagiga simob o'tkaziladi. Buning uchun termometr to'ng'itiladi va termometrni ikki qo'l bilan ushlab turib engil silkitish orqali pastki rezervardagi simobning kapilyar bo'ylab harakatlanishiga erishiladi. Simob kapilyarni to'ldirib, yuqori rezervardagi simob bilan birlashgandan so'ng, simobning birlashgan joyidan uzilishiga yo'l qo'ymagan holda, yuqoridagi qo'shimcha rezervuar pastdagi asosiy rezervuardan bir oz yuqori holatga kelguncha extiyotlik bilan termometr aylantiriladi. Shunda simob yuqori rezervuardan pastki rezervuarga oqa boshlaydi. Jarayonni tezlashtirish uchun pastki rezervuarni vodoprovod suvi bilan sovutish mumkin, so'ngra qo'shimcha rezervuarda simob kam qolgan paytda termometr vertikal holatga keltiriladi va muzga tushiriladi.

Termometr muzga tushirilyotganda stakan devorlariga tegmasligi va uning tubiga tayanmasligi kerak, buning uchun termometrni vertikal holatda shtativga o'rnatiladi. Muzli suvni shisha tayoqcha bilan aralashtirib va vaqti-vaqti bilan muz bo'lakchalarini qo'shib, 3-5 minut davomida stakandagi temperaturani doimiy saqlab turiladi. Bu esa sovishni va quyi rezervardagi simobning siqilishini hamda zarur bo'lgan simobning qo'shimcha rezervuardan asosiyga oqib o'tishini ta'minlaydi. 5 minutdan keyin termometr muzdan chiqariladi va o'ng qo'l bilan ushlab turib, uning yuqori qismini chap qo'lning bosh barmog'iga qisqa, kuchsiz urib simob uziladi. So'ngra termometr yana muzga tushiriladi va silkitish yordamida simobning kapilyar va qo'shimcha rezervuarlarning ulangan joyidagi kapilyardagi muvozanat holati kuzatiladi. Agar simob shkaladan yuqorida to'xtasa, termometr muzdan chiqariladi, pastki rezervuar qo'l bilan bir oz isitiladi va kapilyarning yuqori qismida to'planib qolgan simobni, yuqorida aytilgan amallarni bajarib, qo'shimcha rezervuarga tushirib yuboriladi. Termometrni yana muzli stakanga tushiriladi va simobning kapilyardagi

muvozanat holati tekshiriladi. Simobning Bekman termometri shkalasining 3-4 gradus orasidagi yuqori qismida to'xtatishga erishish uchun yuqoridagi amallar bir necha bor takrorlanadi. Bekman termometrida simobning muvozanat holati o'rnatilgandan so'ng, oddiy termometr yordamida Bekman termometri shkalasidagi graduslarga mos keladigan Selsiy graduslaridagi temperatura tekshiriladi.

Sozlangan termometr bilan juda ehtiyotlik bilan muomala qilish zarur: uni stolga qo'yish yoki xona temperaturasida uzoq vaqt qoldirish mumkin emas. Aks holda majburan o'rnatilgan muvozanat buziladi, termometr xona temperaturasigacha isiydi va kapillyardagi simob ustuni qo'shimcha rezervuarga ulangan joygacha ko'tariladi va yig'ilib qolgan simobning tomchisi uzilib, qo'shimcha rezervuarga tushib ketishi va termometrning sozi buzilishi mumkin. Buning oldini olish uchun termometrni vertikal holda shtativga mahkamlab, doimo muzli stakanda ushlab lozim. Agar moddaning molekulyar massasini aniqlash uchun suv qo'llansa, zarur bo'lgan temperaturani o'rnatish oson bo'ladi: suv bilan muzning aralashmasi uzoq vaqt  $0^{\circ}\text{C}$  da tura oladigan barqaror muvozanat sistemadir.

Bekman termometrini sozlagandan so'ng bevosita erituvchining muzlash temperaturasi  $T_{\text{muz}}$  ni aniqlashga o'tiladi, so'ngra o'rganilayotgan moddaning eritmasi uchun  $T_{\text{muz}}$  topiladi,  $\Delta T$  aniqlanadi va moddaning molekulyar massasi va molyal konsentratsiyasi hisoblanadi, elektrolit eritmasining izotonik koeffitsienti, dissotsilanish darajasi va osmotik koeffitsienti topiladi, shuningdek erituvchining muzlash konstantasi aniqlanadi.

### **3. Kalorimetrik o'lchashlar uchun Bekman termometrini sozlash**

Kalorimetrik o'lchashlar uchun Bekman termometrini sozlashda quyidagilarni hisobga olish zarur:

-kalorimetrik o'lchashlarda termometrning nol nuqtasi xona temperaturasida (ya'ni tajriba o'tkazilayotgan temperaturada) o'rnatilishi bilan krioskopik o'lchashlardan farqlanadi. Shuning uchun muvozanat o'rnatilayotganda kapillyardagi simobning sathi xuddi shu temperaturada shkalaning o'rta qismida to'xtatilishi kerak;

ekzotermik jarayonlar kutilayotgan bo'lsa simobning sathini shkalaning pastki qismida, endotermik jarayonlarda esa - shkalaning yuqori qismida o'rnatish maqsadga muvofiq.

