

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA  
MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI**

**SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

**X.T.TROBOV**

**FIZIKAVIY KIMYODAN LABORATORIYA VA  
AMALIY MASHG‘ULOTLAR**

**Samarqand-2021**

**UDK: 541.13**

**T – 70**

**X.T.Trobov. Fizikaviy kimyodan laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar. O‘quv qo‘llanma. (1-nashr). Samarqand: SamDU nashri, 2021. – 200 bet**

*Fizikaviy kimyodan laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar o‘quv qo‘llanmasi 5A140501-Fizik kimyo magistratura mutaxassisligi va 5140500-kimyo, 5320400–kimyoviy texnologiya (noorganik moddalar), 5320100–materialshunoslik va yangi materiallar texnologiyasi (kimyoviy materiallar turlari bo‘yicha) bakalavr yo‘nalishlari bo‘yicha dasturlar asosida yozilgan bo‘lib, fizikaviy kimyoning termodinamika, kinetika va elektrokimyo bo‘limlarini o‘z ichiga olgan. Har bir bo‘limning boshida qisqacha nazariy tushunchalar, asosiy formula va tenglamalar keltirilgan. So‘ngra bo‘limga doir laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar, mustaqil yechish uchun masalalar, testlar va nazorat savollari keltirilgan.*

*O‘quv qo‘llanmadan universitetlarning kimyo, biologiya fakultetlari talabalari, hamda fizikaviy kimyoga qiziqishi yuqori bo‘lgan professor - o‘qituvchilar ham foydalanishi mumkin.*

**Mas‘ul muharrir:** k.f.d., prof. **Muxamadiyev N.K.**

**Taqrizchilar:** k.f.n., dots. **Xakimov F.X. (SamDU)**  
k.f.d., dots. **Eshmamatova N.B. (O‘zMU)**

***SamDU Kengashining 2021 yil 30 apreldagi (9-sonli bayonnoma) yig‘ilishi qarori bilan chop etishga tavsiya etilgan.***

ISBN 978-9943-7267-9-6

© Samarqand davlat universiteti, 2021

*Ustoz, kimyo fanlari nomzodi,  
dotsent Kurbanov Abdulla Mo‘minovichning  
yorqin xotirasiga bag‘ishlanadi.*

### **So‘z boshi**

Fizikaviy kimyoni o‘rganish nafaqat nazariy bilim olish, balki kimyoning boshqa barcha yo‘nalishlarini bir-biriga bog‘lovchi metodologik asos bo‘lib xizmat qilishini ko‘rsatadi. Shuningdek fizikaviy kimyoni o‘rganish fizika, matematika kabi fanlarga tayanadi.

Fizikaviy kimyodan laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar o‘quv qo‘llanmasi O‘zbekiston Respublikasi Davlat standartlariga mos ravishda oliy o‘quv yurtlarining 5A140501-Fizik kimyo magistratura mutaxassisligi va 5140500-kimyo, 5320400– kimyoviy texnologiya (noorganik moddalar), 5320100 –materialshunoslik va yangi materiallar texnologiyasi (kimyoviy materiallar turlari bo‘yicha) bakalavr yo‘nalishlari bo‘yicha dasturlar asosida yozilgan. Qo‘llanmada keltirilgan laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar fizikaviy kimyoning kimyoviy termodinamika, termokimyo, eritmalar termodinamikasi, kimyoviy va fazaviy muvozanat, elektrolitlar nazariyasi, elektrokimyoviy termodinamika, kinetika va kataliz kabi bo‘limlarini o‘z ichiga olgan. Har bir bo‘limning boshida qisqacha nazariy tushunchalar, asosiy formula va tenglamalar keltirilgan. So‘ngra bo‘limga doir laboratoriya mashg‘ulotlari, mustaqil yechish uchun masalalar va nazorat savollari keltirilgan bo‘lib, talabalar tomonidan fizikaviy kimyoni o‘rganish jarayonida mustaqil ravishda amaliy ishlar bajarishni tavsiya etadi. Qo‘llanma muallif tomonidan ko‘p yillar davomida Samarqand davlat universitetining kimyo fakultetida fizikaviy kimyo fanidan ma‘ruza, seminar, laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar olib borayotgan tajribasiga asoslanib yozilgan. Tajriba shuni ko‘rsatadiki, fizikaviy kimyodan olingan bilimlarni mustaqil ravishda masalalar ishlamasdan turib mustahkamlash mumkin emas. Shundan kelib chiqqan holda mazkur o‘quv qo‘llanma talabalar tomonidan laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlarda olingan bilimlariga tayanib fizikaviy kimyoni mustaqil ravishda o‘rganishga tavsiyalangan.

Muallif ushbu o‘quv qo‘llanmani o‘qib chiqib, kerakli ko‘rsatmalar berib, ijobiy taqriz berganliklari uchun Samarqand davlat universiteti dotsenti, k.f.n. F.X.Xakimov va O‘zbekiston Milliy universiteti fizikaviy va kolloid kimyo kafedrasi dotsenti, k.f.d. N.B.Eshmamatovalarga chuqur minnatdorchiligini bildiradi.

## Kirish

Fizikaviy kimyo fizikaviy va kimyoviy hodisalar orasidagi bog‘liqlikni o‘rganadi. Kimyoviy reaksiyalar turli fizikaviy jarayonlar bilan birgalikda sodir bo‘ladi. Kimyoviy reaksiyalar issiqlik ajralib chiqishi, yutilishi, yorug‘likning yutilishi yoki ajralib chiqishi, elektrik hodisalar, hajmning o‘zgarishi kabi turli fizikaviy jarayonlarning borishi bilan bog‘liq bo‘ladi. Kimyoviy reaksiyalarning sodir bo‘lishida kimyoviy va fizikaviy hodisalar o‘zaro bog‘liqdir. Bu bog‘liqlikni o‘rganish fizikaviy kimyoning asosiy vazifasidir.

Fizikaviy kimyo kimyoviy reaksiyalarning o‘tish qonuniyatlarini, o‘tish mexanizmini, reaksiyalarda sodir bo‘ladigan energetik o‘zgarishlarni, turli reaksiyalarning o‘tish shart-sharoitlarini, reaksiyalar tezligini va reaksiya tezligiga ta’sir etuvchi omillarni o‘rganadi.

Fizikaviy kimyoning nomini va mohiyatini birinchi bo‘lib M.V.Lomonosov (1752) yoritib berdi. Keyingi yuz yillikda bir necha kashfiyotlar va tajribalar fizikaviy kimyoni fan sifatida kengroq tahlil qildi. Shvetsiyada Sheyele (1773) va Fransiyada Fontana (1777) gazlarning adsorbsiyalanishini, Fransiyada Lavuze va Laplas (1779-1784) moddalarning issiqlik sig‘imlarini va reaksiyalarning issiqlik effektlarini o‘rganishdi. Shvetsiyada Berselius (1835) kataliz haqidagi tushunchani rivojlantirdi. Italiyada (1799) Galvani va Voltlar galvanik element tuzib, elektrokimyoga asos soldilar. 1805 yil Rossiyada Grotgus elektr o‘tkazuvchanlikka asos soldi. 1800 yilda Devi kimyoviy tadqiqotlarga elektrolizni keng tadbiiq etdi. 1833-1834 yillar Faradey elektrolizni miqdoriy jihatdan izohlab berdi. 1836-yil Rossiyada Yakobi galvanik elementni tuzib, elektrokimyoni rivojlantirdi.

XIX asrning birinchi yarmida Angliyada D.Dalton (1801-1803), Fransiyada A.Gey-Lyussak (1802), Italiyada A.Avogadro (1811) lar kimyoviy muvozanatni termodinamik talqin qildilar. 1884-yilda Fransiyada Le-Shatele tashqi ta’sirlar natijasida muvozanatning siljishini ta’kidlab. Gollandiyalik kimyogar Vant-Goff kimyoviy muvozanatni termodinamik tahlil qilish nazariyasini yaratdi. 1885-1889-yillarda Vant-Goff suyultirilgan eritmalar xossalarini termodinamika nuqtai nazaridan ta’kidlab o‘tdi. Shvetsiyalik olim S.Arrenius 1883-1887-yillarda elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yaratdi.

Rus olimi D.Mendeleyev kritik haroratni (1860), gazlarning holat tenglamasini (1874), eritmalarining termodinamik nazariyasini (1887) ta’kidlab o‘tdi. 1889-yil D.Konovalov eritmalar nazariyasini yaratdi.

XX asrning boshlarida fizikaviy kimyo mustaqil fan sifatida ajralib chiqib, moddalar tuzilishi, kimyoviy termodinamika, eritmalar, kimyoviy kinetika va elektrokimyo kabi boʻlimlarni oʻz ichida qamrab oldi.

Hozirgi vaqtda fizikaviy kimyo mustaqil fan hisoblanib, oʻzining usullari va mohiyati bilan kimyoviy va texnologik jarayonlarning bazasi hisoblanadi. Fizikaviy kimyoni oʻrganish kvant kimyo, termodinamika va kimyoviy kinetikalarning usullarini oʻrganishga asoslangan.

## I-BOB. TERMODINAMIKA

### §1. Termokimyo. Tuzning erish, gidratlanish va neytrallanish issiqliklarini aniqlash

#### Nazariy qism

Termokimyo – fizikaviy kimyoning bir bo‘limi bo‘lib, asosan kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini o‘rganadi. Termokimyoda qo‘llaniladigan eng asosiy tushuncha bu reaksiyaning issiqlik effektidir. Reaksiyaning issiqlik effekti deb – reaksiya natijasida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdoriga aytiladi.

Termokimyo bajarilishi uchun quyidagi shartlar bajarilishi kerak: sistemada  $p$  - bosim yoki  $V$ - hajm o‘zgarmas bo‘lishi; faqat kengayish ishi bajarilishi,  $\delta A = p dV$ ; sistemaning dastlabki va oxirgi holatlarida haroratlar bir xil bo‘lishi  $T_{dast} = T_{oxir}$  kerak.

Termokimyoda ikki turli issiqlik effekti qabul qilingan. O‘zgarmas hajm va bosimdagi issiqliklar, ya’ni  $Q_v$  va  $Q_p$ . Termodinamikaning birinchi qonuniga asosan

$$\delta Q = dU + p dV \quad (I.1)$$

agar  $V = const$  bo‘lsa  $\delta Q = dU$  bo‘ladi. Bu formuladan

$$\int \delta Q = \int_1^2 dU \quad (I.2)$$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (I.3)$$

ifoda kelib chiqadi. Bu tenglamadan o‘zgarmas hajmdagi issiqlik effekti jarayon davomida ichki energiyaning o‘zgarishiga teng.

Agar  $p = const$  bo‘lsa,

$$\delta Q = dU + p dV \quad (I.4)$$

ifodadan

$$Q_p = \int_1^2 dU + p \int_1^2 dV = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (I.5)$$

$$U + pV \equiv H \quad (I.6)$$

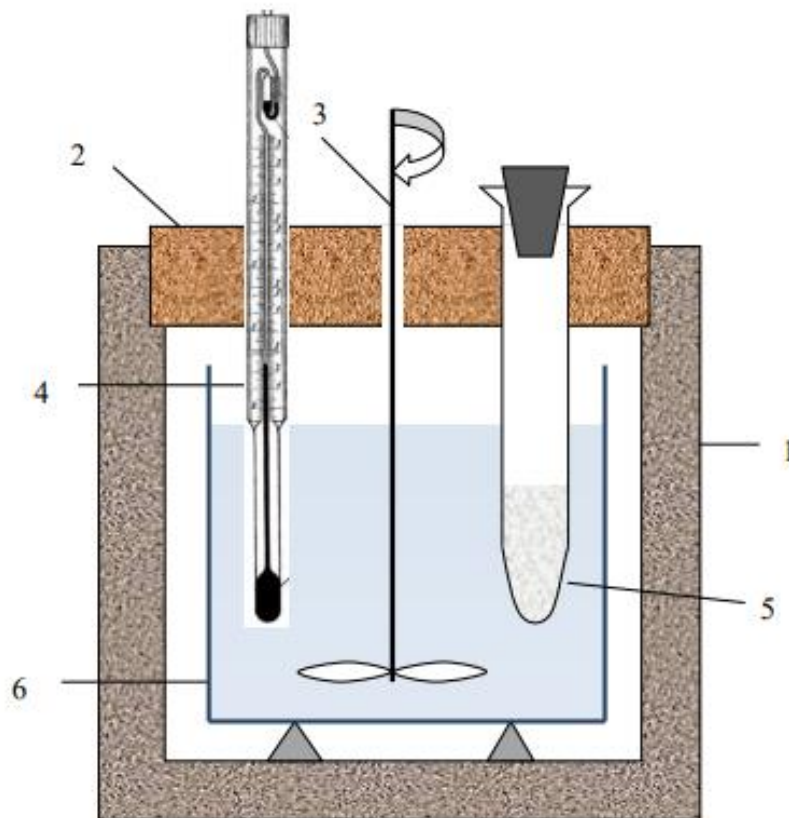
kelib chiqadi. Bu yerda  $H$ - entalpiya deyiladi va sistemaning holat funksiyasi hisoblanadi. Jarayonning o‘zgarmas bosimdagi issiqlik effekti entalpiya o‘zgarishiga bog‘liq.

Agar sistema bosimi yoki hajmi o‘zgarmas bo‘lsa, reaksiyaning issiqlik effekti o‘zgarmas bo‘lib, sistema bosib o‘tgan yo‘lga bog‘liq

bo'lmadan faqat dastlabki va oxirgi moddalar tabiatiga va holatiga bog'liq. Bu qonun Gess qonuni deyiladi. Umuman olganda reaksiyaning issiqlik effekti  $Q_p = \Delta H$  va  $Q_v = \Delta U$  ko'rinishiga ega.

Reaksiyalarning issiqlik effektlari juda oz miqdorda bosimga bog'liq. Shuning uchun boshqa termodinamik funksiyalarni taqqoslash uchun moddalarning standart holatlari degan tushuncha kiritiladi. Qattiq va suyuq moddalar uchun standart holat deb bir atmosfera bosimdagi ularning barqaror holatlari qabul qilingan. Misol sifatida quyidagilarni ko'rsatish mumkin: S(*rombik*), H<sub>2</sub>O(*suv*), J<sub>2</sub>(*qattiq*), C(*grafit*), gazlar uchun esa bir atmosfera bosimidagi ideal gaz holati qabul qilingan. Standart holatlar har qanday haroratda qabul qilinishi mumkin. Manbalarda ko'pincha 25<sup>0</sup>C yoki 298,15K haroratdagi qiymatlar ko'rsatiladi.

Termokimyoviy kattaliklarni aniqlaydigan jarayon kalorimetriyadir. Termokimyoning asosiy usullari yonish va erish kalorimetriyalaridir. Issiqlik effektini aniqlanadigan jarayon maxsus asbob – kalorimetrda olib boriladi va tajriba davomida kalorimetrning biror xossasi (odatda haroratning) o'zgarishi kuzatiladi. Kalorimetr tuzilishi 1-rasmda ko'rsatilgan.



**Rasm-1.** 1 – kalorimetr, 2 – stakan, 3- aralashtirgich, 4 – Bekman termometri, 5 – modda solingan ampula, 6 – suv.

Shunday kalorimetrda biror jarayon issiqligini aniqlashda, tajriba davomida kalorimetrik sistema harorati o'zgarishi kuzatilib boriladi. Jarayon davomida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdori quyidagi tenglamadan topiladi.

$$Q = k \cdot \Delta T \quad (I.7)$$

bu yerda:  $Q$  – jarayonning issiqlik effekti;  $k$  – proporsionallik koeffitsiyenti;  $\Delta T$  – jarayon davomida harorat o'zgarishi.

Agar (I.7) tenglamada  $\Delta T = 1$  deb olinsa, u holda  $Q = k$  bo'lib,  $k$  - kalorimetrning issiqlik effektiga teng bo'ladi.

Kalorimetrning issiqlik sig'imi deb – kalorimetrik sistema barcha qismlarini bir gradusga isitish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdoriga aytiladi.

Agar foydalanilgan kalorimetrning issiqlik sig'imi ma'lum bo'lsa (I.7) tenglamadan foydalanib har qanday jarayonning issiqlik effektini hisoblab topish mumkin. Amalda esa kalorimetrning tuzilishi har xil bo'lib, ularning issiqlik sig'implari ma'lum emas. Shuning uchun laboratoriyada bajariladigan ish ikki qismdan iborat bo'ladi: kalorimetr issiqlik sig'imini va biror jarayon issiqlik effektini aniqlash.

## Amaliy qism

### Laboratoriya ish-1. Kalorimetr issiqlik sig'imini aniqlash

Kalorimetr issiqlik sig'imini ikki usulda aniqlash mumkin: jarayonning aniq bo'lgan issiqlik effekti va Joul – Lens qonuni asosida.

Kalorimetr issiqlik sig'imini aniqlash uchun, issiqlik effekti ma'lum bo'lgan jarayondan foydalanamiz. Buning uchun erish issiqligi ma'lum bo'lgan KCl ni olamiz. Tajriba uchun 1 mol KCl va 200 mol H<sub>2</sub>O olishimiz kerak. Kalorimetr hajmi kichik bo'lsa, ikki modda miqdori ham tegishli marotaba kamaytiriladi. Avval 1 g aniqlikkacha tarozida kalorimetrdagi stakanning o'zi, so'ngra stakanga suv solingandan keyingi og'irligi birgalikda tortiladi. Ikki tortishdagi og'irlik farqi suv og'irligini ko'rsatadi. Agar suvni tortish qiyin bo'lsa, u holda I.1-jadvaldan foydalanib, suv hajmiga qarab zichlikdan og'irlikni hisoblash mumkin.

*Jadval-I.1*

#### *Turli haroratlardagi suvning zichligi*

Harorat °C	4	15	18	20	25
Suv zichligi g/sm <sup>3</sup>	1.0000	0,9991	0,9962	0,9982	0,9970

Soʻngra alohida olingan quruq ampulani tortib olib, unga maydalangan 0,01 g aniqlikda tortilgan KCl tuzi solinadi. Kalorimetrik sxema yigʻiladi va uch davrdan iborat tajriba oʻtkaziladi.

1) Boshlangʻich davr, taxminan 9-11 minut (5 minutdan kam emas) davom etib vaqt birligi ichida harorat oʻzgarishini oʻlchab, har 0,5 minutda yozib boriladi. Harorat oʻzgarmasdan qolganda yoki bir hil tezlikda oʻzgarganda davr tugagan deb asosiy davrga oʻtish mumkin.

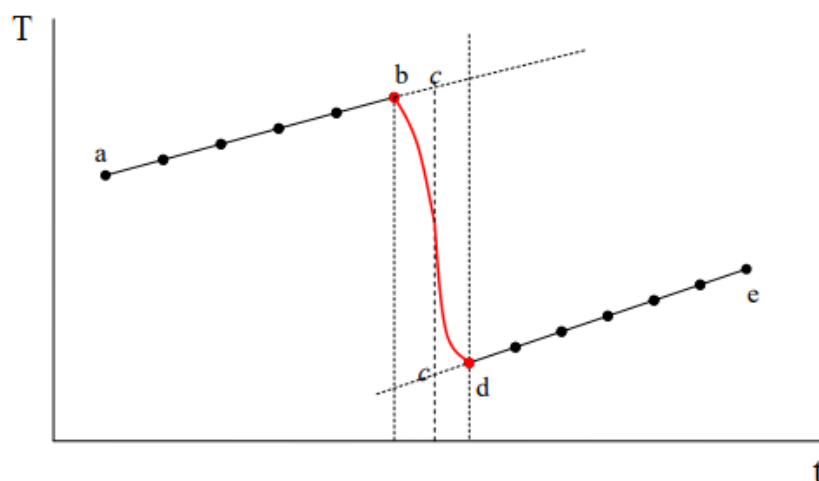
2) Asosiy davr – KCl solingan ampula tubiga shisha tayoqcha bilan urib sindiriladi, tuzning hammasi suvga tushiriladi va har 0,5 minutda harorat yozib boriladi. Tuzning hammasi erigandan soʻng asosiy davr tugallanadi va harorat pasayishi toʻxtaganda ohirgi davr boshlanadi.

3) Ohirgi davr 8–10 minut davom etib, bunda ham harorat yozib boriladi. Olingan natijalar I.2-jadvalga kiritiladi.

*Jadval-I.2*

Boshlangʻich davr		Asosiy davr		Ohirgi davr	
Vaqt	Harorat	Vaqt	Harorat	Vaqt	Harorat
0,5					
1,0					
1,5					
2,0					
2,5					
3,0					
3,5					
4,0					
4,5					
5,0					

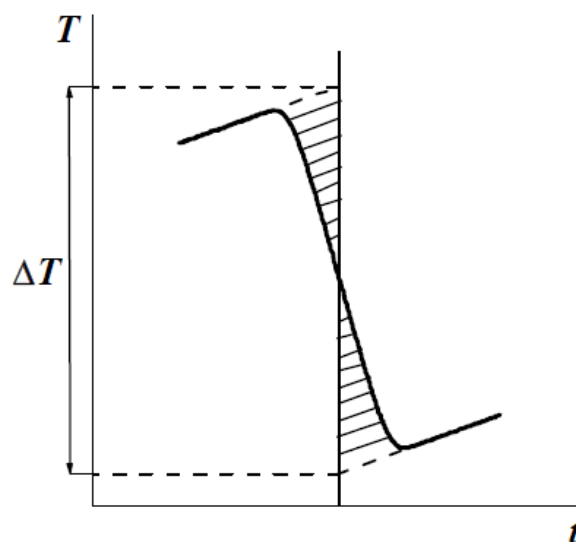
Tajribalarda olingan natijalar asosida  $T = f(\tau)$  grafigi chiziladi. Absissa oʻqiga vaqt, ordinata oʻqiga esa harorat oʻzgarishi qoʻyiladi (2 – rasm).



**Rasm-2.** Haroratning tajriba davomida o'zgarishi. ab – boshlang'ich davr, bd– asosiy davr, de – oxirgi davr.

Agar jarayon ekzotermik bo'lsa, u paytda chiziq yuqorida, endotermik bo'lsa (KCl misolida) egri chiziq pastga qarab o'tadi. Jarayon davomida kalorimetr bilan atrof-muhit orasida issiqlik almashinadi. Shu sababli tuz eriganda harorat o'zgarishini topish uchun tuzatma kiritish zarur. Bu tuzatmani aniqlashning uch varianti bor.

1) «yuzalar tengligini» hisobga olgan holda o'rtacha natijani olish varianti (rasm-3).

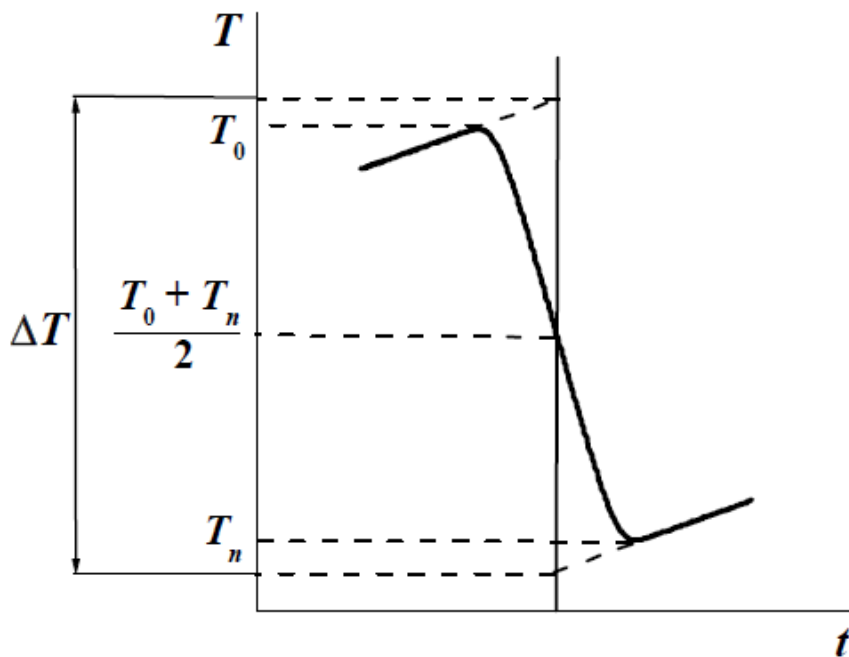


**Rasm-3.** Kalorimetr haroratining o'zgarishini grafik ravishda aniqlash, «yuzalar tengligini» hisobga olgan holda o'rtacha natijani olish varianti.