Kalorimetrik o'lchashlar uchun termometrning nol nuqtasini o'rnatayotganda, uni xona temperaturasida kalorimetrik suyuqlikka (odatda, distillangan suv) tushiriladi. Agar termostatlangandan so'ng, kapillyardagi simobning sathi shkaladan pastda bo'lsa, simob yuqori rezervuardan pastki rezervuarga o'tkazilishi kerak. Buning uchun termometr to'ng'ayiladi va uni ikki qo'l bilan ushlagan holda engil silkitish orqali pastdagi rezervuar simobining kapillyar bo'ylab harakatlanishiga erishiladi. Simob kapillyarni to'ldirib yuqori rezervuardagi simob bilan qo'shilganda, kapillyardagi simob bilan qo'shimcha rezervuardagi simobning uzilishiga yo'l qo'ymasdan, termometr ehtiyotlik bilan aylantirilib, qo'shimcha rezervuar pastki asosiy rezervardan bir oz yuqori bo'lgan holatga keltiriladi. Bunda simob yuqori rezervardan pastki asosiy rezervuarga oqib o'ta boshlaydi. Jarayonni tezlashtirish uchun pastki rezervuarni vodoprovod suvida sovutish mumkin, so'ngra qo'shimcha rezervuarda simob kamayganda termometrni ehtiyotlik bilan vertikal holatga keltiriladi va xona temperaturasidagi distillangan suvga tushiriladi. Bunda termometr stakan devorlariga va idish tubiga tegmasligi kerak, buning uchun termometrni vertikal holatda shtativga o'rnatiladi. 5-10 minut termostatlagandan so'ng termometr distillangan suvdan chiqariladi va o'ng qo'l bilan termometrning o'rta qismini chap qo'lning bosh barmog'iga qisqa, kuchsiz urish orqali simob ustuni kapillyar bilan qo'shimcha rezervuar ulangan joydan uzilishiga erishiladi. So'ngra termometr yana distillangan suvga tushiriladi va kapillyardagi simobning muvozanat holati kuzatiladi. Agar kapillyardagi simob shkaladan yuqorida bo'lib qolsa, termometr distillangan suvdan chiqariladi, pastki rezervuar qo'l bilan bir oz isitiladi va kapillyar bilan qo'shimcha rezervuar ulangan joyda to'planib qolgan simobni qisqa, engil silkitish orqali yuqori rezervuarga tushirib yuboriladi. Termometrni distillangan suvga qaytadan tushirib, simobning kapillyardagi muvozanat holati tekshiriladi. Kapillyardagi simob

Bekman termometri shkalasining o'rtta qismida o'rnatilguncha ushbu amallar qaytariladi. Simobning muvozanat holati o'rnatilgandan so'ng oddiy termometr yordamida Bekman termometri shkalasidagi graduslarga mos keladigan Selsiy graduslaridagi temperatura tekshiriladi.

Sozlangan termometrga ehtiyot muomala qilinadi, uni vertikal holda shtativga mahkamlab distillangan suv solingan stakanda saqlanadi.

Bekman termometrini sozlagandan va kalorimetrik qurilmani yig'andan keyin termometrning nolinci nuqtasi bilan yakunlovchi davrdan keyin o'rnatilgan muvozanatga mos keluvchi nuqta orasidagi farqni aniqlashga o'tiladi:

$\Delta T = T_{\text{yakuniy}} - T_{\text{dastlabki}}$ . Issiqlik almashinishi bilan bog'liq jarayonlarga tuzatmalarni (issiqlik almashinishida yo'qotilgan va aralashtirish tufayli isiganda olingan) Lange-Mishchenko usulida dastlabki, asosiy va yakuniy davrlar uchun  $T = f(\tau)$  bog'liqlikni o'rganish orqali grafik yordamida aniqlanadi.

## ADABIYOTLAR

1. H.I.Akbarov, R.S.Tillayev. "Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar" (ruscha nashrdan tarjima). Toshkent: "O'zbekiston", 1998, 432 bet.
2. H.I.Akbarov, A.Yu.Yarkulov, L.A.Azimov, J.Q.Mamatov. "Fizikaviy kimyo fanidan laboratoriya mashg'ulotlari". Toshkent, 2019, 96 bet.
3. Н.К.Воробев. «Практикум по физической химии». М.: «Всшая школа», 1986, С. 123-136.
4. С.В. Горбачев. «Практикум по физической химии». М.: «Всшая школа», 1966, С. 129-163.
5. H.U.Usmonov, H.R.Rustamov, H.R.Rahimov. "Fizikaviy ximiya". Toshkent: "O'qituvchi", 1974, 113-135b.
6. В.А.Кирейев. «Курс физической химии». М.: «Химия», 1975, С. 237-255.
7. Я.И.Герасимов. «Курс физической химии». М.: «Химия», 1968, Т. 1, С. 23-76.
8. М.В.Товбин. «Физическая химия». Киев: «Виша школа», 1975, С. 142-207.
9. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. «Физическая химия». М.: «Всшая школа», 1988, С. 182-225.
10. С.В.Горбачев. «Практикум по физической химии». М.: «Химия», 1981, С. 100-105.
11. Д.А.Фридрихсберг. «Курс коллоидной химии». Л.: «Химия», 1984, С.45-68.
12. М.А.Менковский, Л.А.Шварцман. «Физическая и коллоидная химия». М.: «Химия», 1981, С. 169-174.
13. H.I.Akbarov. «Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. Elektrokimyo». Toshkent: O'zR OO'MTV, 1991, 3-20b.
14. Б.Б.Дамаскин. «Практикум по электрохимии». М.: «Всшая школа», 1991, С. 107-123.
15. А.Я.Шаталов, И.К.Маршаков. «Практикум по физической химии». М.: «Высшая школа», 1975, С.94-116.
16. С.В.Горбачев. «Практикум по физической химии». М.: «Всшая школа», 1974, С.288-304.

17. Н.К.Воробев. «Практикум по физической химии». М.: «Химия», 1975, С.315-323.
18. А.А.Равдел, А.М.Пономарева. «Краткий справочник физико-химических величин». Л.: «Химия», 1983, С.142.
19. Anatol Malijevsky "Physical Chemistry in brief". Institute of Chemistry, Prague, 2005.
20. X.I.Akbarov, R.S.Tillayev. "Fizikaviy kimyodan amaliy mashg'ulotlar". Toshkent-2006, 43 bet.
21. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. «Физическая химия». М.: «Всшая школа». 2001, 506 с.
22. X.I.Akbarov, R.S.Tillayev, B.U.Sa'dullayev. "Fizikaviy kimyo". Toshkent, Universitet, 2014, 436 bet.
23. Howard Devoe "Thermodynamics and chemistry". A.P.Ch.E. University of Moryland, 2015.
24. B.U.Sagdullayev, H.I.Akbarov, M.R.Ziyayeva, L.A.Azimov. "Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi". Toshkent: "Universitet", 2020, 192 bet.
25. H.Akbarov, B.Sagdullayev, A.Xoliqov. "Fizikaviy kimyo". Toshkent: "Donishmand ziyosi", 2020, 512 bet.
26. N.T.Kattayev. "Fizikaviy kimyo". Toshkent: "Universitet", 2020, 256 bet.

**ILOVALAR**  
**FIZIK-KIMYOVIY KATTALIKLAR**

Halqaro birliklar sistemasida (SI) quyidagi asosiy birliklardan foydalanich ko'zda tutilgan: uzunlik – *metr*; massa – *kilogramm*; vaqt – *sekund*; elektr tokining kuchi – *amper*; termodinamik temperature – *Kelvin*; modda miqdori – *mol*.

**O'lchov birliklarining belgilari**

Nomi	Belgisi		Nomi	Belgisi	
	o'zb.	xalqaro		o'zb.	xalqaro
Amper	<i>A</i>	<i>A</i>	Millimetr simob ustuni	<i>mm sim.ust.</i>	<i>mm</i>
Angstrem	<i>Å</i>	<i>Å</i>	Minut	<i>min</i>	<i>min</i>
Atmosfera	<i>atm</i>	<i>atm</i>	Mol	<i>mol</i>	<i>mol</i>
Bar	<i>bar</i>	<i>bar</i>	Nyuton	<i>N</i>	<i>N</i>
Vatt	<i>Wt</i>	<i>W</i>	Om	<i>Om</i>	$\Omega$
Bolt	<i>V</i>	<i>V</i>	Paskal	<i>Pa</i>	<i>Pa</i>
Gauss	<i>Gs</i>	<i>Gs</i>	Puaz	<i>P</i>	<i>P</i>
Gers	<i>Gz</i>	<i>Hs</i>	Santimetr	<i>sm</i>	<i>cm</i>
Gramm	<i>g</i>	<i>g</i>	Sekunda	<i>s</i>	<i>s</i>
Debay	<i>D</i>	<i>D</i>	Cimens	<i>Cm</i>	<i>S</i>
Joul	<i>J</i>	<i>J</i>	Tesla	<i>T</i>	<i>T</i>
Dina	<i>dn</i>	<i>dyn</i>	Torr (mm pt.st.)	<i>torr</i>	<i>torr</i>
Kaloriya	<i>kal</i>	<i>cal</i>	Farada	<i>F</i>	<i>F</i>
Kelvin	<i>K</i>	<i>K</i>	Soat	<i>St</i>	<i>h</i>
Kilogramm	<i>kg</i>	<i>kg</i>	Elektronvolt	<i>eV</i>	<i>eV</i>
Kulon	<i>Kl</i>	<i>C</i>	Erg	<i>erg</i>	<i>erg</i>
Litr	<i>l</i>	<i>l</i>			
Metr	<i>m</i>	<i>m</i>			
Mikron	<i>mk</i>	$\mu$			

### Birliklarning nomiga o'nlik qo'chimchalar

Qo'chimcha	Belgisi		Ko'paytuvchi	Qo'chimcha	Belgisi		Ko'paytuvchi
	O'zb	halqaro			i		
Tera	T	T	$10^{12}$	santi	<i>s</i>	<i>s</i>	$10^{-2}$
Giga	G	G	$10^9$	milli	<i>m</i>	<i>m</i>	$10^{-3}$
Mega	M	M	$10^6$	mikro	<i>mk</i>	$\mu$	$10^{-6}$
Kilo	k	k	$10^3$	nano	<i>n</i>	<i>n</i>	$10^{-9}$
Gekto	g	h	$10^2$	piko	<i>p</i>	<i>p</i>	$10^{-12}$
Deka	da	da	10	femto	<i>f</i>	<i>f</i>	$10^{-15}$
Detsi	d	d	$10^{-1}$	atto	<i>a</i>	<i>a</i>	$10^{-18}$

### Asosiy fizik doimiylar

Doimiy	Belgisi	Qiymati	Hatolik	O'lchov birligi	
				SI (CH)	SGS (CFC)
Nurning vakuumdadi tezligi	<i>c</i>	2,99792458	1	$10^8 m/s$	$10^{23} smc/s$
Vakuuning dielectric doimiysi	$\epsilon_0$	8,85418782	7	$10^{-12} F/m$	$\epsilon = 1$
Vakuuning magnit doimiysi	$\mu_0$	1,2566	1	$10^{-9} Gs \cdot m$	$\mu = 1$
Elementar zaryad	<i>e</i>	1,6021892	46	$10^{-19} Kl$	$10^{-23} \sqrt{sm} \cdot \sqrt{sr}$
Elektronning tinchlik massasi	$m_e$	9,109534	47	$10^{-31} kg$	$10^{-28} g$

Protonning tinchlik massasi	$m_p$	1,6726485	86	$10^{-27} \text{kg}$	$10^{-24} \text{g}$
Neytronning tinchlik massasi	$m_n$	1,6749543	86	$10^{-27} \text{kg}$	$10^{-24} \text{g}$
Faraday doimiysi	$F$	9,648456	27	$10^4 \text{Kl/mol}$ $l$	$10^3 \sqrt{\text{sm}} \sqrt{r}$
Boltsman doimiysi	$k$	1,380662	44	$10^{-23} \text{J/K}$	$10^{-16} \text{erg/K}$
Plank doimiysi	$h$	6,626176	36	$10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$	$10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s}$
Plank doimiysi	$h^-$	1,054589	36	$10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$	$10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s}$
Ridberg doimiysi	$R_\infty$	1,09737317 7	83	$10^7 \text{m}^{-1}$	$10^5 \text{sm}^{-1}$
Universal gaz doimiysi	$R$	8,31441	26	$\text{J/K}\cdot\text{mol}$	$10^7 \text{erg/grad}\cdot\text{mol}$ $ol$
Borning birinchi radiusi	$a_0$	5,2917706	44	$10^{-11} \text{m}$	$10^{-8} \text{sm}$
Bor magnetoni	$\mu_B$	9,274078	36	$10^{-24} \text{J/T}$	$10^{-21} \text{erg/Gz}$
Yadro magnetoni	$\mu_N$	5,050824	20	$10^{-27} \text{J/T}$	$10^{-24} \text{erg/Gz}$
Elektronning magnit momenti	$\mu_e$	9,284832	36	$10^{-24} \text{J/T}$	$10^{-21} \text{erg/g}$
Protonning magnit momenti	$\mu_p$	1,410617	55	$10^{-26} \text{J/T}$	$10^{-23} \text{erg/g}$
Avogadro soni	$N_A$	6,022045	31	$10^3 \text{mol}^{-1}$	$10^{23} \text{mol}^{-1}$

### Massaning atom birligi va massadan energiyaga o'tish

$^{12}\text{C}$  izotopining atom massasi aniq 12 ga teng.