Kalorimetr haroratining vaqtga bog'liqligi grafigini tuzing. Asosiy davrda harorat o'zgarishining vaqtga bog'liqligi chizig'ining o'rtasidan shunday vertikal to'g'ri chiziq o'tkazingki natijada chizmaning yuqori va pastki qismlarida hosil bo'ladigan uchburchaklar yuzalari teng bo'lishi kerak. Boshlang'ich va oxirgi davrlardagi harorat o'zgarishi

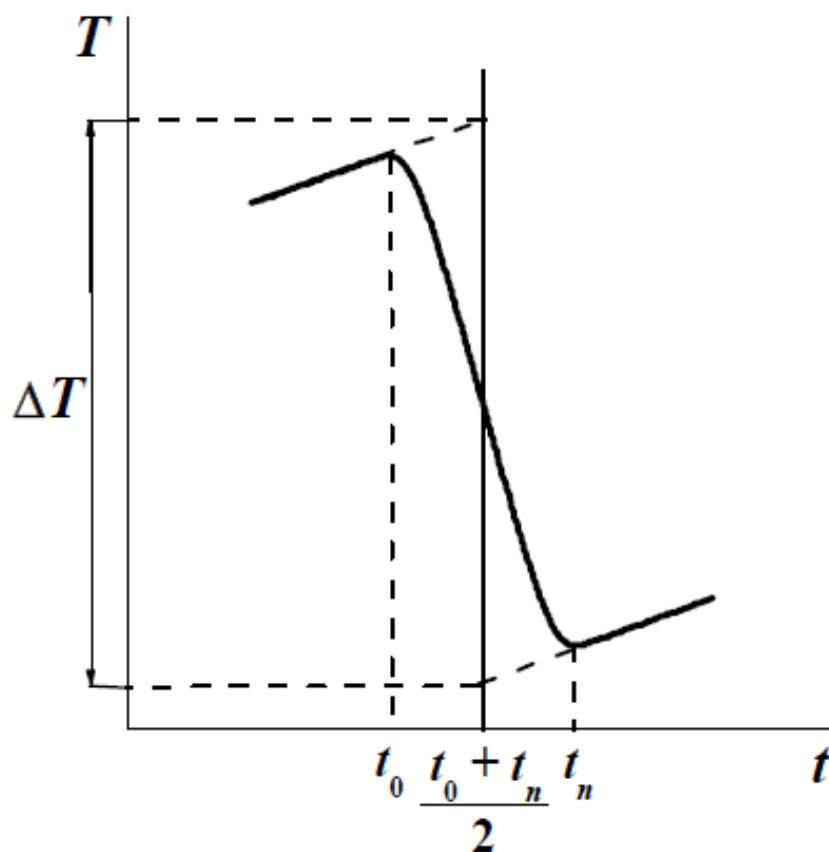
chiziqlarini vertikal to‘g‘ri chiziq bilan kesishguncha davom ettiring. Vertikal chiziqda kesishgan nuqtalar oralig‘i izlanayotgan  $\Delta T$  haroratga to‘g‘ri keladi.

2) Harorat bo‘yicha o‘rtachani aniqlash (rasm-4). Kalorimetr haroratining vaqtga bog‘liqligi grafigining ordinata o‘qiga tajriba asosiy davrining boshlang‘ich  $T_0$  va oxirgi  $T_n$  haroratlarini joylashtiring. Bu qismni ikkiga bo‘ling va asosiy davrda kalorimetr harorati o‘zgarishining vaqtga bog‘liqligi chizig‘ini kesguncha absissa o‘qiga parallel o‘tkazing. Ularning kesishgan nuqtasidan vertikal to‘g‘ri chiziq o‘tkazing. Bu chiziq bilan kesishguncha boshlang‘ich va oxirgi davrlarda haroratning o‘zgarish chiziqlarini davom ettiring. Vertikal chiziqdagi kesishgan oraliq harorat o‘zgarishiga  $\Delta T$  to‘g‘ri keladi.



**Rasm-4.** «Harorat bo‘yicha o‘rtacha» variantida kalorimetr haroratining o‘zgarishini grafik ravishda aniqlash.

3) Vaqt bo‘yicha o‘rtacha. Kalorimetr haroratining vaqtga bog‘liqligi grafigining absissa o‘qiga tajriba asosiy davrining boshlang‘ich -  $t_0$  va oxirgi -  $t_n$  vaqtlarini joylashtiring (rasm-5).



**Rasm-5.** «Vaqt bo‘yicha o‘rtacha» variantida kalorimetr haroratining o‘zgarishini grafik ravishda aniqlash.

( $T_1$ -chi o‘lchov va  $T_n$  to‘g‘ri keluvchi o‘lchov). Bu qismni ikkiga bo‘ling va uning o‘rtasiga perpendikulyar tushiring.  $\Delta T$  ning qiymatini topish uchun bu perpendikulyarning boshlang‘ich va oxirgi davrlardagi harorat o‘zgarishining kesishgan nuqtalarini topish kerak. Topilgan kesma  $\Delta T$  ning qiymatiga mos keladi.

Tajribalarda  $\Delta T$  ning qiymatini topib, kalorimetrning issiqlik sig‘imi quyidagi tenglamadan hisoblanadi:

$$k = Q/\Delta T \quad (\text{I.8})$$

bu yerda:  $Q$  – tuzning erishida ajralib chiqqan issiqlik,  $\Delta T$  – tuzning erishi natijasida kalorimetr haroratining o‘zgarishi. 1 mol KCl tuzining erish issiqligi 4440 kal ga teng.

**Tajribada olingan natijalar asosida quyidagilarni bajaring.**

- suvda tuzning molyar erish issiqligini hisoblang;
- erish entalpiyasining hisoblangan qiymatini adabiyotlarda keltirilgan qiymatlar bilan taqqoslang;
- kristall holatdagi aniqlanayotgan tuzning hosil bo‘lish entalpiyasini hisoblang.

Tuzning erish entalpiyasini quyidagi formula yordamida hisoblang:

$$-\Delta_{sol}H_m = \frac{Q \cdot M}{m} = \frac{W \cdot \Delta T \cdot M}{m} \quad (I.9)$$

bu yerda:  $W$ –sistemaning issiqlik qiymati ( $J/K^{-1}$ ), bir necha tajribalar bajarilgan holda kafedra laborantlari tomonidan aniqlanadi;  $\Delta T$ –tajribada haroratning o‘zgarishi,  $K$ ;  $m$  –erigan modda massasi,  $g$ ;  $M$ –moddaning molekulyar massasi,  $g/mol^{-1}$ .

Olingan qiymatlarni I.3-jadvalda kirgizing.

*Jadval-I.3*

***Suvda tuzning erish entalpiyasini aniqlash natijalari***

Tuzning massasi $m$ , g	Eritma konsentratsiyasi	$\Delta T$ , K	$\Delta_{sol} H_m$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m$ kJ·mol <sup>-1</sup>

Bu yerda sistemaning termokimyoviy ishoralari qo‘llaniladi. Agar tuzning erishi atrof muhitdan issiqlik yutilishi bilan borsa, issiqlik effekti manfiy ishorani (misol, kaliy xloridning suvda erishi) va aksincha, agar tuzning erish jarayonida issiqlik ajralib chiqsa musbat ishora qabul qiladi. KCl ning suvda erish jarayonida issiqlik yutiladi, shuning uchun  $\Delta_{sol}H > 0$  bo‘ladi.

Tajribada aniqlangan tuzning erish jarayoni issiqligini eritma konsentratsiyasini bilgan holda adabiyotlarda keltirilgan qiymatlar bilan taqqoslang (jadval – I.4). Buning uchun erish jarayonida hosil bo‘lgan eritmaning molyal konsentratsiyasini hisoblang va olingan natijani jadval-I.3ga kiriting.

Misol sifatida 36,1 g kaliy xloridni 1800 ml suvda eritilganda 1 mol KCl ga 207 mol suv to‘g‘ri keluvchi eritma hosil bo‘ladi. Bunday konsentratsiyali eritma uchun erish entalpiyasining qiymati 17,54 kJ·mol<sup>-1</sup> ga teng bo‘ladi (jadval – I.4 qarang).

*Jadval-I.4*

***Ba‘zi tuzlarning 298 K haroratda termokimyoviy xossalari***

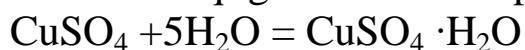
Modda	Termokimyoviy xossasi	$\Delta H$ , kJ·mol <sup>-1</sup>
KCl	$\Delta_{sol} H$ (aq, KCl x 200H <sub>2</sub> O)	17,54 ± 0,02
	$\Delta_{sol} H$ (aq, KCl x 300H <sub>2</sub> O)	17,55 ± 0,02
	$\Delta_{sol} H$ (aq, KCl x 500H <sub>2</sub> O)	17,54 ± 0,02
	$\Delta_{sol} H$ (aq, KCl x ∞H <sub>2</sub> O)	17,20 ± 0,02

	$\Delta_f H^\circ (\text{KCl, cr})$	$-436,56 \pm 0,25$
$\text{KNO}_3$	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, KNO}_3 \times 200\text{H}_2\text{O})$	$34,06 \pm 0,13$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, KNO}_3 \times 400\text{H}_2\text{O})$	$34,60 \pm 0,13$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, KNO}_3 \times 600\text{H}_2\text{O})$	$34,76 \pm 0,13$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, KNO}_3 \times \infty\text{H}_2\text{O})$	$34,89 \pm 0,13$
	$\Delta_f H^\circ (\text{KNO}_3, \text{cr})$	$-494,55 \pm 0,54$
$\text{NaNO}_3$	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NaNO}_3 \times 200\text{H}_2\text{O})$	$19,96 \pm 0,13$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NaNO}_3 \times 300\text{H}_2\text{O})$	$20,21 \pm 0,13$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NaNO}_3 \times 500\text{H}_2\text{O})$	$20,41 \pm 0,13$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NaNO}_3 \times \infty\text{H}_2\text{O})$	$20,41 \pm 0,13$
	$\Delta_f H^\circ (\text{NaNO}_3, \text{cr})$	$-468,19 \pm 0,54$
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NH}_4 \text{NO}_3 \times 200\text{H}_2\text{O})$	$25,68 \pm 0,42$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NH}_4 \text{NO}_3 \times 300\text{H}_2\text{O})$	$25,80 \pm 0,42$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NH}_4 \text{NO}_3 \times 500\text{H}_2\text{O})$	$25,89 \pm 0,42$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NH}_4 \text{NO}_3 \times \infty\text{H}_2\text{O})$	$25,69 \pm 0,42$
	$\Delta_f H^\circ (\text{NH}_4 \text{NO}_3, \text{cr})$	$-365,43 \pm 0,42$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NH}_4\text{Cl} \times 200\text{H}_2\text{O})$	$15,26 \pm 0,33$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NH}_4\text{Cl} \times 500\text{H}_2\text{O})$	$15,15 \pm 0,33$
	$\Delta_{\text{sol}} H (\text{aq, NH}_4\text{Cl} \times \infty\text{H}_2\text{O})$	$14,77 \pm 0,33$
	$\Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{Cl, cr})$	$-314,22 \pm 0,33$

## Laboratoriya ish-2. Tuzning erish va gidratlanish issiqligini aniqlash

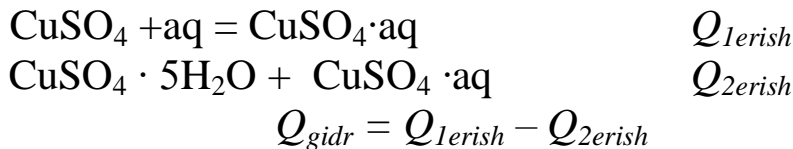
Tajriba quyidagi ketma-ketlikda bajariladi:

1. Ishni bajarish uchun issiqlik sig'imi aniq bo'lgan kalorimetr ishlatiladi. Suvsiz mis(II)-sulfat tuzi va suvning kerakli miqdorlari hisoblanadi (1 mol tuz 200 mol suv nisbatda olinadi).
2. Ampula yuvilib quritiladi, unga hisoblab olingan va tarozida tortilgan tuz solinadi.
3. Kalorimetr stakaniga hisoblab olingan miqdorda suv (distillangan) quyilib, ampula tuzi bilan va termometr kalorimetrga o'rnatiladi.
4. Kalorimetrga yuqoridagilarni o'rnatib bo'lgandan so'ng sekundomerni yurgizib, aralastirgich yordamida kalorimetrning issiqlik sig'imini topishdagi tajriba bajariladi.
5. Mis sulfat tuzining erish issiqligi hisoblanadi. Buning uchun tuzni erish vaqtidagi harorat o'zgarishi grafigi tuziladi.
6. Yuqoridagi usul bilan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tuzining erishida harorat o'zgarishi grafklarini solishtirib, issiqlik effektining farqi asosida gidratlanish issiqligini hisoblab topiladi.



$Q_{\text{gidr}}$

Gess qonuniga binoan:



### Laboratoriya ish-3. Neytrallanish issiqligini aniqlash

Kuchli kislota va ishqorlarning neytrallanish issiqligini topish uchun HCl va NaOH larning 0,1N eritmaları olinadi. Tajriba quyidagicha bajariladi:

1. Issiqlik sig'imi ma'lum bo'lgan kalorimetrga 100 ml 0,1N HCl solinadi.
2. Boshqa idishga 100 ml 0,1N NaOH solinib, bu ham kalorimetr stakani ichiga o'rnatiladi.
3. Kalorimetrik sistema to'liq yig'iladi, aralashtirgich va sekundomer yurgiziladi, 9–10 minut ichida boshlang'ich davr o'tkaziladi.
4. 10 minut o'tgach ishqor solingan idish kalorimetr ichidan chiqariladi va undagi eritma kislota ustiga quyiladi. Bo'shagan idish yana kalorimetr ichiga o'rnatiladi. Tajriba toki asosiy va ohirgi davrlar tugaguncha davom ettiriladi.
5. Tajriba natijalaridan foydalanib vaqt – harorat grafiği chiziladi, jarayon davomida harorat o'zgarishi topiladi va jarayonning issiqlik effekti hisoblanadi.

#### Tajriba bajarilgandan so'ng quyidagi topshiriqlarga va savollarga yozma ravishda javob bering

1. Kalorimetrga modda eritilganda qaysi termodinamik kattalik aniqlanadi?
2. Kalorimetrik tajriba jarayonida qaysi kattalikning o'zgarishi kuzatiladi?
3. Tuzning erish entalpiyasi qanday issiqlik effektlarining yig'indisidan iborat?
4. Qanday holatda tuzning erish jarayonida issiqlik yutiladi?
5. Qanday holda tuzning erish jarayonida issiqlik ajralib chiqadi?
6. Erish entalpiyasining qaysi kattaliklari tajriba natijalari asosida aniqlanadi?
7. Erish entalpiyasi qanday omillarga bog'liq bo'ladi?
8. Bekman termometri tuzilishini va uning shkalasi chiziqlarini tushuntiring.
9. Kalorimetrik tajribada Bekman termometri bilan aniqlangan harorat

aniq harorat o'zgarishiga to'g'ri keladimi?

10. Bekman termometri bilan harorat o'zgarishini qanday aniqlikda o'lchash mumkin?

11. Kalorimetrning issiqlik sig'imi deb nimaga aytiladi?

12. Kalorimetrning issiqlik sig'imini aniqlash uchun qanday jarayon olib boriladi?

13. Kalorimetrik o'lchashlarda taqqoslash usulining mohiyati nimadan iborat?

14. Termokimyo deb nimaga aytiladi?

15. Gess qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalarni ko'rsating.

16. Hosil bo'lish issiqligi deb nimaga aytiladi?

17. Yonish issiqligi deb nimaga aytiladi?

18. Standart sharoit deb qanday sharoitga aytiladi?

19. Issiqlik effekti tushunchasini mohiyatini ayting.

## **§2. Issiqlik sig'imini kalorimetrik usulda o'lchash orqali termodinamik funksiyalarni hisoblash**

### **Nazariy qism**

Issiqlik sig'imi moddalarning asosiy issiqlik saqlovchi xususiyatlaridan biridir. Moddalarning termodinamik xossalarni hisoblashda, ularning tozalik darajasini aniqlashda, kimyoviy jarayonlarning issiqlik balansini tuzishda, issiqlik tashuvchilarning maqbul tarkibini tanlashda issiqlik sig'imi haqida bilish zarurdir.

Ma'lumki, sistema tomonidan issiqlik yutilsa uning harorati oshadi, shuning uchun yutilgan issiqlik miqdori –  $\delta Q$  bilan sistema haroratining ko'tarilishi  $dT$  orasidagi proporsionallik koeffitsiyenti issiqlik sig'imi deyiladi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (\text{I.10})$$

bu yerda:  $x$  – tajriba bajarilayotgan muayyan sharoitni ko'rsatada (misol bosim, hajm va shunga o'xshash sharoitlar),  $\delta Q$  – cheksiz kichik miqdordagi issiqlikning o'zgarishi.

Tajribalarda haqiqiy va o'rtacha issiqlik sig'imi haqida gapiriladi. Yuqorida keltirilgan (I.10) ifoda haqiqiy issiqlik sig'imini ko'rsatib, sistemada cheksiz kichik harorat o'zgarishini bildiradi. Sistemada agar  $T_2 > T_1$  farqqa harorat o'zgarganda  $T_1$  va  $T_2$  haroratlar oralig'idagi sistemaning issiqlik sig'imi o'rtacha issiqlik sig'im deyiladi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (\text{I.11})$$

bu yerda:  $Q$ –sistemani  $T_1$  dan  $T_2$  gacha qizdirish uchun kerak bo‘ladigan issiqlik. Shunday qilib, modda haroratini bir gradusga ko‘tarish uchun beraladigan issiqlik miqdori uning o‘rtacha issiqlik sig‘imi deyiladi.

O‘rtacha va haqiqiy issiqlik sig‘imlari o‘zaro bir-biri bilan quyidagicha bog‘liq bo‘ladi:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (\text{I.12})$$

Issiqlik sig‘imining o‘lchov birligi  $J \cdot K^{-1}$  (yoki  $kal \cdot K^{-1}$ ). Odatda issiqlik sig‘imi moddaning muayyan massasiga yoki miqdoriga tenglashtirib hisoblanib, grammda yoki molda olinadi. Shuning uchun solishtirma issiqlik sig‘imi  $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ , molyar issiqlik sig‘imi esa  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  o‘lchov birliklariga ega. Issiqlik sistemaning holat funksiyasi bo‘lmaganligi sababli, issiqlik sig‘imi ham holat funksiya bo‘la olmaydi va uning qiymati sistemada sodir bo‘ladigan issiqlik almashinuviga bog‘liq bo‘ladi. Ammo, amaldagi juda muhim sharoitlarda o‘zgarmas bosim va o‘zgarmas hajmlarda issiqlik sig‘imi sistemaning holat funksiyasiga aylanadi va bunday holatlar quyidagicha ifodalanadi:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{I.13})$$

va

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I.14})$$

bu yerda:  $C_V$  va  $C_P$  – mos ravishda o‘zgarmas hajm va o‘zgarmas bosimlardagi issiqlik sig‘imlari,  $U$  – ichki energiya,  $H$  – sistema entalpiyasi.

$\frac{\delta Q_V}{dT}$  va  $\frac{\delta Q_P}{dT}$  nisbatlar kalorimetr yordamida tajribalarda aniqlanadi.

Ko‘p hollarda jarayonlarni hisoblashda  $C_P - C_V$  farqni bilish yetarlidir.

$C_P - C_V$  farq termodinamikaning matematik apparati yordamida aniqlanadi. (I.13) va (I.14) tenglamalardan foydalanib izoxor va izobar

issiqlik sig‘imlari uchun quyidagi ifodani yozish mumkin:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right]_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

Sistemaning ichki energiyasini bir tomondan  $T$  va  $V$  larning, ikkinchi tomondan  $T$  va  $p$  larning funksiyalari ekanligini bilgan holda quyidagi nisbatni yozamiz:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{I.16})$$

bu ifodadan  $p = \text{const}$  bo'lgan sharoit uchun quyidagi tenglik kelib chiqadi:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{I.17})$$

Agar (I.17) tenglama (I.16) ifodaga qo'yilsa, u holda izobar va izoxor issiqlik sig'irlarini bir-biriga bog'lovchi tenglama kelib chiqadi:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{I.18})$$

Muvozanatli jarayonlar uchun termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarini umumlashtiruvchi tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{I.19})$$

bu tenglamadan  $T = \text{const}$  holat uchun

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (\text{I.20})$$

hosil bo'ladi. Maksvell tenglamalari asosida

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{I.21})$$

u holda

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{I.22})$$

kelib chiqadi. Bu ifoda sistemaning izotermik kengayishidagi yashirilingan issiqlikni tajribalarda o'lchash mumkin bo'lgan kattaliklar orqali aniqlash imkonini beradi. (I.21) va (I.22) tenglamalardan foydalanib (I.15) ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{I.23})$$

(I.23) ifodadan ideal gazlarning turli sharoitlardagi issiqlik sig'irlarini bog'lovchi Mayer tenglamasini keltirib chiqarish mumkin:

$$C_p - C_V = nR \quad (\text{I.24})$$

yoki 1 mol gaz uchun:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (\text{I.25})$$

bo'ladi.

Eyler nisbatlaridan foydalanib  $p$ ,  $V$  va  $T$  lar uchun quyidagilarni yozish mumkin:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (\text{I.26})$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (\text{I.27})$$

### Issiqlik sig'imini hisoblash

Har qanday termodinamik funksiyaning haroratga bog'liqligini (issiqlik effekti, entropiya o'zgarishi, izobar potensial o'zgarishi) hisoblash uchun reaksiyaga ishtirok etayotgan moddalarning issiqlik sig'imlarini bilish zarur. Issiqlik sig'imi qiymati amalda  $T$  va  $C_x$  larni o'lchash orqali aniqlanadi ( $x = p, V$ ). Tajriba natijalarini turlicha hisoblash mumkin (Debay va Eynshteyn funksiyalari orqali va boshqa usullar). Eng ko'p ishlatiladigan usul bu issiqlik sig'imining harorat qatoridir. Issiqlik sig'imlarini aniqlashda kalorimetrik o'lchashlar aniqroq natija beradi. Issiqlik sig'imi ko'pincha harorat qator yordamida beriladi va bu qator Mayer qatori orqali ifodalanadi. Bu qator fizik ma'noga ega emas, faqat hisoblash natijalarining aniq qiymatini olishga qo'llaniladi.