Massaning atom birligi (*m.a.b.*)  $^{12}\text{C}$  atom massasining 1/12 gismiga teng, yani  $1,66057 \cdot 10^{-27}$  kg.

Massadan energiyaga o'tish koeffitsientlari:

1 massaning atom birligi (*m.a.b.*)  $1,49244 \cdot 10^{-10}$  J (=931,502 MeV) ga mos keladi.

1 kg esa  $8,98755 \cdot 10^{16}$  J (=5,60954\*1029 MeV) ga mos keladi.

### O'lchov birliklari orasidagi munosabatlar va ko'p uchraydigan kattaliklarning qiymatlari

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ termokimyoviy kal} = 4,18400 \text{ J}$$

$$1 \text{ mm sim.ust.} = 133,3 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa (N/m}^2\text{)}$$

$$1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Kl/m}$$

$$1 \text{ m}^{-1} - 0,11972 \text{ kJ/mol ga mos keladi}$$

$$1 \text{ eV} - 96,485 \text{ kJ/mol ga mos keladi}$$

$$\text{Gaz doimiysi } R = 8,31441 \text{ J/(K/mol)} = 1,98717 \text{ kal/(K/mol)} = 8,2057 \cdot 10^{-2} \text{ latm/(K/mol)}$$

$$2,303R = 19,148 \text{ J/(K/mol)}$$

$$hc/k = 1,43878 \cdot 10^{-2} \text{ m/K}$$

$$k/h = 2,083 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ (bitta molekula uchun)}$$

$$\lg(k/h) = 10,3187$$

$$ek/h = 5,662 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ (bitta molekula uchun)}$$

$$\lg(ek/h) = 10,753$$

Kattalik	<i>T, K</i>			
	273	298	323	373
<i>RT, kJ/mol</i>	2269,7	2477,6	2685,4	3101,1
$(kT/h) \cdot 10^{-12}, s^{-1}$	5,687	6,207	6,728	7,770
<i>lg(kT/h)</i>	12,755	12,793	12,828	12,887
$(ekT/h) \cdot 10^{-13}, s^{-1}$	1,546	1,687	1,829	2,112
<i>lg(ekT/h)</i>	13,189	13,227	13,262	13,325

### Konsentratsiyalarni ifodalash uslublari va ular orasidagi munosabatlar

Molyarlik (*c*) – 1 litr eritmada eritilgan moddaning mollar soni.

Molyallik (*m*) – 1000 g erituvchida eritilgan moddaning mollar soni.

Molyar qism (*X*) – 1 mol eritmada eritilgan moddaning mollar soni.

Massa ulushi (*p*) - 100 g eritmada eritilgan moddaning gramm soni.

$$c = 1000 \rho m / 1000 + mM; \quad c = (\rho/M) / 100 - 1000 \rho = 10p \rho / M;$$

$$m = 1000c / 1000 \rho - cM; \quad m = 1000 \rho / M(100-p);$$

$$X = p / [p + (100-p) \cdot M/M_0]; \quad X = mM_0 / (mM_0 + 1000)$$

bu erda  $M_0$  va  $M$  - erituvchi va erigan moddaning molyar massasi;  
 $\rho$  - eritmaning zichligi.

### Kalorimetrik qurilmalarda qo'llaniladigan materiallarning issiqlik sig'implari

Modda	Solishtirma issiqlik sig'imi, J/gK	Modda	Solishtirma issiqlik sig'imi, J/gK
Latun	0,389	Polietilen	2,301
Mis	0,381	Probka	2,029
Oddiy shisha	0,791	Rezina	2,092
Elektrolitlarning suyultirilgan eritmalari	4,184	Simob, shisha	1,925 (J/sm <sup>3</sup> K)

**Tuzlarning 25°C da suvda erish integral issiqligi**  
 **$\Delta H_m$  ning  $m=0,00$  dagi qiymatlari cheksiz suyultirishga**  
**ekstrapolyatsiya qilib topilgan**

m, 1 kg H <sub>2</sub> O dagi tuz- ning moli	$\Delta H_m$ , kJ/mol								
	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI	KClO
0.00	-37,13	-49,02	3,89	-0,63	-7,57	17,23	20,04	20,50	50,84
0.01	-36,97	-48,91	4,06	-0,50	-7,41	17,39	20,17	20,67	50,89
0.02	-36,86	-48,87	4,10	-0,42	-7,36	17,44	20,25	20,71	50,84
0.05	-36,71	-48,74	4,18	-0,31	-7,24	17,51	20,29	20,73	50,66
0,1	-36,48	-48,62	4,25	-0,29	-7,20	17,55	20,33	20,71	50,37
0,2	-36,34	-48,39	4,27	-0,27	-7,15	17,57	20,29	20,67	-
0,3	-36,19	-48,28	4,25	-0,29	-7,24	17,55	20,25	20,59	-
0,4	-36,07	-48,20	4,16	-0,40	-7,32	17,50	20,15	20,42	-
0,5	-35,98	-48,12	4,10	-0,44	-7,41	17,43	20,04	20,29	-
1,0	-36,65	-47,74	3,79	-0,86	-7,82	17,28	19,54	19,73	-
2,0	-35,15	-47,11	3,18	-1,65	-8,62	16,72	18,68	18,62	-
3,0	-34,52	-46,53	2,66	-2,28	-9,37	16,17	17,99	17,66	-
4,0	-33,89	-46,02	2,26	-2,78	-10,04	15,75	17,36	16,82	-
5,0	-33,18	-45,50	1,99	-3,20	-10,54	-	16,82	16,09	-
6,0	-32,43	-44,85	1,88	-3,47	-10,92	-	-	15,47	-
7,0	-31,63	-44,27	-	-3,66	-11,13	-	-	14,92	-
8,0	-30,79	-43,51	-	-3,70	-11,25	-	-	14,45	-
9,0	-29,92	-42,80	-	-3,62	-11,25	-	-	-	-
10,0	-29,00	-41,97	-	-	-11,17	-	-	-	-
To'yingan eritma	-19,35	-31,88	1,95	-3,61	-10,59	15,45	16,49	14,07	-
mt'o'yingan	19,9	18,6	6,15	9,15	12,33	4,82	5,70	8,98	-