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (\text{I.28})$$

Bu tenglama haroratning keng sohasida issiqlik sig'imga bog'liqligini ko'rsatadi. Yuqori haroratlarda tenglamaning o'ng tomonidagi uchinchi qo'shiluvchi kichik qiymatni qabul qiladi va bog'liqlik chiziqlik ko'rinishga ega bo'ladi, past haroratlarda esa uchinchi qo'shiluvchi katta ta'sir ko'rsatib, issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi egri chiziq tuzilishiga ega bo'ladi. Ko'pincha issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{I.29})$$

tenglama orqali ifodalanadi. Ammo yuqori haroratlarda bu bog'liqlik tajriba natijalaridan farq qiladi. Shuningdek ko'pchilik hollarda uchinchi qo'shiluvchi manfiy qiymatni qabul qiladi bu esa o'z navbatida ma'noga ega emas. Agar manbalarda moddalarning issiqlik sig'imlari haqida kattaliklar keltirilmagan bo'lsa, u holda issiqlik sig'imlar quyidagi usullar yordamida aniqlanadi.

## Issiqlik sig'imi yordamida termodinamik funksiyalarni hisoblash

Berilgan harorat oralig'ida fazaviy o'tish holati kuzatilmagan toza kristall moddaning standart entropiyasi va entalpiyasining o'zgarishi quyidagi formulalar yordamida hisoblanadi:

$$S_T^{\circ} - S_0^{\circ} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{I.30})$$

$$H_T^{\circ} - H_0^{\circ} = \int_0^T C_p dT \quad (\text{I.31})$$

(I.30) ifodadagi entropiya –  $S_0^{\circ}$  moddaning  $T=0$  K dagi entropiyasidir.

Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi orqali sistemaning entalpiyasi va entropiyasini hisoblash uchun (I.30) va (I.31) ifodalarni integrallash kerak bo'ladi.

Moddalarning issiqlik sig'imini o'lchashda oddiy adiabatik kalorimetrdan foydalanish mumkin. Bu usulning mohiyati turli boshlang'ich haroratga ega bo'lgan ikki suyuqlik orasida issiqlik almashuvi (aralashish usuli) natijasida sistema harorati o'zgarishini o'lchashdan iborat.

Aralashish usulida kalorimetrda  $m_1$  massaga va  $T_1$  haroratga ega bo'lgan suvga  $m_2$  massaga va  $T_2$  haroratga ega aniqlanayotgan modda kiritiladi. Issiqlik almashuvi natijasida kalorimetrda harorat  $T_3$  ga teng bo'ladi. Issiqlik sig'imini aniqlash uchun quyidagi issiqlik balansi tenglamasi tuziladi. Kalorimetrik sistemaning issiqligi quyidagiga teng bo'ladi:

$$Q = (k + m_{H_2O} \cdot c_{H_2O})(T_3 - T_1) \quad (\text{I.32})$$

Issiqlik miqdori qizdirilgan manbadan issiqlikning sovuq manbaga berilishiga teng.

$$Q = m_x \cdot c_x (T_2 - T_3) \quad (\text{I.33})$$

Bu ikkala tenglamalarni birgalikda yechib noma'lum moddaning solishtirma issiqlik sig'imini ( $c_x$ ) topish mumkin. Agar aniqlanayotgan modda suyuqlik bo'lib suv bilan aralashadigan bo'lsa, u holda kalorimetrik sistema yordamida hisoblanadigan issiqlik miqdorini aniqlashda ikki suyuqlikning aralashish issiqligini ham hisobga olish nazarda tutiladi.

## **Amaliy qism**

### **Laboratoriya ish-4. No'malum moddaning issiqlik sig'imini aniqlash**

**Ishning maqsadi:** Aralashish usulida suyuqlik yoki qattiq moddaning issiqlik sig'imini aniqlash.

**Ishni bajarish tartibi:** Analitik tarozida yoki 0,01 g aniqlikda 2–3 g kaliy xlorid tuzi o'lchanadi. So'ngra kalorimetrning quruq holdagi ichki stakanini tarozida o'lchab, ustiga 100 ml distillangan suv quyib, yana o'lchanadi. O'lchangan og'irliklar orasidagi farqdan foydalanib suvning massasi aniqlanadi. Kalorimetrik usulda kaliy xlorid namunasini eritib kalorimetr doimiysi aniqlanadi. Tajriba davomida haroratning o'zgarishini har 10–15 sekund davomida qayd etish kerak. Keyin tajribani quyida keltirilgan «A», «B» punktlardagi vazifalar yordamida olib borish kerak.

#### **A. Aralashish usulida suyuqlik issiqlik sig'imini aniqlash**

1. Toza va quruq issiqlikka chidamli kimyoviy stakan analitik tarozida o'lchanadi, ustiga aniqlanayotgan suyuqlikdan 50 ml quyib, yana tarozida tortiladi. O'lchangan og'irliklar orasidagi farqdan foydalanib aniqlanayotgan suyuqlikning massasi aniqlanadi. O'qituvchi tomonidan ko'rsatilgan haroratgacha (60–80°C) isitkich yordamida suyuqlik tutgan stakan qizdiriladi. Qizdirish tajribaning boshlang'ich davri tugaguncha davom ettiriladi.

2. Analitik tarozida 0,01 g aniqlikda 50 ml distillangan suv o'lchanadi va kalorimetrning ichki stakaniga quyiladi. 5–7 minut davomida kalorimetrik tajribaning boshlang'ich davri bajariladi. Tajriba davomida haroratning o'zgarishi har 10–15 sekund davomida qayd etiladi. Tajriba boshlang'ich davrining oxirgi harorati ( $T_1$ ) va qizdirilgan suyuqlikning harorati ( $T_2$ ) yozib olinadi.

3. Kalorimetrga ( $T_2$ ) haroratgacha qizdirilgan aniqlanayotgan suyuqlikni joylashtirib tajribaning asosiy davri bajariladi. Haroratning oshish jarayoni tugagandan so'ng tajribaning oxirgi davri bajariladi.

4. Ikki stakanda analitik tarozi yordamida 0,01 g aniqlikda 50 ml distillangan suv va 50 ml aniqlanayotgan suyuqlik o'lchanadi. So'ngra 15 minut davomida stakanlardagi suyuqliklar va atrof-muhit haroratlari tenglashguncha termostatlanadi. Bir xil haroratga ega bo'lgan aniqlanayotgan suyuqlik va suvning aralashish jarayoni bo'yicha kalorimetrik tajriba o'tkaziladi.

## B. Aralashish usulida qattiq modda issiqlik sig'imini aniqlash

1. Analitik tarozida yoki 0,01 g aniqlikda aniqlanayotgan qattiq modda o'lchanadi. Issiqlikka chidamli kimyoviy stakanga 50 ml issiqlik tashuvchi vazifasida suyuqlik (ichimlik suvi) quyung va unga aniqlanayotgan qattiq moddani joylashtiring. O'qituvchi tomonidan ko'rsatilgan haroratgacha (60–80°C) isitkich yordamida qattiq modda tutgan stakan qizdiriladi. Qizdirish tajribaning boshlang'ich davri tugaguncha davom ettiriladi. Qizdirilgan qattiq moddaning boshlang'ich davrdagi oxirgi harorati ( $T_2$ ) yozib olinadi.

2. Analitik tarozida yoki 0,01 g aniqlikda 100 ml distillangan suv o'lchanadi va kalorimetrning ichki stakaniga quyiladi. 5–7 minut davomida kalometrik tajribaning boshlang'ich davri bajariladi. Tajriba davomida haroratning o'zgarishi har 10-15 sekund davomida qayd etiladi. Tajriba boshlang'ich davrining oxirgi harorati ( $T_1$ ) yozib olinadi.

3. Pinset yordamida  $T_2$  haroratgacha qizdirilgan qattiq moddani stakandan olib ohista kalorimetrga joylashtiring. Kalorimetrik tajribaning asosiy davri bajariladi. Haroratning oshish jarayoni tugagandan so'ng tajribaning oxirgi davri bajariladi.

### Tajriba natijalarini hisoblash

Har bir kalorimetrik o'lchashlar natijalarini I.5-jadvalga kiriting.

*Jadval-I.5*

Davr	O'lchash tartibi	t, sek	T, °C

Har bir tajribaning boshlang'ich, asosiy va oxirgi davrlarining boshlanish va tugash vaqtlarini qayd eting.

### A, B. Aralashish usulida suyuqlik yoki qattiq moddaning issiqlik sig'imini aniqlash

1. Tajriba natijalaridan foydalanib  $T = f(t)$  bog'liqlik grafigini chizing. Grafiklar yordamida suvda kaliy xloridning erish jarayonida ( $\Delta T_{KCl}$ ) va turli haroratlarda ikki moddalarning aralashishida harorat o'zgarishini ( $\Delta T_{aral}$ ) aniqlang. Agar tajriba aniqlanayotgan suyuqlik va suv aralashishi natijasida olib borilgan bo'lsa, aralashish jarayonida harorat o'zgarishi aniqlanadi. Bu haroratning o'zgarishi Reno — Pfaundler formulasi yordamida ham hisoblanadi. Olingan natijalar taqqoslanib, ularning o'rtacha qiymati olinadi.

2. Hosil bo'lgan kaliy xlorid eritmasining molyalligi hisoblanadi. Eritmaning massasini erituvchi va erigan modddalar massalari yig'indisiga teng deb oling.

3. Kalorimetr doimiysini aniqlang. Buning uchun KCl ning suvdagi va hosil bo'lgan molyal eritmadagi integral erish issiqligini toping. Tuzning integral erish issiqligini jadvallarda berilgan qiymatlarini grafik ravishda chiziqli interpolyatsiya qilish bilan ham topish mumkin. Bu usulda molyar integral erish issiqligini solishtirma erish issiqligiga o'tkazish kerak. Eritmaning solishtirma issiqlik sig'imi suvning solishtirma issiqlik sig'imiga teng deb olinadi.

4. Issiqlik balansining tenglamasini tuzing va noma'lum suyuqlik va qattiq moddaning o'rtacha issiqlik sig'implari qiymatlarini hisoblang. Sistemaning muvozanatdagi harorati deb  $T_1 + \Delta T_{aral}$  kattaligini qabul qiling. Agar suyuqlikning issiqlik sig'imi aniqlansa, u holda issiqlik balansining tenglamasini tuzishda araalashish issiqligini hisobga oling.

### **Nazorat savollari.**

1. Issiqlik sig'imi deb nimaga aytiladi?
2. Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligini ko'rsating.
3. Issiqlik sig'imini aniqlash usullarini ko'rsating.
4. Issiqlik sig'imining termodinamik funksiyalarga bog'liqligini ifodalang.
5. Issiqlik sig'imining o'lchov birligi nimaga teng?
6. O'zgarmas bosim va o'zgarmas hajmdagi moddalarning issiqlik sig'implarining farqi nimaga teng?
7. Issiqlik sig'imi termodinamik funksiya bo'ladimi?
8. Kalorik koeffitsiyentlarning ma'nosini tushuntiring.
9. Termik koeffitsiyentlarning ma'nosini tushuntiring.
10. Kalorik va termik koeffitsiyentlar orasidagi bog'liqlikni keltirib chiqaring.
11. Kalorik va termik koeffitsiyentlarni termodinamik funksiyalar orqali ifdalang.

## **§3. Fazaviy muvozanat. Suyuqlik-bug' muvozanati**

### **Nazariy qism**

Fazaviy diagramma (holat diagrammasi) bu termodinamik sistemaning fazoda bosim, harorat, tarkib kabi parametrlar orqali grafik ravishda ifodalashdir. Fazaviy diagrammalarda faza egri chiziqlar yoki sirt yuzalar orqali ko'rsatiladi. Holat diagrammasi berilgan sharoitda sistema qanday fazalardan iborat ekanligini ko'rsatadi. Nazariy jihatdan

holat diagrammasini tuzishda fazaviy muvozanat sharti va Gibbsning fazalar qoidasi asos bo‘ladi.

Fazaviy muvozanat shartiga quyidagilar kiradi: 1) sistemaning barcha qismida haroratning tengligi (termik muvozanat); 2) sistemaning butun hajmi bo‘yicha bosimning tengligi (mexanik muvozanat); 3) sistemaning barcha fazalari bo‘yicha har bir komponentning kimyoviy potentsiallarning tengligidir. Misol sifatida ikki fazadan iborat ikki komponentli sistemalar uchun quyidagi ifodalarning tengligini ko‘rsatish mumkin.

$$T^{\alpha} = T^{\beta}, p^{\alpha} = p^{\beta}, \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}, \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} \quad (\text{I.34})$$

Fazaviy muvozanat nazariy jihatdan Gibbsning fazalar qoidasi orqali ifodalanadi va quyidagicha ta’riflanadi: tashqi omillardan faqat bosim va harorat ta’sir etadigan termodinamik sistemaning erkinlik darajasi komponentlar soni plyus ikki minus fazalar soniga tengdir.

$$f = K + 2 - \Phi \quad (\text{I.35})$$

bu yerda:  $K$ –komponentlar soni,  $\Phi$ –fazalar soni,  $f$ –erkinlik darajasi bo‘lib, bog‘liq bo‘lmagan o‘zgaruvchilar sonini bildiradi. 2–ikkita bog‘liq bo‘lmagan intensiv kattaliklardir.

Faza sistemaning bir xil fizikaviy va kimyoviy xossalariga hamda tarkibga ega bo‘lgan va boshqa qismlardan ajralib turadigan qismlarning yig‘indisiga deyiladi.

Agar sistemani bir nechta modda tashkil qilgan bo‘lsa, sistemadan ajralib olinadigan va o‘zi mavjud bo‘ladigan har bir modda sistemaning tarkibiy qismi deyiladi.

Har bir fazani tarkibini aniqlash uchun yetarli bo‘lgan tarkibiy qismlar soni komponent deyiladi.

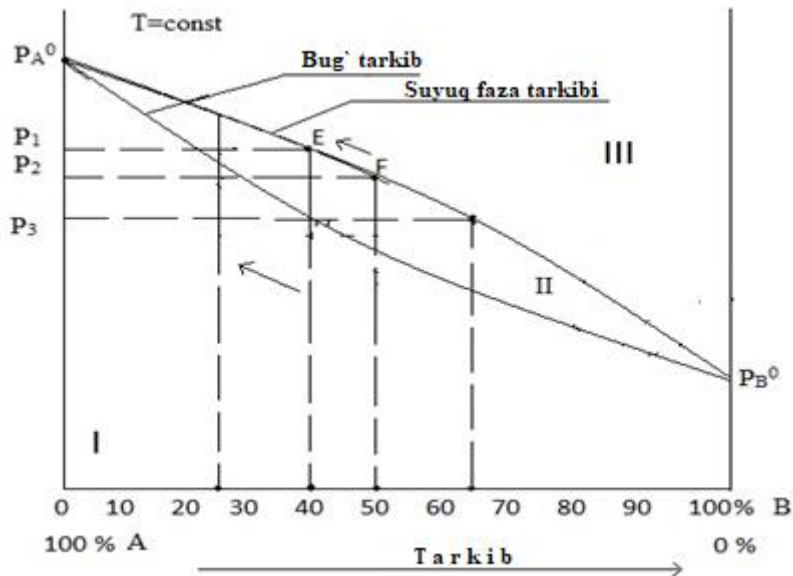
Geteron sistemaning muvozanat sharoiti intensiv parametrlarning tengligidan iborat. Masalan  $(T, p, \mu)$ .

Tashqi parametrlardan biri o‘zgarmas bo‘lsa, masalan,  $p = const$ , u holda fazalar qoidasi quyidagicha ifodalanadi:

$$f = K + 1 - \Phi \quad (\text{I.36})$$

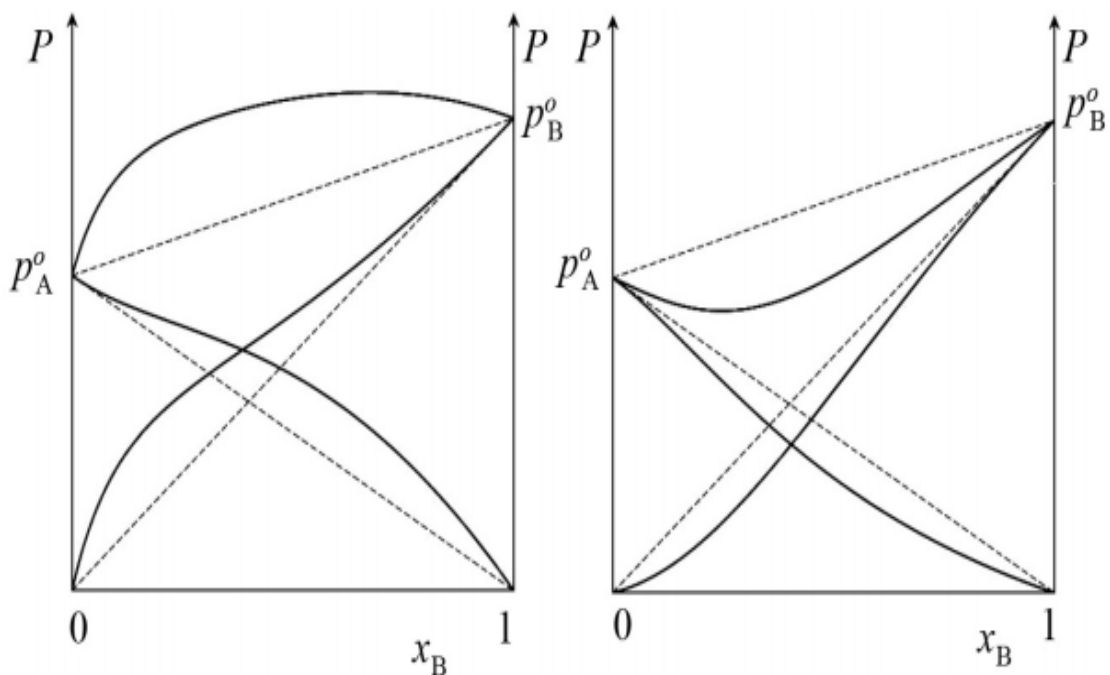
Ikki komponentli sistemalarning holati odatda uchta o‘zaro bog‘liq bo‘lmagan  $(T, p$  va  $x)$  parametrlar orqali ifodalanib, komponentlar miqdori mol yoki massa ulushda ko‘rsatiladi. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi uch o‘lchovli bo‘ladi. Holat diagrammasi tuzilishini yengillashtirish uchun  $T$  yoki  $p$  ni o‘zgarmas deb qabul qilinib, tekislikda  $p - x$  yoki  $T - x$  bog‘liqliklar o‘rganiladi.

$T = \text{const}$  bo'lganda  $p - x$  ( $y$ ) kesim fazaviy diagrammada ikkita chiziqdan iborat bo'lib, ikki komponentli sistemada o'zgaras haroratda umumiy bosimning suyuqlik tarkibiga  $p(x)$  va bug' tarkibiga  $p(y)$  bog'liqligini bildiradi. Bu yerda  $x$  va  $y$  lar bir komponent bo'yicha bug' va suyuqlikning tarkibidir (rasm-6 va rasm-7).



**Rasm-6.** A va B tarkibli real eritmaning holat diagrammasi.

Bunday grafiklarni berilgan tarkibli eritma ustidagi bug'ning bosimini o'lchash yoki fazaviy muvozanat shartidan foydalanib tuzish mumkin.



**Rasm-7a va 7b.** Raul qonunidan manfiy va musbat chetlanishlarni hosil qilgan eritmalar tarkibining bosimga bog'liqlik holat diagrammalari.

Avval ideal gaz-ideal eritma tarkibli ikki komponentli sistemani ko'ramiz. Raul qonuniga asosan, har bir komponentning eritma ustidagi

to‘yingan bug‘ bosimi o‘sha komponentning eritmadagi molyar qismi orqali quyidagicha ifodalanadi:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^* \cdot x_1 \\ p_2 &= p_2^* \cdot x_2 \end{aligned} \quad (\text{I.37})$$

bu yerda:  $p_1^*$  va  $p_2^*$  – har bir toza komponentlarning erituvchi ustidagi to‘yingan bug‘ bosimlari.

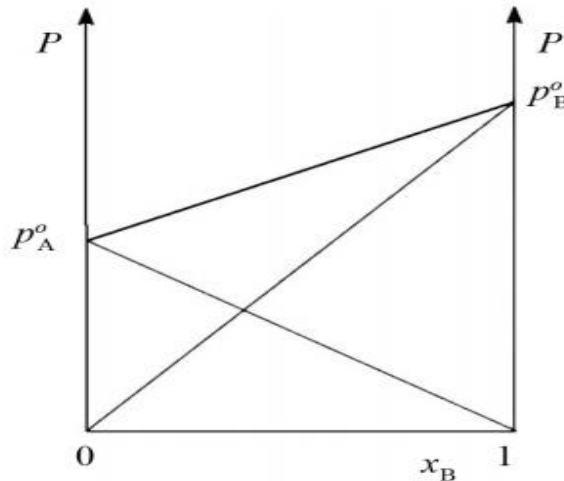
Eritma ustidagi umumiy bosimni har bir komponentlarning parsial bosimlari yig‘indisi sifatida ifodalash mumkin:

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 = x_1 \cdot p_1^* + x_2 \cdot p_2^* = (1 - x_2) \cdot p_1^* + x_2 \cdot p_2^* = \\ &= p_1^* + x_2 \cdot (p_2^* - p_1^*) \end{aligned} \quad (\text{I.38})$$

Shunday qilib, ideal eritma ustidagi umumiy bosim tarkibning chiziqli funksiyasi bo‘ladi (rasm-8).

Dalton qonuniga asosan komponentning parsial bosimi uning bug‘dagi miqdoriga to‘g‘ri proporsional ( $y_i$  – komponentning molyar qismi):

$$\begin{aligned} p_2 &= y_2 p_2^0, \\ p_1 &= (1 - y_2) \cdot p_2 \end{aligned} \quad (\text{I.39})$$



**Rasm-8.** Ikki komponentli ideal eritma ustidagi eritmaning va komponentlarning umumiy va parsial bosimlari.

(I.38) tenglamani hisobga olgan holda bug‘dagi komponentlarning molyar qismlari nisbati quyidagicha bo‘ladi:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 - y_2}{y_2} \quad (\text{I.40})$$

$$dp_1 = - \frac{x_2}{1 - x_2} * \frac{1 - y_2}{y_2} dp_2 \quad (\text{I.41})$$

bu tenglama  $T=const$  bo'lgan holat uchun ta'luqli bo'ladi. Bu yerda,  $x_2$ -suyuqlikdagi ikkinchi komponentning molyar qismi,  $y_2$  – bug'dagi ikkinchi komponentning molyar qismi.

O'zgarish haroratda ekstremum nuqtalarda tarkiblar quyidagicha:

$$dp = dp_1 + dp_2 = 0 \quad \text{yoki} \quad dp_1 = -dp_2 \quad (\text{I.42})$$

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{y_2}{1-y_2} \quad \text{yoki} \quad x_2 = y_2 \quad (\text{I.43})$$

bo'ladi. Bu tenglamalardan ko'rinadiki, suyuqlik va bug'dagi tarkiblarning umumiy bosimlari bir xil bo'ladi.

$$dp_2 = dp_1 + dp_2 = \left(1 - \frac{x_2}{1-x_2} * \frac{1-y_2}{y_2}\right) dp_2 \quad (\text{I.44})$$

$$\frac{dp_2}{dx_2} = \frac{(1-x_2)*y_2 - x_2(1-y_2)}{(1-x_2)*y_2} \frac{dp_2}{dx_2} = \frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \frac{dp_2}{dx_2} \quad (\text{I.45})$$

Oxirgi tenglamadagi 3 ta ko'paytuvchi hamma vaqt musbat bo'ladi va ular quyidagilar:

$$y_2 \geq 0: \quad (1 - x_2) \geq 0: \quad \frac{dp_2}{dx_2} \geq 0 \quad (\text{I.46})$$

Bu tenglamadan ko'rinadiki,  $\frac{dp_2}{dx_2}$  va  $(y_2 - x_2)$  kattaliklar bir xil ishoralarni qabul qiladi. Shundan kelib chiqadiki, agarda  $\frac{dp_2}{dx_2} > 0$  bo'lsa, bug' ikkinchi komponent bilan to'yingan bo'ladi, uning mohiyati esa quyidagicha bo'ladi: agar suyuq fazaga ikkinchi komponent qo'shilganda, umumiy bosim ko'tarilsa, bug' ikkinchi komponent bilan to'yingan bo'ladi va aksincha,  $\frac{dp_2}{dx_2} < 0$  bo'lsa,  $y_2 < x_2$  bo'ladi, bug'da ikkinchi komponent miqdori kam bo'ladi.

Bir xil tarkibga ega bo'lgan eritma uchun harorat yoki bosim o'zgarishida bug' faza tarkibining o'zgarishi Vrevskiy qoidalari orqali tushuntiriladi.

Vrevskiyning birinchi qoidasi: O'zgarish tarkibga ega bo'lgan eritmada harorat ko'tarilishi bilan bug' parsial molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponent bilan to'yingadi.

Vrevskiyning ikkinchi qoidasi: Agar binar sistemaning umumiy bosimi maksimum qiymatga ega bo'lsa, u holda azeotrop aralashmada harorat ko'tarilishi bilan parsial molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponent konsentratsiyasi oshadi. Agar sistemaning umumiy bosimi

minimum qiymatga ega bo'lsa, u holda azeotrop aralashmada harorat ko'tarilishi bilan parsial molyar bug'lanish issiqligi kichik bo'lgan komponent konsentratsiyasi oshadi.

Vrevskiyning uchinchi qoidasi: Agar binar sistemaning umumiy bosimi maksimum qiymatga ega bo'lsa, u holda haroratning o'zgarishi bilan bug'ning va azeotrop suyuq aralashmaning tarkibi bir xil yo'nalishda o'zgaradi. Agar binar sistemaning umumiy bosimi minimum qiymatga ega bo'lsa, u holda haroratning o'zgarishi bilan bug'ning va azeotrop suyuq aralashmaning tarkibi qarama-qarshi yo'nalishda o'zgaradi.

Eritmalar termodinamikasida harorat, bosim va tarkib orasidagi bog'lanish Gibbs-Dyugem, Van-der-Vaals tenglamalarining turli ko'rinishlari orqali ifodalanadi.

Shunday qilib, agar berilgan haroratda toza komponentlarning to'yingan bug' bosimlari bir xil bo'lmasa, ideal eritmalar uchun bug' tarkibi suyuqlik tarkibidan farq qiladi. Bu esa Konovalovning birinchi qonuni orqali ifodalanadi: binar sistemalarning to'yingan bug' bosimi oson uchuvchan komponent bilan to'yingan bo'ladi. Ikki komponentli sistemalarda komponentlarning bug' va suyuq fazalarda tarkiblarining farq qilishi aralashmalarni haydash usuli orqali ajratishning asosini tashkil etadi. Ideal bo'lmagan eritmalarda ham bug' va suyuq fazalarda komponentlarning tarkiblari farq qiladi, bunday holatlarda bug' bosimni aniqlashda eritma tarkibidagi komponentlarning molyar ulushlari o'rniga ularning aktivliklari ishlatiladi.

$$p_1 = a_1 \cdot p_1^* = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot p_1^*, \quad p_2 = a_2 \cdot p_2^* = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot p_2^* \quad (\text{I.47})$$

bu yerda:  $\gamma_1$  va  $\gamma_2$  – mos ravishda eritmada birinchi va ikkinchi komponentlarning aktivlik koeffitsiyentlari va ular aktivlik bilan quyidagicha bog'langan:

$$a_1 = \gamma_1 \cdot x_1, \quad a_2 = \gamma_2 \cdot x_2 \quad (\text{I.48})$$

Aktivlik bu sistema holatini ifodalovchi ( $T$ ,  $p$ , konsentratsiya) o'zgaruvchilarning funksiyasi hisoblanadi, uning qiymati standart holatni belgilash orqali aniqlanadi. Tajribada standart holat deb toza modda qabul qilingan. Aktivlik xuddi kimyoviy potensialga o'xshab moddaning termodinamik xossasini ifodalaydi. Shuning uchun komponentlarning aktivligini aniqlash fizikaviy kimyoning muhim vazifalaridan biridir. Aktivlik koeffitsiyentini aniqlashning usullaridan biri bu eritmada va bug'dagi komponentlarning tarkibi aniq bo'lgan holatda uchuvchan aralashma ustidagi umumiy bosimni o'lchash orqali

hisoblashdir. Ikki komponentli eritmalar uchun (I.47) tenglamadan foydalanib har bir komponentning aktivlik koeffitsiyenti quyidagicha aniqlanadi:

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{x_1 \cdot p_1^*} = \frac{y_1 \cdot p}{x_1 \cdot p_1^*}, \quad \gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 \cdot p_2^*} = \frac{y_2 \cdot p}{x_2 \cdot p_2^*} \quad (\text{I.49})$$

Agar suyuqlikning to‘yingan bug‘ bosimi atmosfera bosimiga tenglashsa u qaynaydi, shuning uchun bosimni manometr yordamida aniqlash mumkin ya’ni  $p = p_{\text{atm}}$  bo‘ladi.

Muayyan haroratda toza komponentlarning to‘yingan bug‘ bosimlarini Antuananing empirik tenglamasi orqali aniqlash mumkin:

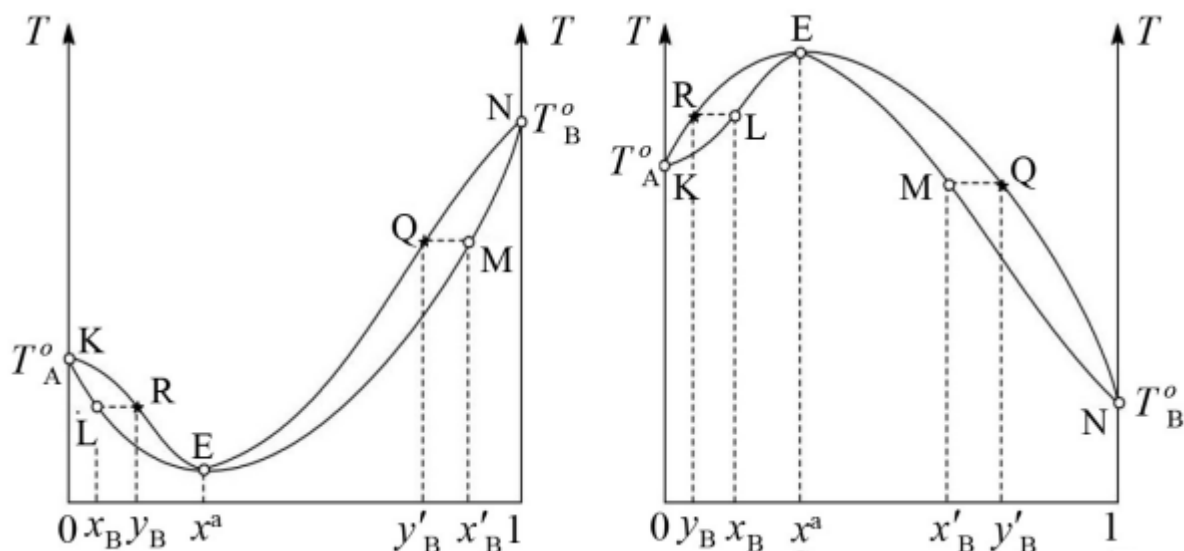
$$\lg p^* = A - \frac{B}{T+C} \quad (\text{I.50})$$

bu yerda:  $A$ ,  $B$  va  $C$  –berilgan moddaning muayyan kattalıkları.

Umuman olganda adabiyotlarda to‘yingan bug‘ bosimining haroratga bog‘liqligi haqida ko‘plab tenglamalar keltirilgan bo‘lib, bu tenglamalar Klauzius–Klapeyron tenglamasining har xil ko‘rinishlarini ifodalaydi xolos. Raul qonunidan musbat chetlanishga ega bo‘lgan sistemalar uchun aktivlik koeffitsiyentining qiymati birdan katta (rasm-7b), manfiy chetlanishlarda esa birdan kichik qiymatga ega bo‘ladi (rasm-7a). Ideallikdan katta chetlanishlar bo‘lgan holatlarda fazaviy muvozanatlarni ifodalovchi diagrammalarda ekstremumlarni kuzatish mumkin bo‘ladi (9a va 9b-rasmlarda E-nuqta). Ekstremum nuqtalarda to‘g‘ri keluvchi eritmalar azeotrop aralashmalar deyiladi. Azeotrop nuqtalarda bug‘ va suyuq fazalarda komponentlarning tarkibi bir xil bo‘ladi. Bu Konovalovning ikkinchi qonunidir. Bunday nuqtalarda sistemaning erkinlik darajasini aniqlashda ( $m = 1$ ) ni hisobga olish kerak bo‘ladi, ya’ni suyuq va bug‘ fazalarda komponentlarning tarkiblari tengligidan bu nuqtada erkinlik darajasi quyidagicha aniqlanadi:

$$f = k - m + n - \Phi = 2 - 1 + 1 - 2 = 0 \quad (\text{I.51})$$

Bunday sistemalar invariant bo‘lib, aralashmani haydash usulida ajratish mumkin emas.



Rasm-9a va 9b. Holat diagrammalardagi ekstremum nuqtalar.

### Amaliy qism

#### Laboratoriya ish-5. Turli binar eritmalarining “Qaynash harorati-tarkib” holat diagrammasini tuzish

**Ishning maqsadi:** “Qaynash harorati-tarkib” holat diagrammasini tuzish, binar eritma tarkibidagi komponentlarning aktivlik koeffitsiyentlarini hisoblash.

**Tajribani bajarish tartibi:** O‘qituvchi tomonidan I.6-jadvalda keltirilgan ikki komponentli sistemalardan birini olib, quruq va toza kolbalarda 9 : 1; 8 : 2; 7 : 3; 6 : 4; 5 : 5; 4 : 6; 3 : 7; 2 : 8; 1 : 9 hajmiy nisbatlarda aralashtirilgan 20 ml.dan eritmalar tayyorlang. Ikkita kolbalarda toza moddalardan oling. Holat diagrammasida absissa o‘qiga komponentlarning molyar qismlari qo‘yilishi sababli eritmalarining hajmiy ulushlarini quyidagi formula yordamida molyar ulushlarga o‘tkazing.

$$x = \frac{1}{\frac{M_1 \cdot d_1 \cdot 1}{M_2 \cdot d_2 \cdot \varphi_2} + \left(1 - \frac{M_1 \cdot d_1}{M_2 \cdot d_2}\right)} \quad (I.52)$$

bu yerda:  $M_i$ — $i$ -komponentning molekulyar massasi,  $d_i$ —toza  $i$ -suyuqlikning  $T$  haroratdagi zichligi,  $i=1$  bo‘lgandagi  $\varphi_1$ —komponentning hajmiy ulushi bo‘lib,  $V_1/V_1 + V_2$  tenglama orqali topiladi.

**Ba'zi binar organik eritmalarining xossalari**

Eritma komponentlari	Azeotrop borligi (p = 1 bar)	Azeotrop tarkibi, mas. %	Azeotropning qaynash harorati, °C
Atseton : benzol	Azeotrop yo'q	-	-
Atseton : geksan	Musbat azeotrop	60 : 40	50
Atseton : izopropil spirti	Azeotrop yo'q	-	-
Atseton : xloroform	Manfiyazeotrop	20 : 80	65
Atseton : siklogeksan	Musbat azeotrop	70 : 30	53
Benzol : geksan	Azeotrop yo'q	-	-
Benzol : izopropanol	Musbat azeotrop	65 : 35	72
Benzol : xloroform	Azeotrop yo'q	-	-
Benzol : siklogeksan	Musbat azeotrop	55 : 45	78
Benzol : etilatsetat	Azeotrop yo'q	-	-
Geksan : izopropanol	Musbat azeotrop	75 : 25	63
Geksan : xloroform	Musbat azeotrop	30 : 70	60
Geksan : siklogeksan	Azeotrop yo'q	-	-
Geksan : etilatsetat	Azeotrop yo'q	-	-
Izopropanol: xloroform	Azeotrop yo'q	-	-
Izopropil spirti : siklogeksan	Musbat azeotrop	30 : 70	69
Izopropil spirti : etilatsetat	Musbat azeotrop	25 : 75	76
Xloroform : siklogeksan	Azeotrop yo'q	-	-
Xloroform : etilatsetat	Azeotrop yo'q	-	-
Siklogeksan : etilatsetat	Musbat azeotrop	45 : 55	72

Hisoblashlarda qiynalmaslik uchun I.7-jadvalda turli haroratlardagi ba'zi organik suyuqliklarning zichliklari keltirilgan.

**Ba'zi organik suyuqliklarning xossalari**

Modda	Formula	$T_{q.t.b.}^{\circ}C$	Zichlik, $kg.m^{-3}$		Sindirish ko'rsatkichi
			$20^{\circ}C$	$30^{\circ}C$	
Atseton	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56.2	790.5	778.8	1.3591
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80.1	879.0	868.4	1.5017
n-Geksan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	68.7	659.4	650.2	1.3754
Izoprop.spirt	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	82.4	785.1	776.9	1.3759
Xloroform	CHCl <sub>3</sub>	61.2	1488.8	1470.1	1.4457
Siklogeksan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	81.4	778.6	769.2	1.4225

Tayyorlangan aralashmalarining tarkiblarini I.8-jadvalga kiriting. Keyin tayyorlangan aralashmalarining sindirish ko'rsatkichlarini 10-rasmda keltirilgan refraktometr yordamida o'lchang. Bu natijalar bug' faza tarkibini aniqlashda kalibrovka sifatida ishlatiladi. Tajribalarda olingan natijalarni I.8-jadvalga kiriting va  $n = f(\varphi_2)$  bog'liqlik grafigini tuzing hamda regressiya parametrlarini kichik kvadratlar usuli yordamida aniqlang.

**Tajriba natijalari**

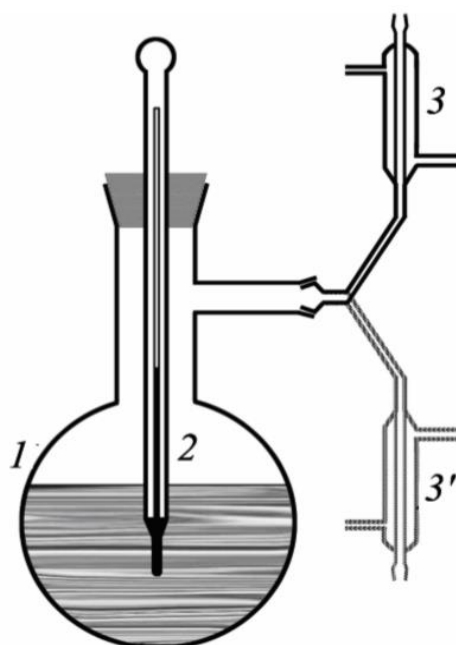
2-komponent bo'yicha suyuqlik tarkibi		Qaynash harorati			Sindirish ko'rsatkichi		2-komponent bo'yicha bug' tarkibi	
$\varphi_2$	$x_2$	namuna olinguncha	namuna olingandan so'ng	o'rtacha	boshlang'ich eritmaning	kondensatning	$\varphi_2$	$x_2$
0	0						0	0
...	...							
100	1						100	1

So'ngra olingan bog'liqlikdan foydalanib bug' faza tarkibi hisoblanadi. Kalibrovka egri chizig'i tuzilgandan keyin aralashmaning qaynash haroratini o'lchashga o'tiladi. Buning uchun 11-rasmda ko'rsatilgan asbobdan foydalaniladi. Asbob kolba, termometr va sovutgichdan iborat.



**Rasm-10.** IRF-22 markali laboratoriya refraktometri.

Shtativga kolbani biriktirib, unga *10-15 ml* oldindan tayyorlangan aralashma quyiladi. Kolbada aralashmaning bir meyorda qaynashi uchun farfor bo'lagi soling. Kolbani tiqin yordamida termometr bilan birgalikda yoping. Termometrning shariki suyuqlik ichida bo'lsin. Kolbaga sovutgichni teskari yo'nalishda biriktiring va kolbaga pastdan olov yuboring. Kolbadagi qaynagan suyuqlikning harorati o'zgarmay qolganda sovutgichni vertikal shaklda o'tkazing. Oldindan tayyorlab qo'yilgan probirkaga 5-8 tomchi kondensat oling, probirkani tiqin bilan yoping, sovutgichni oldingi holatiga o'tkazing. Suyuqlikni bir necha minut davomida qaynating va yana bir marta qaynash haroratini o'lchang. Tajribalarda olingan natijalarni I.8-jadvalga kiriting.



**Rasm-11.** Aralashmaning qaynash haroratini o‘lchaydigan asbob.

1-kolba, 2-termometr va 3-sovutgich.

Haroratlar orasidagi farq bir gradusdan oshmasligi kerak. Tajribalarni xuddi shunday usulda qolgan aralashmalar bilan takrorlang. Kondensatlarning sindirish ko‘rsatkichlarini o‘lchab kalibrovka egrisidan foydalanib bug‘ faza tarkibini aniqlang.

### Tajriba natijalarini ishlash

Tajribalarda olingan natijalar asosida o‘zgarmas bosimda “qaynash harorati - bug‘ tarkibi - suyuqlik tarkibi” holat diagrammasini tuzing. Agar o‘rganilgan sistemada azeotrop tarkib bo‘lsa, uni aniqlang. Ba’zi binar sistemalarning xossalari I.6-jadvalda keltirilgan.

*Jadval- I.9*

### *Ba’zi organik suyuqliklar uchun Antuan tenglamasi kattaliklari*

Modda	Formula	A	V	S	Harorat oralig‘i, K
Atseton	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	4,42448	1312,253	-32,445	259,16÷507,60
Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6$	4,72583	1660,652	-1,461	333,4÷373,4
n-Geksan	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	4,00266	1171,530	-48,784	286,18÷342,69
Izoprop,spirt	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	4,8610	1357,427	-75,814	329,9÷362,41
Xloroform	$\text{CHCl}_3$	4,20772	1233,129	-40,953	215,0÷334,4
Siklogeksan	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	3,17125	780,637	-107,29	315,70÷353,90

Barcha haroratlar uchun Antuana tenglamasidan foydalanib, (I.9-jadval) toza komponentlarning to‘yingan bug‘ bosimlarini hisoblang. Komponentlarning aktivlik koeffitsiyentlarini (I.49) tenglama yordamida hisoblang va hisoblangan qiymatlarni I.10-jadvalda kiriting. Aktivlik koeffitsiyentining eritma tarkibiga bog‘liqlik grafigini chizing.

*Jadval-I.10*

### **Binar eritma komponentlarining aktivlik koeffitsiyentlari**

Mol ulushdagi eritma tarkibi		Mol ulushdagi bug' tarkibi		$T_{qayn.K}$	Toza komponentlarning bug' bosimi, atm.		Aktivlik koeffisienti	
$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$		$p_1^*$	$p_2^*$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1	0	1	0					
...	...	...	...					
0	1	0	1					

Komponent 1 – ... , komponent 2 – ...,  $p = p_{atm} = \dots \text{mm.sim.ust.} = \dots \text{ bar}$

#### **Tajriba bajarilgandan so'ng quyidagi topshiriq va savollarga javob yozing**

1. Ikki komponentli ikki faza orasidagi muvozanat shartini yozing.
2. Suyuqlik va u bilan muvozanatda bo'lgan bug'ning tarkiblari farq qiladimi?
3. Konovalovning birinchi qonunini yozing. Haydash jarayoni deb nimaga aytiladi?
3. Azeotrop aralashma deb nimaga aytiladi?
4. Konovalovning ikkinchi qonunini yozing.
5. Suyuq eritmadagi komponentlarning aktivligi va aktivlik koeffitsiyenti deb nimaga aytiladi?
6. Komponentlarning to'yingan bug' bosimidan foydalanib aktivlik koeffitsiyentini qanday hisoblash mumkin?
7. Real eritmalar termodinamikasini Gibbs-Dyugem tenglamalari orqali yozing.
8. Genri qonunini tushuntiring.
9. Kimyoviy potensialni eritmalar uchun qo'llanilishini ko'rsating.
10. Aktivlikning real eritmalarda qo'llanilishiga misollar keltiring.

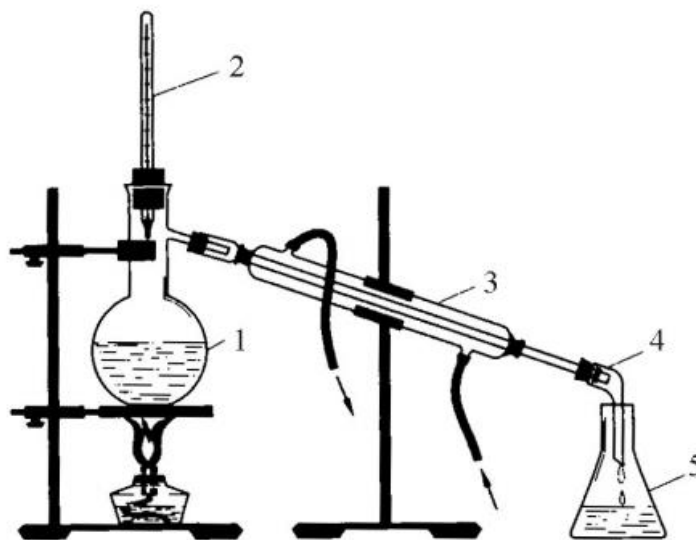
#### **Laboratoriya ish-6. Suv va etil spirti aralashmasini haydash usulida ajratish**

O'zaro bir-biriga cheksiz eriydigan suyuqliklarda komponentlarning bug'dagi tarkibi suyuqlikdagi tarkibiga nisbatan farq qiladi. Oson uchuvchan komponent bug'langan sari aralashma qaynash harorati oshib boradi va aralashma tarkibiga bog'liq bo'ladi.

**Ishning maqsadi:** O'zaro to'liq aralashadigan suyuqliklarni haydash usulida ajratishni o'rganish va "harorat–tarkib" holat diagrammasini chizish.

**Kerakli asbob, idish va reaktivlar:** suyuqlikning qaynash haroratini aniqlash asbobi, shisha kapillyar yoki chinni bo'laklari, 50 ml hajmdagi uchta kolba, 3 ta kichik probirka tiqin bilan, refraktometr.

**Asbobning tuzilishi:** Suv va etil spirti aralashmasini haydash usulida ajratish asbobining tuzilishi 12-rasmda ko'rsatilgan. Asbob Vyurs kolbasi, termometr, sovutgich va kondensatni yig'ib oluvchi kolbadan iborat.



**Rasm-12.** Suv va etil spirti aralashmasini haydash asbobi. 1-Vyurs kolbasi, 2-termometr, 3-sovutgich, 4-allonj, 5-kondensatni yig'ib oluvchi kolba.

**Eritmalarni tayyorlash.** Etil spirtining molyar qismi 0,25; 0,5; 0,75 ga to'g'ri keladigan suvdagi eritmaları tayyorlanadi.