m, 1 kg H <sub>2</sub> O dagi tuz- ning moli	$\Delta H_m$ , kJ/mol									
	KNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
0,00	34,93	14,73	25,77	-82,93	23,71	-73,14	-91,93	-64,39	-83,26	-350,5
0,01	33,03	14,85	25,77	-82,68	24,48	-69,87	-89,37	-60,71	-80,67	-
0,02	35,02	14,94	25,79	-82,38	24,58	-69,33	-89,04	-60,12	-80,29	-
0,05	34,94	15,02	25,82	-81,25	24,75	-68,70	-88,45	-59,29	-79,70	-
0,1	34,77	15,10	25,75	-80,88	24,78	-68,07	-87,91	-58,70	-79,16	-344,3
0,2	-	15,19	25,56	-80,50	24,58	-67,57	-87,26	-57,95	-78,78	-343,3
0,3	-	15,23	25,38	-80,25	24,27	-67,32	-86,92	-57,53	-78,58	-342,1
0,4	-	15,27	25,21	-80,02	23,95	-67,15	-86,67	-57,24	-78,41	-340,8
0,5	-	15,27	25,06	-79,83	23,58	-67,03	-86,48	-57,07	-78,28	339,3
1,0	-	15,31	24,31	-79,04	-	-66,65	-85,77	-56,65	-77,91	-330,5
2,0	-	15,27	23,05	-77,74	-	-	-84,87	-55,56	-77,03	-
3,0	-	15,23	21,97	-	-	-	-	-	-75,44	-
4,0	-	15,19	21,17	-	-	-	-	-	-	-
5,0	-	15,15	20,46	-	-	-	-	-	-	-
6,0	-	15,10	19,92	-	-	-	-	-	-	-
7,0	-	15,02	19,41	-	-	-	-	-	-	-
8,0	-	-	18,95	-	-	-	-	-	-	-
9,0	-	-	18,54	-	-	-	-	-	-	-
10,0	-	-	18,16	-	-	-	-	-	-	-
To'yingan eritma	-	15,02	-	-	22,78	-	-	-	-	-
mto'yingan	-	7,35	-	-	0,69	-	-	-	-	-

**Suvning solishtirma issiqlik sig'imi**

$t^{\circ}\text{C}$	$C_p, \text{J/g K}$	$t^{\circ}\text{C}$	$C_p, \text{J/gK}$	$t^{\circ}\text{C}$	$C_p, \text{J/g K}$
15	4,1858	21	4,1813	27	4,1790
16	1849	22	1808	30	1785
17	1840	23	1804	35	1782
18	1832	24	1800	40	1786
19	1825	25	1796	45	1795
20	1819	26	1793	50	1807

**Kristallogidrat hosil qiluvchi tuzlarning 25°C da integral erish  
issiqligi**

Modda	I mol tuzga H <sub>2</sub> O ning molar soni	$-\Delta H_m,$ kJ/mol	Modda	I mol tuzga H <sub>2</sub> O ning molar soni	$-\Delta H_m,$ kJ/mol
BaCl <sub>2</sub>	400	11,18	MgSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O	400	1,00
BaCl <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	400	-7,74	MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	400	-15,86
BaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	400	-18,74	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	400	23,43
CuSO <sub>4</sub>	500	68,37	Na <sub>2</sub> CO*7H <sub>2</sub> O	400	-45,86
CuSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	500	-40,42	Na <sub>2</sub> CO*10H <sub>2</sub> O	400	-69,04
CuSO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	500	12,68	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	400	25,94
CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	500	-10,50	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	500	0,17
LiCl	800	35,53	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	500	-47,95
LiCl*H <sub>2</sub> O	800	18,58	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> *12H <sub>2</sub> O	500	-96,06
LiCl*2H <sub>2</sub> O	800	4,06	ZnSO <sub>4</sub>	500	77,28
LiCl*3H <sub>2</sub> O	800	-8,83	ZnSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	500	42,13
MgSO <sub>4</sub>	400	87,61	ZnSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O	500	-4,31
MgSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	400	46,36	ZnSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	500	-18,87
MgSO <sub>4</sub> *4H <sub>2</sub> O	400	17,66			

**2,3RT/F = 0,000198T ko'paytiruvchining qiymatlari**

t <sup>o</sup> ,C	0,000198T, V	t <sup>o</sup> ,C	0,000198T, V	t <sup>o</sup> ,C	0,000198T, V
18	0,0577	21	0,0583	25	0,0591
19	579	22	585	26	593
20	581	23	587		
		24	589		

**25<sup>o</sup>C da suvli eritmalaridagi standart elektrod potentsiallar**

Elektrod	Reaksiya	E, V
<i>Kationga nisbatan qaytar elektrodlar</i>		
Zn <sup>2+</sup> , Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e → Zn	-0,763
Cd <sup>2+</sup> , Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e → Cd	-0,403
Ni <sup>2+</sup> , Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e → Ni	-0,24
Pb <sup>2+</sup> , Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e → Pb	-0,126
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> (g)	H <sup>+</sup> + e → 1/2H <sub>2</sub> (g)	0,0
Cu <sup>2+</sup> , Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e → Cu	0,337
Ag <sup>+</sup> , Ag	Ag <sup>+</sup> + e → Ag	0,799
<i>Anionga nisbatan qaytar elektrodlar</i>		
Cl <sub>2</sub> (g), Cl <sup>-</sup>	1/2Cl <sub>2</sub> (g) + e	1,360
<i>Ikkinchi tur elektrodlar</i>		
AgCl, Cl <sup>-</sup> , Ag	AgCl + e → Ag + Cl <sup>-</sup>	0,222
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> , Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e → 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	0,268
Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> (Pt)	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e → Cu <sup>+</sup>	0,153
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (Pt)	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e → Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	0,36
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>2</sub> (Pt)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e → MnO <sub>2</sub>	0,564
H <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Pt)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e → C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	0,699
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> (Pt)	Fe <sup>3+</sup> + e → Fe <sup>2+</sup>	0,771
<i>Kalomel elektrodining potentsiallari</i>		
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (to'yingan)		0,2415
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (1,0 M)	E (normal kalomel elektrod)	0,2812
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (0,1 M)		0,3341

### Erituvchilarning muzlash konstantalari (krioskopik doimiylar)

Modda	Suyuqlanish harorati, °C	Suyuqlanish issiqligi, J/g	Krioskopik doimiy
Benzol	5,45	127,19	5,07
Suv	0	333,34	1,86
Dioksan	11,7-13,0	145,81	4,71
Kamfora	178,5	42,26	40
Sirka kislota	16,65	195,39	3,6 (hisoblab topilgan)