**Ishni bajarish:** Toza suv va toza etil spirtining qaynash haroratlari aniqlanadi. So'ngra kolbaga suyuq aralashma solinadi va qaynash bir tekis o'tishi uchun uning ichiga shisha kapillyar tashlanadi. Termometr simobini suyuqlikka botirib, termometr kolbaga o'rnatiladi. Keyin kolba va sovutgich rezinali probka yordamida tutashtiriladi. Sovitgich ichidan suv yuboriladi va asbest setka orqali kolba asta – sekinlik bilan qizdiriladi. Suyuqlik harorati qaynash boshlangandan keyin sovutgich pastki holatga keltiriladi va probirkaga 1 ml distillyat yig'ib olinadi. So'ng asbob bo'shatiladi va kolba yaxshilab yuviladi va yangi aralashma bilan chayqatiladi. Boshqa aralashmalardan ham shu usul bilan 1 ml distillyat olish kerak bo'ladi. Har bir aralashma uchun qaynash harorati yozib olinadi. So'ngra olingan natijalar asosida tarkibning haroratga bog'liqlik holat diagramasi tuziladi. Buning uchun talabalar tomonidan yuqorida keltirilgan tarkibli aralashmalar tayyorlanadi. Haydash usuli yordamida aralashmalarning qaynash haroratlari topiladi. Olingan natijalar I.11-jadvalga yoziladi.

**Suv etil spirti aralashmasini ajratish tajribalari natijalari**

Aralashmalar	Qaynash haroratlari	Molyar qismi	Distillyat tarkibi
Toza suv			
Toza C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
Aralashma -1			
Aralashma -2			
Aralashma -3			

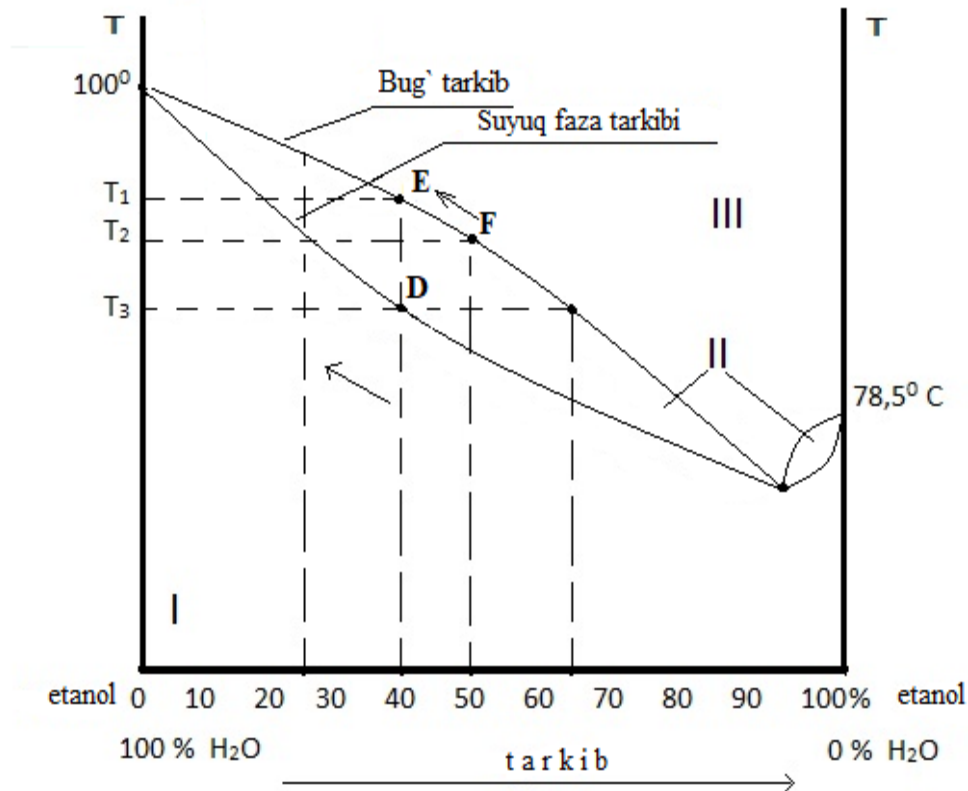
Olingan natijalardan foydalanib holat diagrammasi chiziladi. Ordinata o'qiga harorat, abscissa o'qida suyuq aralashma va distillyat tarkibi keltiriladi.

**Suv va etil spirti aralashmasini nazariy jihatdan ajratishga doir ko'rsatma**

Suv va etil spirti har qanday nisbatda aralashishi mumkin. Hosil bo'lgan aralashmaning hajmi suv va spirt hajmlarining yig'indisidan farq qiladi. Buning sababi molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchidir. Shundan kelib chiqqan holda real eritmalarning termodinamik xossalaridan va fazaviy muvozanatdan foydalanib, suv va etil spirti aralashmasini haydash usuli yordamida ajratishni quyidagi savollar yordamida amalga oshiring:

1. Hajm jihatdan 40 % bo'lgan etil spirtining 1,000 l eritmasini tayyorlash uchun qancha hajmda bo'lgan spirt olish kerak? Hosil bo'lgan eritmaning zichligi  $\rho_{\text{spirt}} = 0,789 \text{ g/ml}$ , suvning zichligi esa 1 g/ml teng deb oling.

2. Rasm-13da suv-spirt sistemasining holat diagrammasi keltirilgan. Holat diagrammasining absissa o'qiga eritma tarkibi joylashtiriladi. I - sohada har ikkala komponent suyuq fazada bo'ladi, II - sohada esa bug' va suyuq fazalar muvozanatda bo'ladi, III - sohada faqat bug' faza bo'ladi. Diagrammadagi egri chiziqlar muayyan haroratlarda suyuq va bug' fazalar orasidagi muvozanatni bildiradi. Agar C<sub>2</sub> tarkibli eritma qizdirilsa, T<sub>1</sub> haroratda (D nuqtada) C<sub>4</sub> tarkibli bug' hosil bo'ladi va C<sub>2</sub> tarkibga ega bo'lgan suyuqlik qoladi. Qizdirish davom ettirilsa, bug'ning tarkibi dastlabki suyuqlik tarkibiga qarab intiladi (chizmadagi → belgisi). T<sub>2</sub> haroratda (E nuqta) suyuqlik C<sub>1</sub> tarkibga ega bo'ladi, bug' esa C<sub>3</sub> tarkibga ega bo'ladi. T<sub>3</sub> haroratda (G nuqta) suyuqlikning deyarli barchasi C<sub>2</sub> tarkibli bug'ga aylanadi.



**Rasm-13.** Suv-spirit sistemasining holat diagrammasi.

3.  $C_1$  tarkibli eritmaning qaynash jarayonining boshida qanday tarkibli bug' hosil bo'ladi?  $C_2$  tarkibli bug' hosil qilish uchun qanday haroratgacha eritmani qizdirish kerak?
4.  $E$  nuqttagacha yetib borish uchun massa jihatdan tarkibida 408 gramm etil spirti bo'lgan 1000 g eritmani haydaganda suyuq fazaning massasi qanday qiymatga teng bo'ladi? Boshlang'ich aralashmaning suyuq va gaz fazalaridagi spirtning massa ulushini bilgan holda suyuq va bug' fazadagi komponentlarning massa ulushini hisoblash formulasini keltirib chiqaring. 40 % li 1000 g eritmani haydash yo'li bilan 508 ml eritmadan necha g hosil qilish mumkin bo'ladi.
5. Massa jihatdan 40 % etil spirti va 60 % suv bo'lgan aralashma yarmi qolguncha bug'latildi. Qolgan eritmaga har xil miqdordagi dastlabki eritma solinib, yana yarmi qolguncha bug'latildi. Buning natijasida aralashma tarkibi qanday o'zgaradi? Shunday amalni bir necha marta takrorlab, 30% li etanol eritmasini olish mumkinmi? Aralashmani yarmigacha bug'latish jarayonida bug'da spirtning massa ulushi suyuq fazaga nisbatan 1,9 marta ko'p deb hisoblang.

### Tajribani nazariy hisoblash natijalari.

1. Agar  $x$  ml suv va  $y$  ml spirt olinadi deb hisoblansa, u holda hosil bo'lgan eritmaning hajmi quyidagiga teng bo'ladi:

$$\frac{1x + 0,789y}{0,946} = 1000 \text{ ml}$$

Bu yerda spirtning hajmiy ulushi esa  $\frac{y}{x+y} = 0,4$

ga teng bo'ladi. Hosil qilingan bu tenglamalar sistemasi yechilsa, quyidagi natijalar olinadi:

$$\begin{cases} \frac{1x+0,789y}{0,946} = 1000 \\ \frac{y}{x+y} = 0,4 \end{cases} \Rightarrow x = 620 \text{ va } y = 413$$

Demak, xulosa: 620 ml suv va 413 ml spirt olish kerak.

2. Tajriba shartiga asosan  $C_1$  tarkibli eritma bug'latilsa,  $C_3$  tarkibli bug' hosil bo'ladi. Harorat  $T_3$  ga yetgan vaqtda bug'ning tarkibi  $C_2$  ga teng bo'ladi.

3. Komponentlardan birining massa ulushi  $x$  deb belgilab, bug' fazaning tarkibini  $D$  ga teng, suyuq fazani esa  $L$  deb qabul qilinadi. Suyuq va bug' fazalarning massa ulushlari teng deb olinib, ular mos ravishda  $W_{suyuq}$  va  $W_{bug'}$  bilan ifodalanib, muayyan komponentning dastlabki miqdori uning har ikkala fazadagi miqdori yig'indisiga tengdir:

$$x = W_c * L + W_{bug'} * D = W_c * L + (1 - W_c) * d$$

bu tenglamadan  $w_c = \frac{d-x}{d-l}$ ;  $W_{bug'} = \frac{x-l}{d-l}$  kelib chiqadi va bulardan quyidagi tenglikni yozish mumkin:

$$\frac{W_c}{W_{bug'}} = \frac{d-x}{d-l}$$

Oxirgi tenglamaning o'ng tomonidagi surat va maxrajlardagi kattaliklar holat diagrammalaridagi richag qoidasi bildiradi. Berilgan tajriba shartiga asosan,  $l = 26$ ;  $x = 40$ ;  $d = 50$ ;

$$W_{(c)} = \frac{50 - 40}{50 - 26} = 0,42 \quad m_x = 42 \text{ gr}$$

4. Haydash jarayonida oson uchuvchan komponent, ya'ni spirtning miqdori suyuqlikka kamayib, bug'da esa ko'payib boradi. Shuning uchun bug' fazada ko'p miqdorda spirt olinadi. Uning miqdori esa yuqorida keltirilgan tenglamalar yordamida hisoblanadi va bu qiymat  $W_{bug'} = 58 \text{ g}$  ga teng bo'ladi.

5.  $d$  – spirtning bug‘dagi massa ulushi,  $l$  - spirtning suyuqlikdagi massa ulushi,  $m$  – uning umumiy massasi,  $l_0$  – spirtning dastlabki eritmadagi massa ulushi deb qabul qilinadi. Yuqoridagi tenglamalardan foydalanib quyidagi hisoblanadi.

$$\begin{cases} \frac{d}{l} = x = 1,9 \\ \frac{m}{2}d + \frac{m}{2}l = ml_0 \end{cases}$$

bu tenglamalar sistemasidan  $l = \frac{2l_0}{1+x}$  kelib chiqadi.

Eritmaga yangi dastlabki modda qo‘shilsa, u holda quyidagi tenglik hosil bo‘ladi:

$$l_1 = \frac{l_0}{2} + \frac{l^1}{2} = \frac{l_0}{2} + \frac{l_0}{1+x} = \frac{0,4}{2} + \frac{0,4}{1+1,9} = 0,338$$

Shunday hisoblashni ikki marta aralashmaga dastlabki modda qo‘shilganda hisoblansa, quyidagi ifoda olinadi:

$$l_2 = \frac{l_0}{2} + \frac{l_1}{1+x}$$

va hokazo. Aralashmaga  $i$  – marta spirt qo‘shilganda hisoblansa,

$$l_i = \frac{l_0}{2} + \frac{l_{i-1}}{1+x}$$

$$l_i \approx l_{i-1} \approx l_\infty$$

$$l_\infty = \frac{l_0}{2} + \frac{l_\infty}{1+x}$$

natija olinadi, bundan

$$l_\infty = l_0 \frac{1+x}{2x} = 0,4 \frac{1+1,9}{2 * 1,9} = 0,305$$

kelib chiqadi, hisoblashlar xulosa qilinsa, aralashmadan 30% li dan past konsentratsiyali spirt eritmasi olish mumkin emas ekan.

**Tajriba bajarilgandan so‘ng quyidagi topshiriq va savollarga javob yozing.**

1. Fazaviy muvozanat deb nimaga aytiladi?
2. Suyuqlik va u bilan muvozanatda bo‘lgan bug‘ning tarkiblarini matematik ifodalang.
3. Fraksiyalab haydash jarayoni deb nimaga aytiladi?
3. Suv va etil spirti aralashmasi azeotrop aralashma hosil qiladimi?
4. Konovalovning birinchi va ikkinchi qonunlarini suv va etil spirtidan iborat aralashmani ajratishda qo‘llash mumkinmi?

5. Suyuq eritmadagi oson uchuvchan komponentning miqdori haydash jarayonida qanday o'zgaradi?
6. Komponentlarning to'yingan bug' bosimidan foydalanib, komponentlarning suyuq fazadagi miqdorini qanday aniqlash mumkin?
7. Suv va etil spirti aralashmasi uchun tarkibning bosimga bog'liqlik holat diagramasini tuzing.
8. Suv va etil spirti aralashmasi uchun tarkibning haroratga bog'liqlik holat diagramasini tuzing.
9. Real va ideal eritmalar uchun tarkibning haroratga bog'liqlik holat diagramasidagi farqni ko'rsating.
10. Real va ideal eritmalar uchun tarkibning bosimga bog'liqlik holat diagramasidagi farqni ko'rsating.

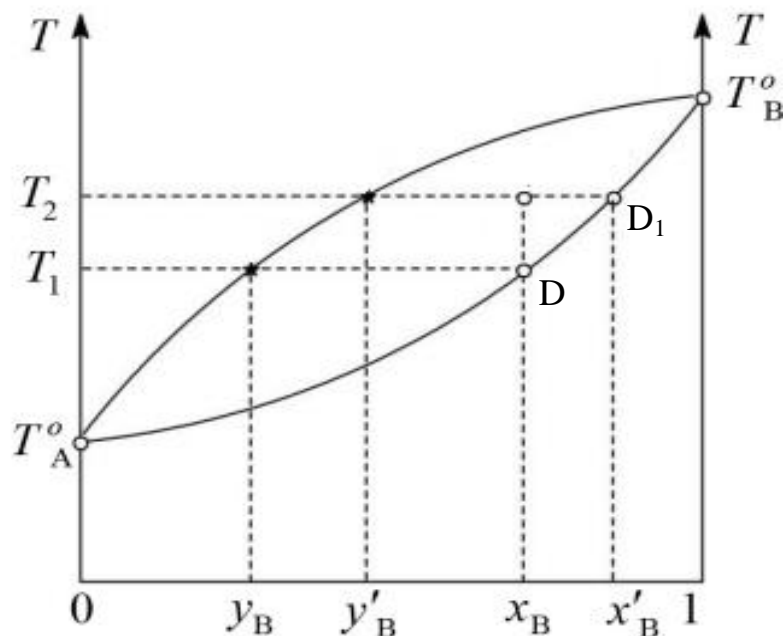
### **Laboratoriya ish-7. Cheksiz aralashadigan suyuqliklarni haydash usulida ajratish (suv- sirka kislota sistemasi)**

#### **Nazariy qism**

Konovalov qonuni va Vrevskiy qoidalariga asosan real sistemalarda o'zaro cheksiz aralashadigan suyuqliklarda komponentlarning bug'dagi tarkibi suyuqlikdagi tarkibidan farq qiladi. Shuning uchun oson uchuvchan komponent bug'langan sari aralashmaning qaynash harorati ko'tarilib boradi va bu qonuniyat aralashma tarkibiga bog'liq bo'ladi. O'zgarmas bosimda aralashma qaynash haroratining tarkibga bog'liqligi "harorat-tarkib" diagrammasi orqali ifodalanadi. Real eritmalarda cheksiz eriydigan suyuqliklar uchun bunday diagrammaning tuzilishi 14-rasmda ko'rsatilgan. Bu rasmda pastki egri chiziq suyuq aralashma tarkibi va uning qaynash harorati orasidagi bog'lanishni, yuqoridagi egri chiziq harorat va bug' tarkibi orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Bu ikki chiziq linza shaklidagi tasvirni hosil qiladi, ikki egri chiziqlar orasidagi soha suyuqlik va bug' orasidagi muvozanatga to'g'ri keladi. Egri chiziqlardan pastki soha suyuqlik, yuqori soha esa bug' fazalarga to'g'ri keladi. Agar muayyan haroratda suyuqlik va bug'ning tarkibidagi komponentlarning mol ulushlari ma'lum bo'lsa, "harorat-tarkib" diagrammani chizib bo'ladi.

$A$  va  $B$  komponentlardan iborat bir-biriga cheksiz eriydigan aralashmani ko'rib chiqaylik (rasm-14). Bu yerda  $T_A^0$  va  $T_B^0$  toza komponentlarning qaynash haroratlari. Aralashmaga oson uchuvchan komponent  $A$  qo'shilganda aralashmaning qaynash harorati pasayadi va shunga ko'ra suyuqlik va bug'da komponentlarning nisbiy miqdorlari

o'zgaradi.  $A$  komponent oson uchuvchan bo'lgani uchun bug'da shu komponentning miqdori ko'p bo'ladi.  $X$  nuqtaga to'g'ri keladigan tarkibli suyuqliklar aralashmasining qaynash jarayonini ko'rib chiqaylik (sistemada bosim o'zgarmas deb qabul qilinadi). Qizdirganda aralashma  $T_1$  haroratda qaynaydi ( $D$  nuqta); shu haroratda bug'ning tarkibi  $y$  nuqtaga to'g'ri keladi. ( $C$  nuqta), demak bug' tarkibida  $B$  komponent ko'proq va suyuqlikda  $B$  komponentning miqdori oshadi. Shuning uchun, aralashmaning qaynash harorati ko'tariladi.  $X$  nuqta  $X_1$  gacha siljiydi. Hosil bo'lgan aralashmaning yangi tarkibiga yangi qaynash harorati  $T_2$  ( $D_1$ ) nuqta to'g'ri keladi. Suyuqlik bug'langan sari sistemaning eng oxirgi qismlarida asosan kam uchuvchan  $A$  komponentdan iborat bo'lib qoladi. Kondensatsiya vaqtida jarayonlar teskari o'tadi. Masalan,  $y_1$  ga ega bo'lgan bug'  $T_2$  haroratda suyuqlikka aylanadi va  $x_1$  tarkibli kondensat hosil bo'ladi. Aralashma ozgina bug'latilganda ham uning tarkibi o'zgaradi. Shuning uchun bug' tarkibini aniqlashda uni mumkin qadar oz miqdorda va sistema harorati o'zgarmay qolganda olish kerak. Turli tarkibga ega bo'lgan aralashmalarni qaynatib, uning bug' tarkibini aniqlash yo'li bilan "harorat – tarkib" diagrammasini chizish mumkin.



**Rasm-14.** Haroratning tarkibga bog'liqligi. Ordinata o'qiga harorat, absissa o'qiga aralashma tarkibi ko'rsatilgan.

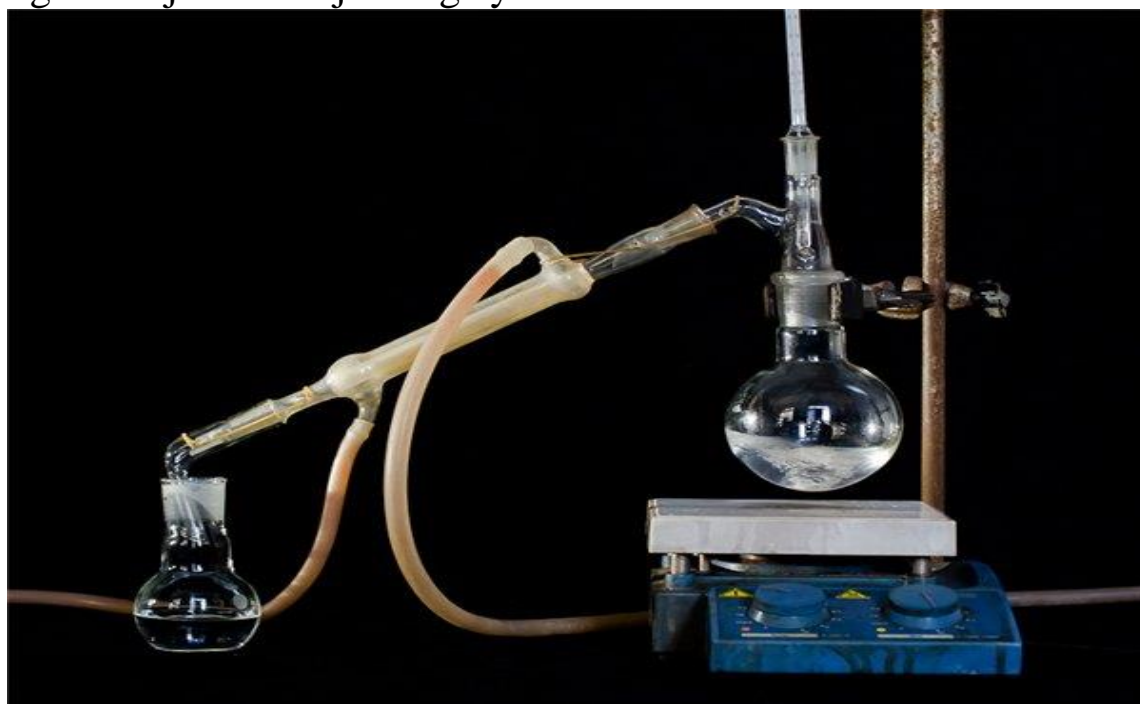
### Amaliy qism

**Ishning maqsadi:** O'zaro bir-biriga to'liq eriydigan suyuqliklarni haydash usulida o'rganish va "harorat – tarkib" diagrammasini chizish.

**Kerakli asbob, idish va reaktivlar:** suyuqlikning qaynash haroratini aniqlash asbobi, shisha kapillyar yoki chinni bo‘laklari, 50 ml hajmdagi uchta kolba, 3 ta kichik probirka tiqin bilan, byuretk.

**Asbobning tuzilishi:** Suv va sirka kislota aralashmasini haydash usulida ajratish asbobining tuzilishi 15-rasmda keltirilgan. Asbob Vyurs kolbasi, termometr, sovutgich va kondensatni yig‘ib oluvchi kolbadan iborat.

**Tajribaning bajarilishi.** Sirka kislotaning konsentratsiyasi 2,0N; 4,0N; va 6,0N. ga to‘g‘ri keladigan suvdagi eritmaları tayyorlanadi. So‘ngra kolbaga tayyorlangan suyuq aralashma solinadi va aralashmaning qaynashi bir tekis o‘tishi uchun uning ichiga shisha kapillyar tashlanadi. Termometrning simobini suyuqlikka botirib Vyurs kolbasiga o‘rnatiladi. Keyin kolba va sovutgich rezinali probka yordamida tutashtiriladi. Sovitgich ichidan teskari yo‘nalishda suv yuboriladi va asbest setka orqali Vyurs kolbasi asta sekinlik bilan qizdiriladi. Toza suv va toza sirka kislotaning qaynash haroratlari aniqlanadi. Qaynash boshlangandan keyin probirkaga 1-5 ml distillyat yig‘ib olinadi. So‘ng asbob bo‘shatiladi, kolba yaxshilab yuviladi va yangi aralashma bilan chayqatiladi. Qolgan tayyorlangan aralashmalardan ham shu usul bilan 1-5 ml dan distillyat yig‘ib olinadi. Har bir aralashma uchun qaynash haroratini yozib olinishi kerak. Yig‘ib olingan distillyatlar byuretk orqali 0,1N li NaOH eritmasi bilan titrlanadi va aralashmadagi sirka kislotaning molyar qismi topiladi. Olingan natijalar I.12-jadvalga yoziladi.