### Turli haroratlardagi suvning ion ko'paytmasi

t°C	$K_{\text{suv}} \cdot 10^{14}$	t°C	$K_{\text{suv}} \cdot 10^{14}$	t°C	$K_{\text{suv}} \cdot 10^{14}$	t°C	$K_{\text{suv}} \cdot 10^{14}$	t°C	$K_{\text{suv}} \cdot 10^{14}$
0	0,1139	18	0,5702	23	0,868	35	2,089	55	7,297
5	0,1846	20	0,6909	24	0,948	40	2,919	60	9,614
10	0,2920	21	0,742	25	1,008	45	4,018	100	59,0
15	0,4505	22	0,802	30	1,469	50	5,474		

### Bufer eritmalar

Eritmaning tarkibi	pH (25°C)
25 sm <sup>3</sup> 0,2 M KCl+5,3 sm <sup>3</sup> 0,2 M HCl+H <sub>2</sub> O (100sm <sup>3</sup> gacha)	2,00
50 sm <sup>3</sup> 0,2 M CH <sub>3</sub> COONa+50 sm <sup>3</sup> 0,2 M CH <sub>3</sub> COOH	4,62
94 sm <sup>3</sup> 0,2M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +6 sm <sup>3</sup> 0,05M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	7,09
20 sm <sup>3</sup> 0,2 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +80sm <sup>3</sup> 0,05M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	8,98
60 sm <sup>3</sup> 0,005 MNa <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 10H <sub>2</sub> O+40sm <sup>3</sup> 0,1 MKOH+H <sub>2</sub> O (100 sm <sup>3</sup> gacha)	9,97
50 sm <sup>3</sup> 0,1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +3 sm <sup>3</sup> 0,1 M HCl+H <sub>2</sub> O (100 sm <sup>3</sup> gacha)	11,94

**KCl va NaCl suvli eritmalarining 25<sup>o</sup>C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi  $\chi$ , (Sm\*sm<sup>-1</sup>)**

c, mol/l	KCl	NaCl	c, mol/l	KCl	NaCl
0,5	0,05940	0,04681	0,02	0,002767	0,002315
0,2	0,02484	0,02034	0,01	0,001413	0,001185
0,1	0,01288	0,01067	0,005	0,0007177	0,0006032
0,05	0,006668	0,005553	0,001	0,0001419	0,0001237

**25<sup>o</sup>C da ionlarning chegaraviy ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi va elektr o'tkazuvchanlikning harorat koeffitsienti  $a=1/\lambda_{25}(d\lambda/dt)$ ;**

$$\lambda_{+(0)}+\lambda_{-(0)}$$

Kationlar	$\lambda_{25}$	a	Anionlar	$\lambda_{25}$	a
H <sup>+</sup>	349,8	0,014	OH <sup>-</sup>	197,6	0,018
Ag <sup>+</sup>	61,9	0,018	Br <sup>-</sup>	78,14	0,019
K <sup>+</sup>	73,5	0,017	Cl <sup>-</sup>	76,35	0,020
Na <sup>+</sup>	50,1	0,019	I <sup>-</sup>	76,85	0,020
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,7	0,018	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,40	0,019
1/2Ba <sup>2+</sup>	63,6	0,019	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5	0,020
1/2Ca <sup>2+</sup>	59,5	0,018	1/2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69,3	0,019
1/2Cu <sup>2+</sup>	55,0	0,024	1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,0	0,021
1/2Zn <sup>2+</sup>	54,0	0,018	1/2Cr <sub>4</sub> O <sup>2-</sup>	83,0	0,021
			HCOO <sup>-</sup>	54,6	0,020
			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9	0,021
			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	35,8	0,020
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	32,3	0,020

### Atom va atom guruhlarining refraksiyalari

Atom va atom guruhlari	$R_D$ $\text{sm}^3/\text{mol}$	Atom va atom guruhlari	$R_D$ $\text{sm}^3/\text{mol}$
Vodorod	1,100	Azot	
Uglerod	2,418	alifatik aminlarda: birlamchi ikkilamchi uchlamchi	2,322 2,502 2,840
CH <sub>2</sub> guruh	4,618	Birlamchi aromatik aminlarda	
Kislorod: gidroksilda efirda karbonilda	1,525 1,643 2,211	Nitrillarda Imidlarda Ammiakda	
Ftor	0,997	Nitrogruppa (alkilnitratlarda)	
Xlor	5,967	Nitrogruppa (nitroarbllarda)	
Karbonildagi xlor	6,336		
Brom	8,865		
Yod	13,900		
R-SH dagi S	7,69		
<b>Inkrementlar</b>			
Ikkilamchi bog'	1,733	Uch a'zoli sikl	0,7
Uchlamchi bog'	2,398	To'rt a'zoli sikl	0,46
		C <sub>8</sub> -C <sub>15</sub>	0,55

### Xlorid kislota eritmalarining 20°C dagi zichliklari

M, mol/kg	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
Zichlik, g/sm <sup>3</sup>	0,998	0,999	1,000	1,001	1,002	1,004	1,005	1,007

**Gibbs energiyasining standart o'zgarishini Temkin-Shvarsman usulida hisoblash uchun zarur bo'lgan  $M_n$  ning qiymati**

T, K	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_3 \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,0940	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,1340	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,1730	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,2100	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,2460	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,2800	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,3140	1,0683	1,1738	0,44505
2800	1,3460	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,4080	1,2166	1,4585	0,4562

**Ayrim moddalarning ideal gaz holatidagi Gibbs energiyasining funksiyasi (keltirilgan Gibbs energiyasi), entalpiyaning ortishi va standart (T=0 Kda) hosil bo'lish issiqligi**

Modda	$F_i = (G^{\circ}_T - H^{\circ}_0) / T,$ J/Kmol				$H^{\circ}_T - H^{\circ}_0,$ kJ/mol			$\Delta H^{\circ}_{to},$ J/mol	
	298	600	900	1000	298	600	900	1000	
<b>Oddiy moddalar</b>									
C(grafit)	2,20	6,24	10,34	11,64	1,05	5,03	10,70	12,83	0
H <sub>2</sub>	102,17	122,19	133,8	136,96	8,47	17,30	26,16	29,16	0
O <sub>2</sub>	175,92	196,46	208,7	212,08	8,68	17,92	27,94	31,39	0
<b>Noorganik moddalar</b>									
CO	168,47	188,88	200,9	204,08	8,67	17,61	27,10	30,35	-113,
CO <sub>2</sub>	182,26	206,02	222,0	226,41	9,37	22,27	37,30	42,76	-393,
COSl <sub>2</sub>	240,40	274,45	297,8	304,40	12,87	32,65	55,00	62,55	-217,
HCl	157,81	178,14	190,0	193,11	8,64	17,47	26,56	29,69	-92,1
H <sub>2</sub> O	155,50	178,93	192,9	196,74	9,91	20,41	31,90	35,95	-238,
<b>Organik moddalar</b>									
CN <sub>4</sub>	152,60	177,46	194,5	199,31	10,03	23,25	41,45	48,52	-66,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	167,23	193,77	212,35	217,56	10,01	25,66	44,03	50,59	227,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	220,58	263,36	299,02	309,98	14,69	45,78	90,42	107,4	-81,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	221,43	266,56	310,57	320,41	14,23	51,43	105,69	126,2	100,4
Toluol	260,18	317,07	368,59	384,69	18,02	64,59	132,70	158,6	73,21
Geksan	295,39	376,86	444,94	465,76	27,71	87,50	172,27	204,98	-129,
Geptan	320,94	414,95	493,71	517,83	31,86	101,19	199,30	236,54	-144,
Aseton	240,30	285,42	320,87	331,54	16,27	46,39	88,49	104,47	-200,

## Oddiy moddalar, birikmalar va ionlarning suvli va suyuq ammiakdagi eritmalarining termodinamik xossalari

Modda	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$	$C_p,298$	$C_p^{\circ}=f(T)$ tenglamaniy koef.			Temp. inter- vali
	kJ/mol	J/molK	kJ/mol	J/molK	a	b $10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
<b>Oddiy moddalar</b>								
Ag (kr.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273-1234
Al (kr.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	-	273-932
Au (kr.)	0	47,40	0	25,36	23,68	5,19	-	298-1336
Br (g)	111,88	174,90	82,44	20,79	19,98	1,34	0,36	298-1000
					18,33	3,88	0,84	1000-2500
							( $c10^3$ )	
Br(g)	-218,87	163,39	-238,67	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
Br <sub>2</sub> (j)	0	152,21	0	75,69	75,69	-	-	298-332
Br <sub>2</sub> (g)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298-1600
H(g)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H'(g)	1536,21	108,84	1517,0	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H(g)	139,03	108,85	132,26	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H <sub>2</sub> (g)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298-3000
O (g)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298-3000
O'(g)	1568,78	154,85	1546,96	20,79	20,79	-	-	298-2500
O(g)	101,43	157,69	91,20	21,67	20,84	-0,02	0,75	298-3000
O <sub>2</sub> (g)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000
O <sub>3</sub> (g)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298-1500
P(oq)	0	41,09	0	23,82	23,82	-	-	273-317
P <sub>suuq</sub>	$\Delta H_{fus}^{298,15}$ = 0,66	-	-	-	26,33	-	-	317-550
P <sub>qizil</sub>	-17,45	22,80	-12,00	21,39	16,95	14,89	-	298-870
P <sub>2</sub> (g)	143,85	217,94	103,37	32,05	36,16	0,85	-4,31	298-2000
S <sub>mosotil</sub>	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	-	-	368-392
S <sub>omb</sub>	0	31,92	0	22,68	22,68	-	-	273-368
S(g)	278,81	167,75	238,31	23,67	-	-	-	-
S <sub>2</sub> (g)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298-2000
<b>Noorganik birikmalar</b>								
AgBr <sub>kr</sub>	-100,42	197,11	-97,02	52,30	33,18	64,43	-	298-700
AgCl <sub>kr</sub>	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,30	298-725
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kr)	-715,88	200,00	-618,36	131,38	96,65	116,73	-	298-597
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (korund)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04	114,55	12,89	-34,31	298-1800
CO(g)	-110,53	197,55	137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298-2500
CO <sub>2</sub> (g)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
COCl <sub>2</sub> (g)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
CS <sub>2</sub> (suuq)	88,70	151,04	64,41	75,65	-	-	-	-
CS <sub>2</sub> (g)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298-1800
HNO <sub>3</sub> (l)	173,00	156,16	-79,90	109,87	-	-	-	-

HNO <sub>3(g)</sub>	-133,91	266,78	-73,78	54,12	-	-	-
H <sub>2</sub> O(kr)	-291,85	39,33	-	-	4,41	109,50	46,47 (c10 <sup>6</sup> )
H <sub>2</sub> O(s)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96
H <sub>2</sub> O(g)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s)	187,86	109,60	120,52	89,33	53,60	117,15	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	135,88	234,41	-105,74	42,39	52,30	11,88	-11,88
SO <sub>2</sub> (g)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	-	-
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23
SO <sub>3</sub> (g)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37
SiO <sub>2</sub> (kristal)	910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30
SiO <sub>2</sub> (kvarz)	$\Delta H^{f-0}$ <sub>846</sub> = 0,63	-	-	-	60,29	8,12	-
SiO <sub>2</sub> (triklinik)	-909,06	43,51	-855,29	44,60	13,68	103,76	-
SiO <sub>2</sub> (triklinik-β)	$\Delta H^{f-0}$ <sub>390</sub> = 0,29	-	-	-	57,07	11,05	-
SiO <sub>2</sub> kristobalit	-909,48	42,68	-855,46	44,18	17,91	88,12	-
SiO <sub>2</sub> kristobalit-β	$\Delta H^{f-0}$ <sub>515</sub> = 1,30	-	-	-	60,25	8,54	-
SiO <sub>2</sub> (akal)	-903,49	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	-14,44
TiO <sub>2</sub> (rutil)	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96
TiO <sub>2</sub> (anatit)	-933,03	-49,92	-877,65	55,21	75,04	0,00	-17,63
					$C_p = f(T)$ teng'lamani koeffitsiyenti		
					a	b10 <sup>3</sup>	c10 <sup>6</sup>
<b>Organik birikmalar</b>							
CH <sub>4</sub> (g) metan	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g) asetilen	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g) etilen	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) etan	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g) propin	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72	270,75	-94,48
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g) butadien	162,21	293,01	198,44	80,12	17,74	234,43	-84,73
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> pentan	-146,44	348,95	-8,44	120,21	6,90	425,93	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (s) benzol	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g) benzol	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (s) sikloheksan	-156,23	204,35	26,60	156,48	-	-	-