**Rasm-15.** Suv va sirka kislota aralashmasini haydash asbobi.

**Suv sirka kislotasi aralashmasini haydash usulida ajratish  
tajribalari natijalari**

Aralashmalar	Qaynash haroratlari	Molyar qismi	Distillyat tarkibi
Toza suv Toza CH <sub>3</sub> COOH Aralashma-1 Aralashma-2 Aralashma-3			

Tajribalarda olingan natijalardan foydalanib “harorat – tarkib” holat diagrammasi chiziladi. Buning uchun ordinata o‘qiga harorat, abscissa o‘qida suyuq aralashma yoki distillyat tarkibi keltiriladi.

**Tajriba bajarilgandan so‘ng quyidagi topshiriq va savollarga javob  
yozing.**

1. Qanday suyuqliklar cheksiz aralashadigan suyuqliklarga aytiladi?
2. Suyuqliklarni bir-biridan ajratish usullariga misollar keltiring.
3. Oddiy haydash jarayonining mohiyatini tushuntiring.
4. Fraksiyalab haydash jarayonining mohiyatini tushuntiring.
5. Suv va sirka kislotasi aralashmasi azeotrop aralashma hosil qiladimi?
6. Konovalovning birinchi qonunining mohiyatini tushuntiring.
7. Konovalovning ikkinchi qonunining mohiyatini tushuntiring.
8. Suyuq eritmadagi oson uchuvchan komponentning miqdori haydash jarayonida aniqlashda richag qoidasini tushuntiring.
9. Taqsimlanish koeffitsiyentining mohiyatini tushuntiring.
10. Taqsimlanish koeffitsiyentining hisoblash usulini ko‘rsating.
11. Suv va etil spirti aralashmasi uchun tarkibning bosimga bog‘liqlik holat diagramasini tuzing.
12. Suv va sirka kislotasi aralashmasi uchun haroratning tarkibga bog‘liqlik holat diagramasini tuzing.
13. Sirka kislotaning real va ideal eritmaları uchun tarkibning haroratga bog‘liqlik holat diagrammalarini chizing.
14. Real va ideal eritmalar uchun Gibbs-Dyugam tenglamalarini yozing.

**§4. Eritmalarning kolligativ xossalari. Eritma muzlash haroratining pasayishi. Krioskopiya.**

**Nazariy qism**

Uchmaydigan eritmalarning termodinamik xossalarini ularning kolligativ xossalari yoritib beradi. Kolligativ xossalar erituvchi tabiati va

erigan modda konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘lib, erigan modda zarrachalari xossalari bog‘liq emas. Bu xossalar quyidagilar:

1. Erituvchi to‘yingan bug‘ bosimining eritma ustida nisbiy pasayishi;
2. Eritma qaynash haroratining ko‘tarilishi;
3. Eritma muzlash haroratining pasayishi;
4. Osmos hodisasi.

Agar muvozanatda ikki faza (biri toza erituvchi, ikkinchisi esa erituvchi va erigan modda) bo‘lsa, kolligativ xossa namoyon bo‘ladi. Quyida shu xossalardan biri eritma muzlash haroratining pasayishini termodinamik talqin qilinadi. Buning uchun ikki fazadan (muz-eritma) iborat geterogen sistema ko‘rib, undan quyidagi ifodalar yoziladi:

$$\begin{array}{l} \mu_q(p, T) \\ \text{qattiq faza} \end{array} = \begin{array}{l} \mu_{\text{suyuq}}(p, T, N) \\ \text{suyuq faza} \end{array} \quad (\text{I.53})$$

Raul qonuniga bo‘ysunuvchi eritma uchun bunday sistema

$$\mu_q(p, T) = \mu^*_{\text{suyuq}}(p, T) + RT \ln N \quad (\text{I.54})$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi va bu yerda  $N$ - to‘yingan suyuq eritmadagi erituvchining molyar qismi. Yuqoridagi tenglamadan

$$\ln N = - \frac{\mu^*(p, T) - \mu_{\kappa}(p, T)}{RT} \quad (\text{I.55})$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaning o‘ng tomonida toza erituvchining suyuq va qattiq fazalardagi kimyoviy potentsiallari farqi yozilganligi uchun, erituvchining molyar qotish energiyasi quyidagicha bo‘ladi:

$$\Delta_{\text{qot}} G^0 = - RT \ln N \quad (\text{I.56})$$

bu tenglamani Gibbs- Gelmgols tenglamasiga qo‘yilsa,

$$\Delta G = - RT \ln Kp \quad (\text{I.57})$$

quyidagi hosil bo‘ladi:

$$\left( \frac{\partial \ln N}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{qot}} H}{RT^2} \quad (\text{I.58})$$

bu tenglama qattiq erituvchilar uchun Shreder tenglamasining differensial ko‘rinishini ifodalaydi. Shreder tenglama qattiq erituvchilar uchun xos bo‘lib, eruvchanlikning haroratga bog‘liqligini ko‘rsatadi. Tenglamadagi  $\Delta_{\text{qot}} H$  - erituvchining qotish entalpiyasini bildiradi. Shreder tenglamasini  $T=T_0$  va  $N=N$  oraliqlargacha (ikkinchi komponentga bog‘liq emas) integrallansa, bu tenglamaning integral ko‘rinishi hosil bo‘ladi:

$$\ln N = - \frac{\Delta_{\text{qot}} H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{I.59})$$

Shreder tenglamasi ideal yoki cheksiz suyultirilgan eritmalarda eritma muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyar qismiga bog'liqligini ko'rsatadi.

Agar  $N_B \ll 1$  bo'lsa, ya'ni  $N_B \rightarrow 0$  intilgan holat uchun

$$\ln N_A = \ln(1 - N_B) = -N_B \quad (\text{I.60})$$

ifoda hosil bo'ladi va bu juda suyultirilgan eritma uchun ta'luqli bo'ladi. Bu qiymatni oxirgi tenglamaga qo'yilsa,

$$T_o - T = \Delta T_{muz} = \frac{RTT}{\Delta_{qot}H} \quad (\text{I.61})$$

kelib chiqadi, bu yerda  $T_o$  - toza erituvchining muzlash harorati,  $T$  - eritmaning muzlash harorati. Juda suyultirilgan eritmalarda  $T \approx T_o$  bo'lganligi uchun quyidagi ifoda yoziladi:

$$\Delta T_{muz} = \frac{RT_o^2 M_A}{\Delta_{qot}H} \cdot N_B \quad (\text{I.62})$$

bu tenglamada eritma konsentratsiyani ifodalashda mol qismdan molyal konsentratsiyaga o'tilsa, suyultirilgan eritmalar uchun muzlash haroratining pasayishi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$\Delta T_{muz} = \frac{RT_o^2 M_A}{\Delta_{qot}H \cdot 1000} \cdot m \quad (\text{I.63})$$

bu yerda:  $m$  - eritmaning molyal konsentratsiyasi,  $M_A$  - erituvchining molekulyar massasi.

Berilgan erituvchi uchun kvadrat qavs ichidagi barcha kattaliklar o'zgarmas bo'lganligi uchun kvadrat qavs ichidagi ifoda  $K$  bilan belgilanadi.

$$K = \left[ \frac{RT_o^2 M_A}{\Delta_{qot}H \cdot 1000} \right] \quad (\text{I.64})$$

$K$  - proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, krioskopik konstanta deyiladi. U holda oxirgi tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta T_{muz} = K \cdot m \quad (\text{I.65})$$

Krioskopik konstantaning fizik ma'nosi eritma qotish haroratining molyal pasayishidir.  $K$  - berilgan erituvchi uchun o'zgarmas kattalik bo'lib, erigan modda tabiatiga bog'liq emas. Ba'zi erituvchilarning krioskopik konstantalari I.13-jadvalda keltirilgan.

*Jadval-I.13*

Erituvchi	Krioskopik konstanta, grad/mol
Benzol	5,1
Suv	1,85
Naftalin	6,9
Nitrobenzol	6,9
Fenol	7,3
Kamfora	40

Molyal konsentratsiyani quyidagi formula orqali ifodalab, krioskopik konstanta yordamida erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash mumkin:

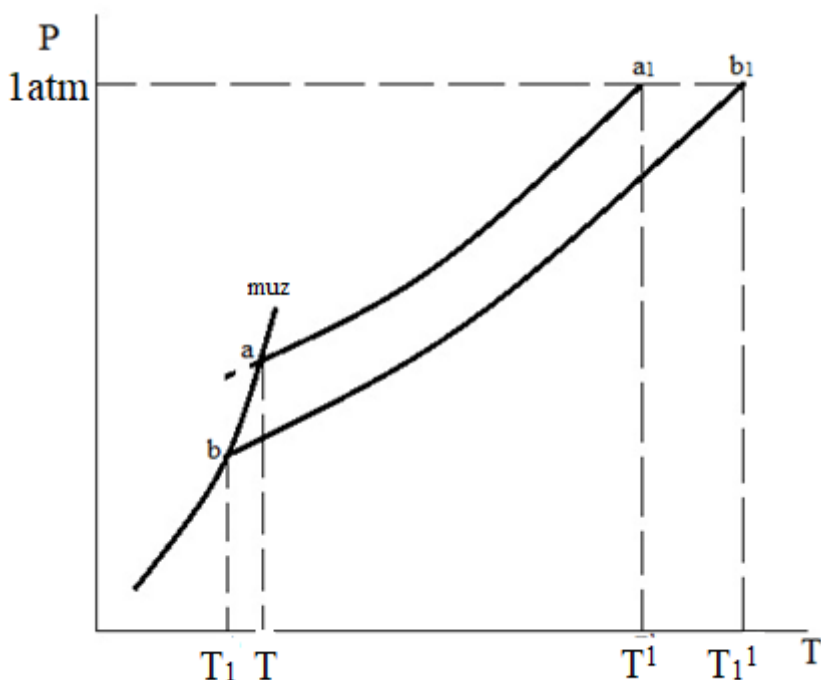
$$m = \frac{1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B} \quad (I.66)$$

bu ifodada  $g_B$  – erigan modda massasi,  $g_A$ - erituvchi massasi,  $M_B$ -erigan modda molekulyar massasi.

$$\Delta T_{muz} = K \cdot m = K \cdot \frac{1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B} = \frac{K \cdot 1000 \cdot g_B}{g_A \cdot M_B} \quad (I.67)$$

$$M_B = \frac{K \cdot g_B \cdot 1000}{g_A \cdot \Delta T} \quad (I.68)$$

16-rasmda eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ko‘tarilishining bosimga bog‘liqligi grafik ravishda ifodalangan.



**Rasm-16.** Eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ko‘tarilishini grafik ravishda ifodalanishi.

Grafikda  $T$  va  $T^1$  lar toza erituvchining muzlash va qaynash haroratlari,  $T_1$  va  $T_1^1$  lar esa mos ravishda eritmaning muzlash va qaynash haroratlari. Rasmdan ko‘rinadiki, har qanday harorat oralig‘ida va bosimda hamma vaqt eritma toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi va yuqori haroratda qaynaydi.

Erituvchining krioskopik konstantasi faqat uning kimyoviy tabiatiga bog‘liq bo‘lib, eritma konsentratsiyasi va tarkibiga bog‘liq

emas. Demak, har bir erituvchi uchun muayyan O'zgarma son ya'ni krioskopik konstanta mavjud. Krioskopik usul faqat suyultirilgan eritmalarga qo'llaniladi.

Eritmaning muzlash haroratining pasayishini tajribada aniqlash kalorimetr asbobida yordamida olib boriladi.

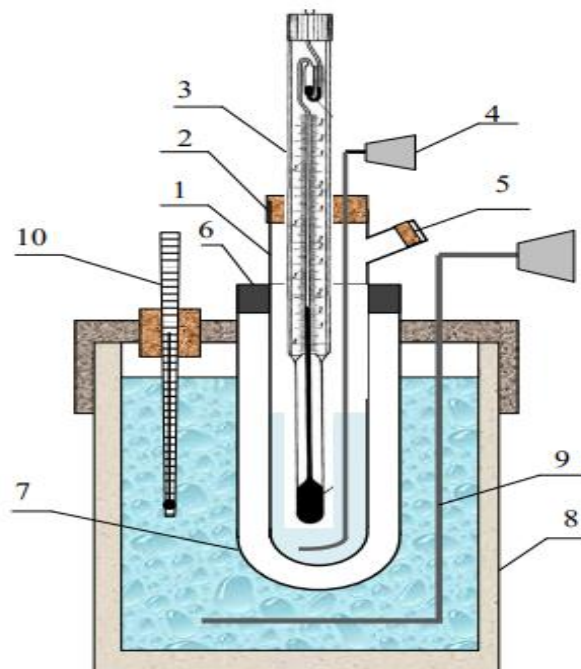
### Amaliy qism.

#### Laboratoriya ish-8. Krioskopik usulda noma'lum moddaning molekulyar massasini aniqlash

**Ishning maqsadi:** Eritilgan modda molekulyar massasini krioskopik usul bilan aniqlashni o'rganish.

**Ishga kerakli bo'lgan idish va asboblari:** Krioskopik o'lchovlarni o'tkazadigan asbob, Bekman termometri,  $-10^{\circ}\text{C}$  dan  $+100^{\circ}\text{C}$  gacha haroratni o'lchaydigan va aniqligi  $0,1^{\circ}$  bo'lgan oddiy termometr, lupa, muz va natriy xlorid tuzi (sovutgich aralashma uchun), naftalin (yoki benzolda eriydigan boshqa modda).

Krioskopik o'lchovlarni olib borish uchun ishlatiladigan asbobning tuzilishi 17-rasmda keltirilgan.



**Rasm -17.** Krioskopik o'lchovlarni olib borish uchun ishlatiladigan asbobning tuzilishi. 1-probirka, 2-tiqin, 3-Bekman termometri, 4-erigan modda namunasi, 5-sovutuvchi aralashma, 6-muz, 7-distillangan suv, 8-krioskop, 9-aralashtirgich, 10-oddiy termometr

Asbobning asosiy qismi – kichik probirkadan iborat. Uning yuqori qismidagi probirka orqali probirka va aralashtirgich o'rnatilgan.



Probirka yana kattaroq probirkaga qo'yiladi va ikkinchi ikki probirka orasidagi havo sovish jarayonini sekinlashtiradi. Bu ikki probirkadan iborat qurilma stakan ichidagi sovitadigan aralashmaga (suv, muz va natriy xlorid aralashmasi) botiriladi. Aralashmani ma'lum vaqt o'tkandan keyin aralashtirib turish kerak.

### Bekman termometrini ishga tayyorlash

Krioskopik o'lchovlar o'tkazganda erituvchi va eritmaning haqiqiy haroratini emas, balki ularning muzlash haroratlaridagi farqni topish kerak. Bekman termometri shkalasi  $5^{\circ}$  ga bo'lingan bo'lib, har bir chizilgan qiymati  $0,01^{\circ}\text{C}$  ga teng. Lupadan foydalanib haroratni  $0,002^{\circ}\text{C}$  aniqlik bilan o'lchash mumkin. Bu termometr oddiy termometrdan farq qiladi (rasm-18), shuning uchun uni ishga tayyorlash kerak. Termometrni ishga tayyorlash erituvchini muzlash haroratida simob meniski shkalasi yuqori qismida turishidan iborat. Buning uchun termometrni to'ng'ay, past qismidagi simob yuqori qismidagi bilan tutashtiriladi.

**Rasm-18.** Bekman termometri. Undan keyin termometrning ostki rezervuari ritmining muzlash haroratini  $2-3^{\circ}\text{C}$  yuqori haroratgacha asta sovitiladi. Buning uchun termometr pastki qismi tegishli haroratgacha qizdirilgan suvga botiriladi. Simobning ikki rezervuari orasida muvozanat o'rnatiladi, keyin simob ustki qismidan o'rnatiladi. So'ngra termometr erituvchi muzlash haroratidagi suvga botiriladi. Agar menisk juda past tursa shkala yetmasligi mumkin va termometrni qaytadan ishga tayyorlash kerak bo'ladi.

**Ishning bajarilishi:** Krioskopdagi stakan sovitadigan aralashmaga tushiriladi. Kichik probirkaning og'irligi ( $g_1$ ) topiladi va termometr simobi ko'miladigan miqdorda benzol solinadi. Probirka yana bir marta tortiladi ( $g_2$ ). Shundan keyin  $g_2 - g_1 = G$  formula orqali benzol og'irligi topiladi. So'ngra kichik probirka katta probirkaga solinadi va ikkalasi sovitgich aralashmaga solinadi. Sovitgich aralashmani hamma vaqt

aralashtirilib turib, benzol kristallari ajrala boshlaguncha sovutiladi. Kristallar ajralib tushish harorati benzolning taqribiy muzlash harorati ( $T_0$ ) sifatida yozib olinadi. Keyin probirkani chiqarib olib, uni qo‘l bilan to benzol kristallari eriguncha isitiladi. Probirka yana aralashtirib turib  $T_0 = +2$  gradusgacha sovutiladi. Aralashtirish to‘xtatiladi va benzol muzlash haroratidan ham  $0,5^\circ\text{C}$  gacha pastroq haroratgacha sovutiladi. Aralashtirgich harorati bilan benzol kristallari hosil bo‘lguncha aralashtiriladi. Shu vaqt harorat ozgina ko‘tariladi va lupa yordamida  $0,02$  gradus aniqlik bilan maksimal harorat ( $T_0$ ) yozib olinadi va bu harorat benzolning “chin” muzlash harorati deyiladi. Benzol kristallari yana bir marta qo‘l issiqligi bilan eritiladi va  $T_0$  qaytadan o‘lchanadi. Tajriba 3-5 marta qaytariladi. Haroratlar orasidagi farq  $0,02$  dan oshmasligi kerak. Natija sifatida barcha o‘lchovlarning o‘rtacha qiymati olinadi.

O‘qituvchi yoki laborantdan naftalin olib, shu tajribani qaytadan bajarish kerak. Buning uchun termometr o‘rnatilgan tiqinni ochib benzol ichiga aniq tortilgan  $0,15-0,2$  g naftalin solinadi. Yuqorida yozilgan usul bilan hosil bo‘lgan eritmaning taqribiy va chin muzlash haroratlari ( $T_1$ ) topiladi. Shunday qilib eritmaning muzlash haroratining pasayishi hisoblanadi:

$$T_0 - T_1 = \Delta T \quad (\text{I.69})$$

Eritilgan moddaning molekulyar og‘irligi (I.68) formuladan topiladi. Naftalin bilan tajriba bajarilgandan keyin o‘qituvchidan noma’lum modda olib, uning molekulyar og‘irligini shu usul bilan aniqlash kerak.

**Natijalarni yozish.** Bo‘sh probirka og‘irligi –  $g_1$ , probirka bilan benzol og‘irligi -  $g_2$ . Benzol og‘irligi  $G = g_2 - g_1$ . Eritilgan modda og‘irligi -  $g$ . Tajribada va hisoblashlarda olingan natijalar I.14-jadvalda keltiriladi.

#### Nazorat savollari:

1. Eritmalarning qanday xossalari kolligativ xossalar deb aytiladi?
2. Eritmaning muzlash haroratining pasayishi deb nimaga aytiladi?
3. Krioskopik konstantaning fizik mohiyatini tushuntiring.
4. Kalorimetr asbobining ishlash prinsipini tushuntiring.
5. Molyal konsentratsiya deb nimaga aytiladi?
6. Suyuq moddalar uchun haroratning bosimga bog‘liqligini tushuntiring.
7. Shreder tenglamasining qattiq eritmalar uchun integral ko‘rinishini keltirib chiqaring.

8. Shreder tenglamasining qattiq eritmalar uchun diffrenzial ko‘rinishini keltirib chiqaring.
9. Bekman termometrining tuzilishini tushuntirib bering.
10. Real eritmalar uchun muzlash haroratining pasayishini termodinamik ko‘rinishini keltirib chiqaring.
11. Krioskopik konstanta o‘lchov birligini ko‘rsating.

*Jadval-I.14*

### ***Tajribalarda va hisoblashlarda olingan natijalar***

Modda	Muzlash harorati			Molekulyar og‘irligi
	Taqribiy	Chin	O‘rtacha	
Erituvchi	$T_0$	1. $T_0$ 2. $T_0$ 3. $T_0$ 4. $T_0$	} } } }	$M = \frac{K \cdot q \cdot 1000}{G(T_0 - T_1)}$
Eritma	$T_1$	1. $T_1$ 2. $T_1$ 3. $T_1$ 4. $T_1$	} } } }	

### **§5. Eritma qaynash haroratining ko‘tarilishi. Ebulioskopiya Nazariy qism**

O‘zgarmas bosim va haroratda suyuqliklarning bug‘lanishi, qattik moddalarning sublimatsiyalanishi, shuningdek ularning suyuqlanish jarayonlari 1-turli fazaviy o‘tishlarga kiradi. Muvozanat holatida bunday fazaviy o‘tishlarda fazalarning molyar Gibbs energiyalari qiymati o‘zaro teng bo‘lib, harorat va bosim bo‘yicha Gibbs energiyasining birinchi hosilalari sakrash orqali o‘zgaradi.

Bir komponentli sistemalarda ikki faza muvozanatda bo‘lgan holatda bug‘ bosimining haroratga bog‘liqligi Klauzius–Klapeyron tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{bug'}}{RT^2} \quad (I.70)$$

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP = 0 \quad (I.71)$$

bundan quyidagi kelib chiqadi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (\text{I.72})$$

bu yerda:  $\Delta H$  - molyar fazaviy o'tish issiqligi,  $\Delta V$  - komponentning bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishida molyar hajm o'zgarishi.

(I.72) tenglama Klapeyron-Klauzius tenglamasining bir ko'rinishi bo'lib, molyar fazaviy o'tish issiqligining sistema bosimiga, haroratiga va hajmning molyar o'zgarishiga bog'liqligini ko'rsatadi.

Moddalarning suyuqlanish issiqligi va absolyut harorat faqat musbat bo'lganligi uchun  $\frac{dT}{dp}$  nisbat  $\Delta V$  ga mos keladi. Shuning uchun deyarli barcha moddalarning qotish jarayonida hajm oshadi, faqat suvda, vismutda teskaricha, ularda  $\Delta V < 0$  bo'ladi.

Suyuqliklar va kristallarning bug' bilan munosabati uchun Klapeyron-Klauzius tenglamasidan molyar fazaviy o'tish issiqligini hisoblash quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} \frac{RT}{P} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} \quad (\text{I.73})$$

Agar bug'lanish va sublimatsiyalanish issiqliklari haroratga kam bog'liq bo'lsa, u holda ular o'zgarmas deb olinadi, va ular quyidagicha ifodalanadi:

$$\left. \begin{aligned} \ln P &= -\frac{\Delta H_{bug'}}{RT} + const \\ \ln P &= -\frac{\Delta H_{hayd}}{RT} + const \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.74})$$

Umumiy holda bu ifodalarni integrallashda issiqliklarning haroratga bog'liqligi Kirxgoff formulasi yordamida hisoblanadi.

$$\ln P = \int \frac{\Delta H_{bug'}^0 + \int_0^T \Delta C_p dT}{RT^2} dT + const \quad (\text{I.75})$$

$T_0$ -haroratdagi  $\Delta H_{0,bug'}$  yoki

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{0,bug'}}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{\int_0^T C_p dT}{T^2} dT + i \quad (\text{I.76})$$

ko'rinishga ega bo'ladi.

$$\Delta C_p = C_{p,bug'} - C_{p,suyuq} \quad (\text{I.77})$$

i- moddaning kimyoviy doimiysi.