$C_6H_{12}(g)$ alkilgekan	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71 598,77 - 230,00	298-1000
$C_6H_{10}(g)$ gekan	-198,82	296,02	-4,41	194,93	- - -	-
$C_6H_{14}(g)$ gekan	-167,19	388,40	-0,32	143,09	8,66 505,85 -184,43	298-1000
$C_7H_{16}(g)$ toluol	12,01	220,96	113,77	156,06	59,62 326,98 -	281-382
$C_7H_{18}(g)$ toluol	50,00	320,66	12,03	103,64	-21,59 476,85 - 190,33	298-1000
$CH_2O(g)$ formaldehid	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82 58,38 -15,61	298-1 500
$C_2H_5O_2$ (asetat)	-276,98	160,67	-174,15	111,96	- - -	-
$CCl_4(l)$ tetraklorometan	-132,84	216,19	-62,66	131,70	- - -	-
$CHCl_3(g)$ kloroform	-132,21	202,92	-71,85	116,30	- - -	-
$C_3H_3N_3$ (siano- nitril)	184,93	273,93	195,31	63,76	20,46 164,50 -64,14	298-1000
$CH_3S$ (g)(metana- si)	-22,97	255,06	-9,96	50,25	21,00 108,66 - 35,56	298-1000

## MUNDARIJA

Kirish.....	3
Tajriba natijalarini qayta ishlash o'lchash xatolari.....	5
O'lchash natijalarini jadvallar, grafiklar va tenglamalar ko'rinishida ifodalash.....	13
Tajriba natijalarini empirik tenglamalar orqali ifodalashda Microsoft Excel dasturidan foydalanish.....	20
Fizikaviy kimyoning asosiy tushunchalari.....	24

### KIMYOVIY TERMODINAMIKA

Termodinamikaning matematik apparati.....	28
Ichki energiya va termodinamikaning birinchi qonuni.....	30
Holat tenglamalari va termik koeffisiyentlar.....	31
Jarayonlarning o'z-o'zidan borish imkoniyati va yo'nalishi.....	33
Termodinamikaning ikkinchi qonuni.....	36
Termokimyo: Gess va Kirxgoff qonunlari .....	40
Laboratoriya ishi: Kalorimetriya .....	46

### ERITMALAR TERMODINAMIKASI

Umumiy tushunchalar.....	51
Parsial molyar kattaliklar. Kimyoviy potensial. Gibbs-Dyugem tenglamalari.....	54
Eritmalarning termodinamik nuqtai nazardan tasniflanishi.....	59
Aktivlik va aktivlik koeffisiyenti.....	62
Uchuvchanlik va uchuvchanlik koeffisiyenti. Dyugem-Margulis tenglamasi .....	64
Eritmalarning kolligativ hossalari. Krioskopiya.....	66
Laboratoriya ishi: Krioskopiya.....	69

### FAZAVIY MUVOZANATLAR

Bir komponentli sistemalarda fazaviymuvozanat termodinamikasi. Klapeyron-Klauzius tenglamasi.....	74
Laboratoriya ishi: Suyuqliklarning to'yingan bug' bosimini dinamik usulda aniqlash.....	77
Ikki komponentli sistemalarda fazaviy muvozanat termodinamikasi. Fazaviy muvozanatning asosiy qonuni.....	80
Laboratoriya ishi: Termik analiz .....	83

## MODDA TUZILISHI

Ko'rinuvchan va yaqin ultrabinafsha soha absorbtion tahlili.....	87
Termik tahlil.....	100
Differentsial-termik tahlil.....	101
Derivatografiya.....	102
Refraktometriya usuli.....	103
Laboratoriya ishi: Molyar refraksiya.....	109
Sirt tarangligi.....	111
Laboratoriya ishi: Sirt tarangligi.....	113

## ELEKTROKIMYO

Elektr yurituvchi kuch.....	116
Laboratoriya ishi: Elektrokimyoviy zanjirlarning elektr yurituvchi kuchini o'lash.....	120
Laboratoriya ishi: Potensiometrik titrlash.....	129
Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanlig. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik.....	132
Ekvivalent va molyar elektr o'tkazuvchanlik. Onzager nazariyasi. Ostvald qonuni.....	135
Laboratoriya ishi: Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi.....	138
Laboratoriya ishi: Konduktometrik titrlash.....	144

## KIMYOVIY KINETIKA

Tezlik doimiysi haqida tushuncha. Tezlik doimiysini hisoblash usullari.....	148
Laboratoriya ishi: Biomolekulyar reaksiyalarning xususiy va umumiy tartiblarini aniqlash.....	150
Birlamchi tuz effekti. Brensted-Byerrum tenglamasi.....	154
Laboratoriya ishi: Reaksiyalarning tezligiga muhit ion kuchi va haroratning ta'siri.....	157
Bekmanning metastatik termometrini krioskopik va kalorimetrik o'lchashlarga sozlash.....	161
<b>ADABIYOTLAR</b> .....	166
<b>ILOVALAR</b> .....	168
<b>MUNDARIJA</b> .....	185

## Qaydlar uchun

## Qaydlar uchun

**Xayit Xudaynazarovich Turayev  
Hamdam Ikromovich Akbarov  
Ibragim Amanovich Umbarov  
Nuriddin Turayevich Kattayev  
Lutfulla Ubaydullayevich Bozorov**

**FIZIKAVIY KIMYODAN  
LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI**

**Oliy o'quv yurtlari talabalari  
uchun o'quv qo'llanma**

**Muharrir Sh.A.Kasimov**

Nash liz. AI № 276, 15.06.2015  
Bosishga ruxsat etildi: 12.09.2023 yil  
Bichimi 60x84 <sup>1/16</sup>. «Times New Roman»  
Garniturada raqamli bosma usulida chop etildi.  
Shartli bosma tabog'i 11,8. Adadi 500. Buyrtma № 07-12  
Tel: (99) 832 99 79; (99) 817 44 54  
"LESSON PRESS" MChJ nashriyoti,  
100071, Toshkent, Komolon ko'chasi, 13.  
«IMPRESS MEDIA» MChJ bosmaxonasida chop etildi.  
Toshkent shahri, Qushbegi ko'chasi, 6-uy.