Agar  $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  funksiya bo'lsa, u holda  $\ln P = -\frac{A}{T} + B$  tenglamadan

$$tg\beta = \frac{0a}{0b} = A = \frac{\Delta H_{bug'}}{R} \quad (\text{I.78})$$

$$\Delta H = Rtg\beta \quad (\text{I.79})$$

hosil bo‘ladi. Bu ifodadan ma’lum chegarada aniq integral olinsa quyidagi hosil bo‘ladi.

$$\int_1^2 d \ln P = \int_1^2 \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (\text{I.80})$$

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{P_2}{P_1} (T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \quad (\text{I.81})$$

Agar suyuqlik ustidagi to‘yingan bug‘ bosim tashqi bosimga tenglashsa suyuqlik qaynaydi. Tarkibida uchmaydigan modda tutgan eritmalar toza erituvchiga nisbatan yuqori haroratlarda qaynaydi. Muayyan bosimda eritmaning va erituvchining qaynash haroratlaridagi farq qaynash haroratining ko‘tarilishi deyiladi.

$$\Delta T_{qayn.} = T - T_0 \quad (\text{I.82})$$

bu yerda:  $T$ - eritmaning qaynash harorati,  $T_0$ - erituvchining qaynash harorati,  $\Delta T_{qayn}$  – eritma qaynash haroratining ko‘tarilishi.

$$\Delta T_{qayn} = E \cdot m \quad (\text{I.83})$$

bu yerda:  $E$ -ebullioskopik konstanta,  $m$ -eritmaning molyal konsentratsiyasi.

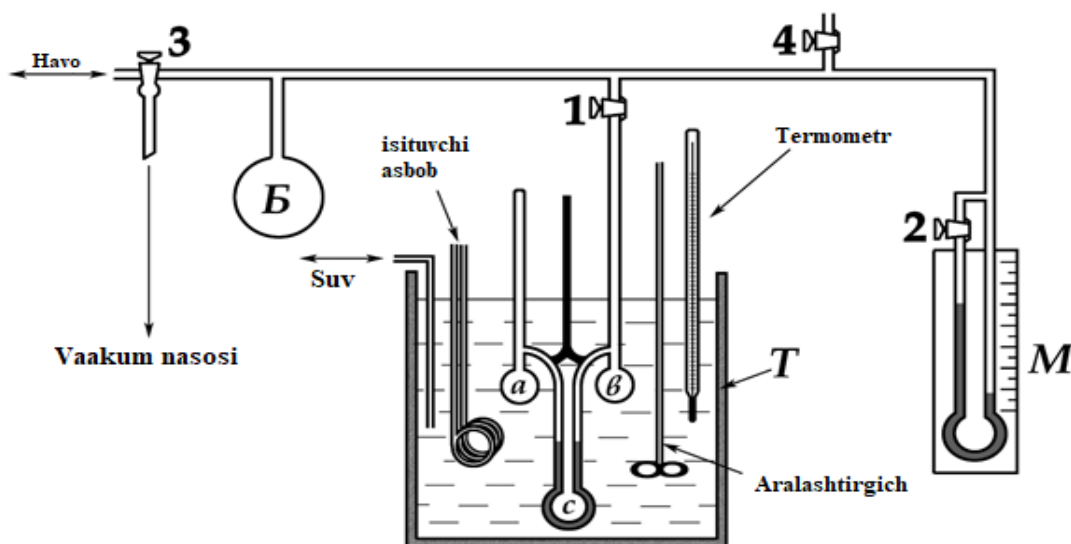
$$\Delta T_{qayn} = \frac{RTT_0}{\Delta \delta H} \cdot x_2 = \frac{RTT_0 M_1}{\Delta_{\delta} H \cdot 1000} \cdot m \quad (\text{I.84})$$

### Amaliy qism

#### Laboratoriya ish-9. Suyuqliklarning bug‘lanish entalpiyasi va entropiyasini aniqlash

**Ishning maqsadi** – suyuqlik to‘yingan bug‘ bosimining haroratga bog‘liqligini o‘rganish va bu bog‘liqlikdan foydalanib, suyuqlikning bug‘lanish entalpiyasi va entropiyasini, shuningdek, suyuqlikning normal bug‘lanish haroratini va ebullioskopik konstantasini aniqlash.

**Ish bajarilishi uchun asbobning tuzilishi.** Bu ishda suyuqlik to‘yingan bug‘ bosimining haroratga bog‘liqligini o‘rganish uchun tenzimetriya usulidan foydalaniladi. Bu usulning mohiyati manometrdan foydalanib to‘g‘ridan-to‘g‘ri bug‘ning bosimini o‘lchashdan iborat. Bosimning o‘lchanishi yopiq vaakumlangan sistemada olib boriladi. Tenzimetr sxemasining tuzilishi (rasm-19 da) keltirilgan.



**Rasm-19.** Suyuqlik to‘yingan bug‘ bosimining haroratga bog‘liqligini o‘rganish asbobining sxemasi.

**Tajribaning bajarish tartibi.** Tenzimetr laborant tomonidan tajribaga tayyorlantiriladi. Buning uchun rasm-19 dagi *a*-sharikka aniqlanayotgan suyuqlik quyiladi, shlang orqali tenzimetr vaakum nasosiga ulanadi, undan so‘ng sistemadan 5-10 minut davomida havo so‘rib olinadi. Yordamchi *b* sharikdan *c* trubkaga simob quyiladi. Termostat *T* ga vertikal shaklda tenzimetr, shuningdek termostatda aralashtirgich, elektroisitkich, termometr va sovuq suv quyilishi uchun trubka joylashtiriladi.

Avval aniqlanayotgan suyuqlikning to‘yingan bug‘ bosimi xona haroratida o‘lchanadi. Buning uchun termostatga tenzimetr joylashtirilgandan so‘ng 1-jo‘mrakni ochib, ohista ravishda manometr-*c* bilan simob qatlami bir xil bo‘lguncha havo kirgizing. Manometrning har ikkala qatlamida simob bir xil sathga erishilganda manometrda havo bosimi va *a*-sharikdagi aniqlanayotgan suyuqlik ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi bir xil qiymatga ega bo‘ladi. Manometrning chap va o‘ng qatlamlaridagi simob sathlarining farqi manometrda bosimni bildiradi va uning qiymatini I.15-jadvalga kirgizing. Keyin sistemani isitib, *a*-sharikdagi aniqlanayotgan suyuqlik ustidagi to‘yingan bug‘ bosimini o‘lchang. Buning uchun termostat isitkichini va aralashtirgichni ishga tushirib, sistema haroratini 5-6 gradusga ko‘taring. Harorat ko‘tarilishi bilan to‘yingan bug‘ bosimi ortadi. Manometrda simob sathini bir xil meyorda ushlab turish uchun 2-jo‘mrakni yopib qo‘ygan holatda 4-jo‘mrakdan ohista ravishda doimiy ravishda sistemaga havo oqimi yuboring. Termostatda harorat yetarli qiymatga kelgan holatdagi manometrning ko‘rsatkichini I.15-jadvalga kirgizing. Shunday qilib,

termostatning haroratini doimiy ravishda ko‘tarib, bir necha haroratlar uchun suyuqlik ustidagi to‘yingan bug‘ bosimini aniqlang. Haroratlarning o‘zgarish sohasi o‘qituvchi tomonidan beriladi. Sistemani qizdirish jarayonida 8-10 tagacha o‘lchovlarni bajaring. Shundan keyin, termostatning sovush jarayonida ham bir necha o‘lchovlarni bajaring.

Buning uchun tenzimetрни termostatdan olmasdan trubka orqali termostatga sovuq ichimlik suvi yuboriladi. Sistema sovutilganda aniqlanayotgan suyuqlik ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi pasayadi, shuning uchun manometrning har ikkala bo‘limidagi simob sathini bir xil meyorda ushlab turish uchun 4-jo‘mrakni yopib, 3-jo‘mrak orqali asbobdan ohista ravishda havo chiqariladi. Xuddi shunday ravishda to‘yingan bug‘ bosimini bir necha haroratlar uchun o‘lchang.

O‘lchashlar tugagandan so‘ng, vaakum nasosidan tenzimetрни ajratmasdan uni termostatdan oling va simobni ohista *b*-sharikka quyding. So‘ngra 3-jo‘mrak yordamida vaakum nasosini o‘chirib, asta-sekin 4-jo‘mrakni ochib va 1-jo‘mrakni ochiq holda qoldirib, asbobning hamma qismiga havo yuboring.

*Jadval-I.15*

***Suyuqlik to‘yingan bug‘ bosimining haroratga bog‘liqligini o‘rganishdagi tajriba natijalari***

Tajriba t/r	T, °C	T, K	1/T, K <sup>-1</sup>	Manometrning chap bo‘limidagi simob sathi	Manometrning o‘ng bo‘limidagi simob sathi	Bug‘ bosimi P = P <sub>chap</sub> - P <sub>o‘ng</sub>	lnP
1							
2							
3							
...							

**Tajriba natijalarini hisoblash**

Tajriba natijalarini I.15-jadvalga kiriting.  $1/T$  va  $\ln P$  kattaliklarni hisoblang. Bosimning haroratga bog‘liqlik grafigini va  $\ln P$  ning  $1/T$  ga bog‘liqlik grafiklarini chizing. Olingan natijalarni  $\ln P = A + B/T$  chiziqli tenglama sifatida ifodalang. Bu bog‘liqlik natijalaridan foydalanib, normal qaynash haroratini  $T_{n.q.t.}$ , va bug‘lanish entalpiyasini, shuningdek bug‘lanish entropiyalarini hisoblang. Bug‘lanish entalpiyasi va bug‘lanish entropiyalarini hisoblashlardagi xatoni baholang. Olingan natijalaringizni I.16-jadvalda keltirilgan qiymatlar bilan taqqoslang. Ebullioskopik konstantani (I.83) tenglama yordamida hisoblang va hisoblash natijalari asosida I.17-jadvalni to‘ldiring.

**Suyuqliklarning normal qaynash haroratlari, bug‘lanish entalpiyalari va ebulioskopik konstantalari**

Modda	Formula	$M, g, mol^{-1}$			$E, K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
			$T_{n,q,t}, ^\circ C$	$\Delta_{bug} \cdot H^0, kJ, mol^{-1}$	
Atseton	$CH_3COCH_3$	58,05	56,2	29,7	1,48÷1,76
Benzol	$C_6H_6$	78,12	80,1	30,8	2,53÷2,64
n-Geksan	$C_6H_{14}$	86,18	68,7	31,6	2,65÷2,78
Izoprop.spirt	$C_3H_7OH$	60,09	82,4	40,3	1,39÷1,60
Xloroform	$CHCl_3$	119,38	61,2	29,5	3,66÷3,88
Siklogeksan	$C_6H_{12}$	84,16	81,4	33,0	2,66÷2,93

**Tajriba natijalaridan foydalanib termodinamik funksiyalarni hisoblangan qiymatlari**

	$T_{n,q,t}, ^\circ C$	$T_{n,q,t}, K$	$\Delta_{bug} \cdot H^0, kJ, mol^{-1}$	$\Delta_{bug} \cdot S^0, J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$E, K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
Tajriba natijalari					
Manbalardan olingan natijalar					

**Nazorat savollari**

1. I-tur fazaviy o‘tish deb nimaga aytiladi? 4 ta misol keltiring.
2. Suyuqlikning to‘yingan bug‘ bosimi uning olingan miqdoriga bog‘liqmi?
3. Klauzius–Klapeyron tenglamasini keltirib chiqaring.
4. Normal sharoit deb qanday holatga aytiladi?
5. Truton qoidasini ayting.
6. Suyuqliklarning bug‘lanish issiqligi haroratga bog‘liqmi?
7. Tenzimetriya usulining mohiyatini tushuntiring.
8. II-tur fazaviy o‘tish deb nimaga aytiladi?
9. Erenfest tenglamalarini fazaviy o‘tishda qo‘llanilishini ko‘rsating.
10. I-tur fazaviy o‘tishlarni grafik ravishda ifodalang.
11. II-tur fazaviy o‘tishlarni grafik ravishda ifodalang.

**§6. Moddalarning ikki suyuq fazalarda taqsimlanishi**

Agar o‘zaro erimaydigan ikki suyuqlik aralashmasiga har ikkala suyuqlikka eriydigan modda qo‘shilsa, u holda bu modda har ikki suyuqlikka muayyan nisbatda taqsimlanadi. Agar bu modda miqdori kam bo‘lsa, u holda ikki suyuqlik tarkiblaridagi bu moddaning konsentratsiyalarining nisbati o‘zgarmas bo‘ladi va quyidagicha ifodalanadi:

$$K_d = \frac{C_I}{C_{II}} \quad (I.85)$$

bu yerda:  $C_I$  – birinchi suyuqlik tarkibidagi modda konsentratsiyasi,  $C_{II}$  – ikkinchi suyuqlik tarkibidagi modda konsentratsiyasi,  $K_d$  – taqsimlanish konstantasi.

O'zaro aralashmaydigan suyuqliklar orasida bir necha moddalarning taqsimlanishi Nernst qonuni orqali ifodalanadi: Har bir erigan moddaning ikki suyuqlik orasida taqsimlanishi alohida olingan taqsimlanish koeffitsiyenti orqali ifodalanib, uning qiymati eritma tarkibidagi boshqa moddalar miqdoriga bog'liq emas.

### **Laboratoriya ish–10. Taqsimlanish koeffitsiyentini aniqlash**

**Ishning maqsadi.** Mazkur ishda o'zaro bir-birida erimaydigan ikkita suyuqlikda uchinchi moddaning taqsimlanishi o'rganiladi. Suyuqliklarda taqsimlanayotgan modda (sirka kislotasi) suvda yaxshi eriydigan bo'lishi kerak. Sirka kislotaning suvda va organik erituvchida (benzolda) taqsimlanishi ikki haroratda o'rganiladi: xona haroratida va undan 20 °C yuqori bo'lgan haroratda.

**Ishni bajarish tartibi:** Laborant tomonidan taxminan quyidagi konsentratsiyalarga 1,2; 0,9; 0,6; 0,3 g-ekv/l ega bo'lgan sirka kislotaning suvdagi eritmasi tayyorlanadi. Pipetka yordamida bu eritmalar har biridan 50 ml dan olib, hajmlari 200-250 ml bo'lgan 4 ta kolbaga quyiladi. Bu kolbalarning har biriga 50 ml dan benzol ham solib og'zini berkitib, aralashtirgich apparatida 40 min davomida silkitish lozim. Keyin kolbalardagi aralashmalarni 20-25 min davomida tinch saqlab ularning qavatlanishini kutish kerak. So'ngra ajratish voronkasi yordamida har bir kolbadagi qavatlarni bir-biridan ajratiladi. Keyin yuqori haroratda tajribalar o'sha tarzda bajariladi. Faqat sirka kislotasi eritmasi va benzoldan iborat aralashmalarni idishi bilan kerakli haroratdagi termostatga joylashtiriladi va 30-40 min davomida saqlab, har 5 minutda termostatdan chiqarib, 1-1,5 min chayqatib yana termostatga joylashtiriladi. Belgilangan vaqt o'tgandan keyin idishlarni termostatdan chiqarmay 15-20 min davomida tinch qo'yish kerak. Undan keyin, 10 ml hajmdagi pipetka bilan har bir kolbaning ikki qatlamidan namunalar olib titrlanadi. Namuna olishda pipetkaga ikkinchi qatlamdan aralashma tushmasligi kerak. Aralashmalardagi suv qatlamidan va benzol qatlamidan namunalar olish uchun pipetkaning yuqori qismi barmoq bilan yopilib, yuqori qatlam orqali pastki qatlamga

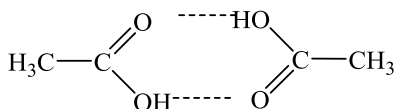
tushiriladi. Bunda pipetkaga ozgina birinchi qatlamdan eritma o'tadi. O'sha eritmani chiqarish uchun pipetkaning yuqori qismini yopib, uning o'rta qismini ikkinchi qo'l bilan isitib turish kerak. Buning natijasida pipetka uchidagi havoning kengayishi hisobida tomchilar chiqarib yuboriladi.

Eritma muvozanatga kelgandan keyin har bir qatlamdan uchtadan namuna olib titrlanadi va o'rtacha qiymati aniqlanadi. Suv qatlamidagi eritmalar ishqorning 0,5N eritmasi bilan titrlanadi, indikator sifatida fenolftalein ishlatiladi.

Benzol qatlamidan namunalar pipetkaga grusha yordamida olinadi. Og'iz bilan namuna olish taqiqlanadi. Namuna og'zi berkitiladigan kolbaga solinib, ustiga pipetka bilan 25 ml 0,03N ishqor eritmasi va bir necha tomchi fenolftalein quyiladi. Aralashma 1-2 min davomida pushti rangga kirguncha kuchli chayqatilishi kerak. Ishqorning ortiqcha qismini 0,02N HCl eritmasi bilan titrlash kerak. Dastlab 25 ml ishqor eritmasini titrlash uchun qancha xlorid kislota eritmasi sarflanishi aniqlanadi. Kislotani organik qatlamdagi konsentratsiyasi quyidagi formula orqali topiladi.

$$N_{CH_3COOH} = (N_{ishq} - N_{CM}) \cdot N_{HCl} / 10$$

bu yerda  $N_{CM}$  – aralashmani titrlash uchun sarflangan kislota miqdori, ml;  $N_{HCl}$ -xlorid kislota normalligi,  $N_{ishq}$  – benzol qatlamdan namunaga solingan 25 ml ishqorni neytrallash uchun sarflangan xlorid kislota miqdori. Tajribada olingan natijalar I.18-jadvalga kiritiladi. Hisoblashlarda boshqa karbon kislotalarga o'xshab sirka kislotaning ham vodorod bog'lanishlari natijasida dimerlanishini e'tiborga olish kerak.



Suvda esa sirka kislota dimerlanmaydi, chunki suvning o'zi sirka kislota bilan vodorod bog'larini hosil qiladi.

Jadval-I.18

**Tajribadan olingan natijalar**

Eritma	Titrlashga sarflangan ishqor miqdori, ml				Suvli qatlamdagi CH <sub>3</sub> COOH kons.si	Titrlashga sarflangan ishqor miqdori, ml				Benzol qatlamidagi CH <sub>3</sub> COOH kons.si	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Benzol qatlami										

Suvli qatlamda sirka kislota konsentratsiyasini  $C_I$  deb, benzol qatlamida esa  $C_{II}$  deb belgilaymiz, monomer molekular konsentratsiyasini  $C_a$ , dimerlarni monomer molekular konsentratsiyasini esa  $C_{aa}$  deb belgilaymiz. Monomer va dimer molekulari orasidagi muvozanat konstantasi quyidagicha ifodalanadi;

$$K_1 = (C_a^{II})^2 / (C_{aa}^{II}) \quad (I.86)$$

Suvli va organik qatlamlar tarkibidagi monomer molekulari orasidagi muvozanat quyidagicha ifodalanadi.

$$K_2 = (C_a^{II}) / (C_{aa}^I) \quad (I.87)$$

Benzol qatlamidagi sirka kislota ishkor bilan titrlab quyidagi formula yordamida miqdori aniqlanadi.

$$C^{II} = (C_a^{II} + 2C_{aa}^{II}) \quad (I.88)$$

Suvli qatlamdagi kislota miqdori  $C^{II} = C_a$  ga teng bo'ladi. Suvli va organik erituvchidagi kislota konsentratsiyalarini bir-biriga bo'lib, quyidagi hosil bo'ladi:

$$C^{II}/C^I = (C_a^{II} + 2C_{aa}^{II}) / C_a^I \quad (I.89)$$

Yuqoridagi ikki tenglamani birgalikda yechib, quyidagini hosil qilamiz:

$$C^{II}/C^I = K_1 + 2K_1^2 C^I / K_2 \quad (I.90)$$

Olingan natijalardan quyidagilar aniqlanadi;

- 1) Suv va benzol orasidagi taqsimlanish konstantasi;
- 2) Qutbsiz erituvchida sirka kislotasining dimerlanish issiqligi.

## **§7. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi. Termik analiz**

### **Nazariy qism**

Faza sistemaning bir xil fizikaviy va kimyoviy xossalriga va tarkibga ega bo'lgan va boshqa qismlardan ajralib turadigan qismlarning yig'indisiga faza deyiladi.

Fazaviy diagramma (holat diagrammasi) — bu termodinamik sistemaning fazaviy holatini grafik ravishda ifodalashdir. Sistemaning asosiy parametrlari bunday holatda harorat, bosim va tarkib hisoblanadi. Holat diagrammasi berilgan sharoitda sistema qanday fazalardan iboratligini ko'rsatadi.

Ikki komponentli sistemalar holati uchta o'zaro bog'liq bo'lmagan parametrlar ( $T$ -harorat,  $p$ -bosim va  $x$ -tarkib) orqali aniqlanadi. Tarkib odatda komponentlarning mol yoki massa ulushlarida ifodalanadi. Ikki komponentli sistemalar holati uch o'lchovli bo'ladi, chunki

komponentlarning mol ulushlarining yig'indisi birga teng. Tekislikda ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasini tuzishda o'zgarmas haroratda  $p-x$  (bosimning tarkibga bog'liqligi) yoki o'zgarmas bosimda  $T-x$  (haroratning tarkibga bog'liqligi) qo'llaniladi. Kondensatlangan sistemalar holatiga bosimning ta'siri oz bo'lganligi uchun odatda haroratning tarkibga bog'liqligi o'rganiladi. Holat diagrammasini tuzish va o'rganishning nazariy asosini fazaviy muvozanat sharti va Gibbsning fazalar qoidasi tashkil etadi.

Fazaviy muvozanat shartini sistemaning barcha qismlarida haroratning bir xilligi (termik muvozanat), sistemaning butun hajmida bosimning tengligi (mexanik muvozanat) va sistemaning barcha fazalarida har bir komponentning kimyoviy potentsiallarining tengligidir. Misol, ikki fazadan ( $\alpha$  va  $\beta$ ) iborat ikki komponentli sistemada fazaviy muvozanat quyidagicha bo'ladi:

$$T^\alpha = T^\beta, p^\alpha = p^\beta, \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

Muvozanatda turgan fazalar soni o'zaro bog'liq bo'lmagan komponentlar soni, bog'liq bo'lmagan parametrlar soni, erkinlik darajasi va sistema holatiga bog'liq bo'ladi va Gibbsning fazalar qoidasi bilan ifodalanadi:

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

bu yerda:  $K$ - komponentlar soni,  $\Phi$  - fazalar soni,  $f$ - erkinlik darajasi bo'lib, bog'liq bo'lmagan o'zgaruvchilar sonini bildiradi. Bu yerda 2-ikkita bog'liq bo'lmagan intensiv kattaliklardir.

Fazalar qoidasining ta'rifi: tashqi omillardan faqat bosim va harorat ta'sir etadigan termodinamik sistemaning erkinlik darajasi komponentlar soni plus ikki minus fazalar soniga teng.

Agar sistemani bir necha modda tashkil qilgan bo'lsa, sistemadan ajralib olinadigan va o'zi mavjud bo'ladigan har bir modda sistemaning tarkibiy qismi deyiladi.

Har bir fazani tarkibini aniqlash uchun yetarli bo'lgan tarkibiy qismlar soni- komponent deyiladi.

O'zaro bog'liq bo'lmagan intensiv parametrlar soni sistemaning erkinlik darajasi deyiladi.

Tashqi parametrlardan biri sistemada o'zgarmas bo'lsa, ( $p=\text{const}$ ) u holda Gibbsning fazalar qoidasi quyidagicha ifodalanadi:

$$f = K + 1 - \Phi$$

Qattiq va suyuq fazalar orasidagi muvozanatni ifodalovchi holat diagrammalari suyuqlanish diagrammalari deyiladi. Bunday diagrammalar asosan termik analiz usuli yordamida tajriba

natijalaridan foydalanib tuziladi. Termik analiz usuli yordamida sistemaning turli hossalari: suyuqlanish harorati, eruvchanligi, issiqlik sig'imi va boshqalarning sistema tarkibiga bog'liqligini aniqlash mumkin.

Buning uchun aniqlanayotgan moddalar isitkich pechlariga joylashtirib, isitish haroratlari ko'tariladi. Moddalar suyuqlanish haroratlaridan yuqoriroq haroratlargacha isitilgandan so'ng, pechdan olinib sovutiladi. Sovutish jarayonida sovush haroratlarining vaqtga bog'liqligi o'lchab boriladi. Muayyan tarkibga ega 2 komponentli sistemaning qotish egri chiziqlari olinadi. Agar komponentlar kimyoviy birikma hosil qilmasa, biriga ikkinchisi qo'shilsa, qotish harorati pasayadi. Bu usul sistema sovitilganda yoki qizdirilganda uning harorati o'zgarish tezligini o'rganishga asoslangan. Agar sovitish davomida sistemadan issiqlik ajralib chiqadigan yoki sistemaga issiqlik yutiladigan biror jarayon sodir bo'lmasa, sistemaning harorati quyidagi tenglama bo'yicha bir tekis o'zgaradi:

$$\frac{\Delta T_{modda}}{\Delta \tau} = k(t_{modda} - t_{muhit})$$

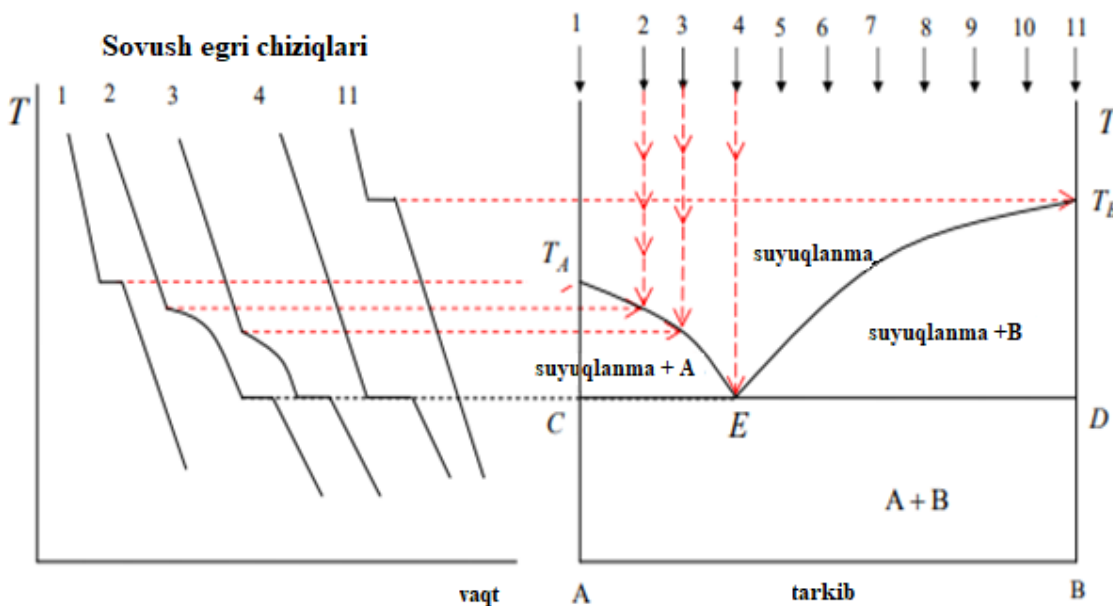
bu yerda:  $\Delta T_{modda}/\Delta \tau$ -modda sovishining o'rtacha tezligi,  $T_{modda}$ -moddaning vaqt ichida o'rtacha harorati,  $k$ -moddaning miqdoriga, issiqlik sig'imiga, muhitning issiqlik sig'imiga bog'liq bo'lgan koeffitsiyent,  $T_{muhit}$ - muhitning harorati.

Qizdirilgan modda va muhit haroratlari orasidagi farq qancha katta bo'lsa sovish tezligi ham shuncha katta bo'ladi. Lekin sovitilgan sari moddaning harorati muhit haroratiga yaqinlashadi va sovish tezligi pasayadi, shuning uchun grafikdagi chiziq asta – sekin o'ng tomonga qayriladi. Sovish egri chiziqlari 20-a-rasmda ko'rsatilgan. Moddaning harorati muhit haroratiga yaqinlashgan sari burilish ortadi. Modda va muhit haroratlarining farqi katta bo'lgan vaqtda sovish chizig'i to'g'ri chiziq deb hisoblanadi. Agar sovush vaqtida sistemada biror hil issiqlik ajralib chiqadigan jarayon o'sha sovish chizig'idan plata hosil bo'ladi. Bu esa harorat o'zgarmasligini yoki pasayish tezligini kamayishini ko'rsatadi. Bu holatda jarayon tugaguncha harorat o'zgarmaydi, chunki issiqlik ajralib chiqadi. Jarayon tugagandan so'ng harorat yana pasayadi. Moddaning yoki aralashmaning sovish egri chizig'lari topilsa plata haroratiga qarab sistemada o'tadigan fazaviy o'zgarish (masalan suyuqlanish harorati)ni aniqlash mumkin.

Har xil tarkibga ega bo'lgan aralashmani shu usul bilan tekshirish natijasida bir necha sovish egri chiziqlari hosil bo'ladi. Toza moddalar

va har hil tarkibdagi aralashmalarning suyuqlanish haroratlari aniqlangandan keyin shu sistemaning suyuqlanish diagrammasini chizish mumkin. Buning uchun ordinata o'qiga aralashmalarning suyuqlanish haroratlari, absissa o'qiga aralashmadagi biror komponentning foiz hisobidagi miqdori qo'yilishi kerak. Aralashmaning suyuqlanish diagrammasi 20-rasmda keltirilgan:

Sovish egri chizig'ida plataning hosil bo'lishi sistemada kristallizatsiya boshlanganligini ko'rsatadi. Buning natijasida suyuqlikda ikki komponent miqdori to evtetik aralashma hosil bo'lguncha uzluksiz oshib boradi. Keyin aralashmadagi ikki komponent ham bir vaqtda kristallanadi. Agar evtetik tarkibga ega bo'lgan aralashma sovitilsa, u ham xuddi toza modda kabi bitta plata hosil qilib soviydi.



**Rasm-20.** Sovish egri chiziqlari orqali ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalarini tuzish. A va B - toza moddalar, E - evtektika, 1-4 turli tarkibli aralashmalar.

Rasm-20 da sovush egri chiziqlari yordamida fazaviy holat diagrammasini tuzish keltirilgan. Bu egri chiziqlarning mohiyatini ko'rib chiqamiz.

A va B egri chiziqlari. Atrof muhitning harorati o'zgarmas bo'lganda toza suyuqlangan A yoki B moddaning harorati suyuqlanish haroratigacha vaqt davomida chiziqli pasayadi. Kristallanish jarayonida energiya ajraladi va bu energiya sovush jarayonida atrof-muhitga ajralib chiqqan issiqlikni kompensatsiya etadi. Shuning uchun moddaning kristallanish jarayoni tugaguncha sistema harorati o'zgarmaydi va sovush egri chizig'ida gorizontaal soha hosil bo'ladi. Bu soha uzunligi modda miqdoriga va issiqlikning ajralib chiqish tezligiga bog'liq

bo‘ladi. Kristallanish tugagandan so‘ng qattiq moddaning sovushi kuzatiladi va egri chiziqda yana bitta deyarli vertikal soha hosil bo‘ladi.

1 va 2 egri chiziqlar. Agar tarkibida oz miqdorda B moddasi bo‘lgan A suyuqlanma sovutilsa, u holda bu aralashma tarkibidagi A moddaning kristallanish harorati toza A moddaning kristallanish haroratga nisbatan past bo‘ladi (krioskopiya). Sovush egri chizig‘ida sinish kuzatiladi, bu esa suyuqlanmadan A modda kristallanishi boshlanganligini bildiradi. Keyin sistemaning harorati pasayadi, ammo chiziqdagi sinishdan so‘ng chiziqda egilish kamayadi, boshqacha qilib aytganda sistemaning sovush tezligi pasayadi. Buning sababi A moddaning kristallanishida sistemadan muayyan miqdorda issiqlikning ajralib chiqishidir. Suyuqlanmadan B moddaning kristallanishi boshlangan vaqtda egri chiziqda gorizontal soha kuzatiladi, bu esa kristallanishning tugash haroratini bildiradi. Egri chiziqning quyi sohasi A va B tarkibli geterogen aralashmaning sovushini bildiradi.

3 va 4 egri chiziqlar. Sovush egri chiziqlari xuddi 1 va 2 chiziqdarga o‘xshaydi, faqat bu chiziqlarda tarkibida oz miqdorda A moddasi bo‘lgan B suyuqlanmaning sovutilishi keltirilgan. Sovush egri chizig‘ida sinish kuzatiladi, bu esa suyuqlanmadan B modda kristallanishi boshlanganligini bildiradi. Suyuqlanmadan A moddaning kristallanishi boshlangan vaqtda egri chiziqda gorizontal soha kuzatiladi, bu esa kristallanishning tugash haroratini bildiradi. Egri chiziqning quyi sohasi A va B tarkibli geterogen aralashmaning sovushini bildiradi.

E egri chizig‘i. Berilgan tarkibli suyuqlanma kristallanganda suyuqlanma tarkibidan bir vaqtning o‘zida A va B moddalar kristallanadi, shuning uchun sovush egri chizig‘ida gorizontal soha kuzatiladi. Bunday tarkib evtektik deyiladi. Evtektik deb qattiq faza kristallarining mikrogeterogen aralashmasiga aytiladi. Bunday tarkibdagi aralashmaning evtektik haroratida suyuqlanma va qattiq fazalarda komponentlarning tarkibi bir xil bo‘ladi. Evtektik tarkib aralashmada eng quyi suyuqlanish haroratiga ega bo‘ladi va o‘ziga xos mexanik tuzilishga va xossaga ega bo‘ladi.

Holat diagrammasida tarkibning suyuq fazadagi qattiq komponentning kristallanishi boshlanish haroratiga bog‘liqligini ko‘rsatuvchi chiziq likvidus deyiladi. Likvidus ikki qismdan iborat bo‘lib, suyuqlikning (A va B suyuqlanmasi) A va B tarkibli qattiq faza orasidagi chegarani bildiradi. Likvidus chizig‘i moddalar eruvchanligining haroratga bog‘liqligini ifodalaydi. Agar A va B moddalar qattiq holatda erimaydigan bo‘lsa va ideal suyuq eritma hosil

qilsa, u holda qattiq moddalarning to‘yingan eritmalarida eruvchanligining haroratga bog‘liqligi Shreder tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{suyuq}}}{RT^2}$$

bu yerda  $x$  -  $i$ - komponentning to‘yingan eritmadagi mol ulushi,  $\Delta H_{\text{suyuq}}$   $i$ - komponentning molyar suyuqlanish entalpiyasi. Agar suyuqlanish entalpiyasi haroratga bog‘liq bo‘lmasa va toza moddaning suyuqlanish harorati  $T_0$  bo‘lsa, u holda  $i$ - komponentning kristallanish egri chizig‘i (likvidus egri chizig‘i) quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\ln x = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_{\text{suyuq}}}{R} \left( \frac{T - T_0}{T \cdot T_0} \right)$$

$E$  evtetik nuqtada  $T_e$  haroratida A va B komponentlarning kristallizatsiya egri chiziqlari kesishadi. Holat diagrammasida tarkibning suyuq fazadagi qattiq komponentning kristallanishi tugashini bildiruvchi haroratga bog‘liqligini ko‘rsatuvchi chiziq solidus deyiladi.

### Laboratoriya ish -11. Termik analiz usulida naftalin – fenol sistemasining holat diagrammasini tuzish

**Ishning maqsadi:** Naftalin–fenol sistemasi misolida termik analiz usulini o‘rganish, turli tarkibdagi aralashmalar uchun sovish egri chiziqlarini tuzish va naftalin va fenol aralashmasining suyuqlanish diagrammasini chizish.

**Ishga kerakli narsalar:** Tiqin orqali termometr, aralashtirgich o‘rnatilgan yettita probirka, probirkalar uchun shtativ, kimyoviy stakan, analitik tarozi, sekundomer,  $C_{10}H_8$  va  $C_6H_5OH$ .

**Ishning bajarilishi:** 7 ta probirkaga I.19-jadvalga keltirilgan tarkibga ega bo‘lgan aralashmalar solinsin:

Jadval-I.19

Probirkalar tartibi		Probirkadagi modda miqdori, g						
		1	2	3	4	5	6	7
modda	Naftalin	8	6	5	4	3	2	0
	Fenol	0	2	3	4	5	6	8

Probirkalar tiqinlar bilan yopiladi va shtativga o‘rnatiladi. Tiqinlarga  $100^{\circ}C$  li termometr va aralashtirgich o‘rnatilgan bo‘lishi

kerak. Stakandagi 500 ml suvni 100°C gacha qizdirib, uning ichiga ketma-ket probirkalar botiriladi. Har bir probirka ichidagi modda suyuqlangandan keyin uni suvdan chiqarib, sochiq bilan artiladi va kattaroq probirka ichiga joylashtiriladi (sovish jarayoni juda tez o'tmasligi uchun). To'xtovsiz aralashtirgan holda har 30 sekund vaqt oralig'ida aralashma harorati yozib boriladi. Barcha probirkalardagi aralashmalar huddi shu usul bilan kuzatilishi kerak. Olingan natijalar I.20-jadvalga yoziladi. Olingan natijalardan absissa o'qiga vaqt va ordinata o'qiga haroratni qo'yib, aralashma sovish egri chizig'i chiziladi.

*Jadval-I.20*

O'leovlar tartibi (interval 0,5 min)	Aralashma harorati, °C da						
	1	2	3	4	5	6	7
birinchi							
ikkinchi							
uchinchi							
to'rtinchi							
va h.z.							

Plata hosil bo'lish egri chizig'iga qarab aralashmalarning kristallanish va evtetikaning qotish haroratlari topiladi. Plata uzunligiga qarab evtetikani qotish vaqti topiladi. Natijalar I.21-jadvalga yoziladi.

*Jadval-I.21*

### **Tajriba natijalari**

Aralashma tartibi	Aralashma tarkibi, %		Kristallizatsiya boshlangan harorat	Evtetik qotish	
	Fenol	Naftalin		Harorat, °C	Harorat o'zgarishlik vaqti, min
1	100,0	0			
2	75,0	25,5			
3	62,5	37,5			
4	50,0	50,0			
5	37,5	62,5			
6	25,0	75,0			
7	0	100,0			

I.21-jadvaldagi ma'lumotlarga asoslanib naftalin – fenol sistemasining suyuqlanish diagrammasi chiziladi. Bunda absissa o'qiga aralashma tarkibi, ordinata o'qiga kristallanish haroratini qo'yish kerak.

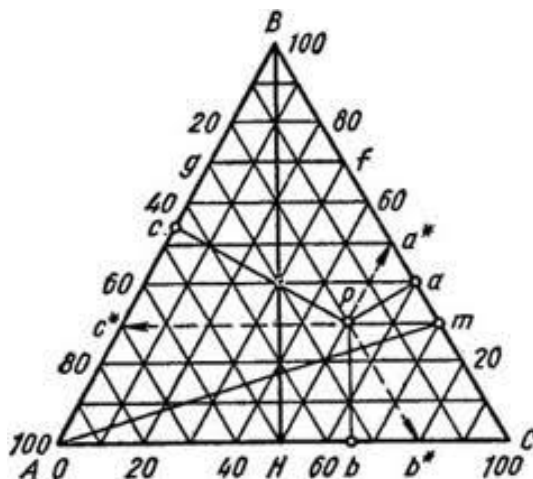
### **Nazorat savollari**

1. Faza va komponent tushunchalariga ta'rif bering.
2. Ikki fazali ikki komponentli sistemada muvozanat holatini ko'rsating.
3. Gibbsning fazalar qoidasiga ta'rif bering.
4. Sistemaning erkinlik darajasi deb nimaga aytiladi?
5. Likvidus chizig'i deb nimaga aytiladi?
6. Solidus chizig'i deb nimaga aytiladi?

7. Evtetik nuqtaning mohiyatini tushuntiring.
8. Qattiq moddalar uchun Shreder tenglamasini mohiyatini tushuntiring.

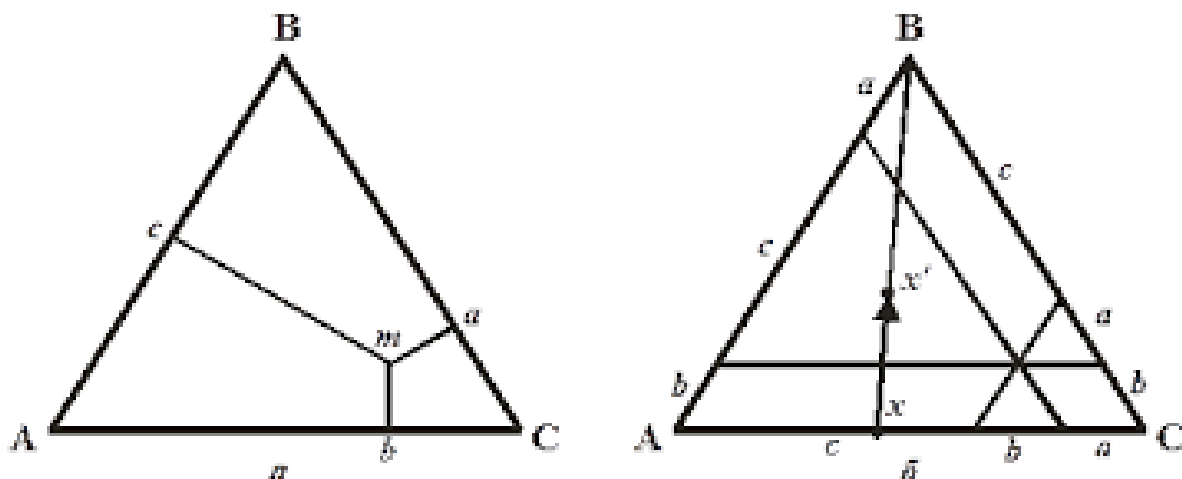
### §8. Uch komponentli sistemalarning holat diagrammasini tuzish Nazariy qism

Uch komponentli sistemalarda komponentlarning tarkibi molyar qism yoki og'irlik foizi hisobida Gibbs – Rozenbum uchburchagi yordamida (21-rasm) ko'rsatiladi.



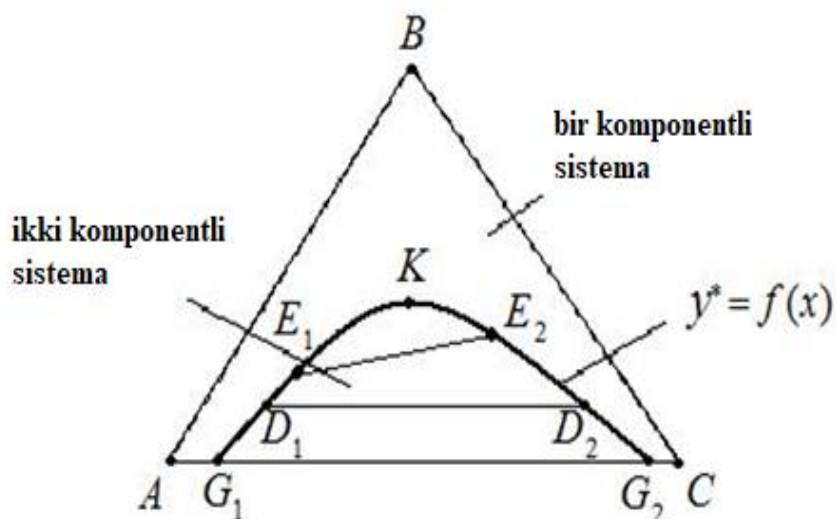
**Rasm-21.** Gibbs – Rozenbum uchburchagi. A, B, C-nuqtalar bitta toza komponentni, uchburchak tomonlari A+B, B+C, C+A ikki komponentni, uchburchak yuzasi esa uchta komponentni ifodalaydi.

Uch komponentli (A, B, C-tarkibli) sistemalarning holat diagrammasi teng tomonli uchburchakdan iborat bo'lib, uchburchak uchlarida komponentlar 100% dan to'g'ri keladi. Uchburchak tomonlari ikki komponentli sistemalarning A+B, B+C, C+A tarkibini ko'rsatadi. Sistemadagi komponentlar tarkibini hisoblash ikki usulga asoslangan: 1) perpendikulyar usuli-uchburchak yuzasidagi har bir nuqtadan tomonlariga o'tkazilgan perpendikulyar uzunliklari yig'indisi uchburchak balandligiga teng. Agar uchburchak balandligi 100% ga teng deb faraz qilinsa, komponentlar miqdorini shu perpendikulyar uzunliklari bilan hisoblash mumkin (rasm-22a). 2) parallel o'tkazish usuli-komponentlarning miqdorlari hisoblab aniqlangandan so'ng holat diagrammasiga uchburchak uchiga turgan komponentga qarshi turgan tomonga parallel o'tkaziladi. Parallel o'tkazilgan chiziqlarning kesishgan nuqtasi komponentlarning aralashmadagi miqdoriga to'g'ri keladi (rasm-22b).



**Rasm-22.** Uch komponentli sistema tarkibini hisoblash usullari. *a*- perpendikulyar usuli, *b*-parallel o'tkazish usuli.

Uch komponentli sistemalar o'zaro chekli va cheksiz eruvchan bo'lishi mumkin. Lekin muayyan haroratda cheksiz eruvchanlik chekli eruvchanlikka o'tishi mumkin. Bu harorat "eruvchanlikning kritik harorati" deyiladi. Uch komponentli sistemani tashkil qiluvchi moddalar o'zaro chekli eriganda ular ikki yoki uch fazaga ajralib turadi. U holda Gibbsning uchburchakli diagrammasida amalda bir fazali aralashmadan hosil bo'lmaydigan tarkiblar sohasi paydo bo'ladi. Bu sohalar ichidagi har bir nuqta shu sistemani faqatgina figurativ nuqtasi bo'lib, uning umumiy tarkibini belgilaydi. Sistemaning bu umumiy figurativ nuqtasiga muvozanatda bo'lgan ikki yoki uch bir jinsli ikki komponentli fazalar to'g'ri keladi. Shu muvozanatda bo'lgan fazalarning tarkibini ifodalovchi nuqtalar qatori qavatlanish sohasini ko'rsatadi (rasm-23). Qavatlanish konturi chizilgan diagramma "uch suyuqlik o'zaro eruvchanlik izotermasi" deyiladi.



**Rasm-23.** Uch komponentli sistemalarda komponentlarning qavatlanish sohalari.

## Laboratoriya ish-12. Suv, etanol va benzoldan iborat sistemaning holat diagrammasini tuzish

Bajariladigan amaliy ishda uch komponentli sistemalardan ikki suyuq fazaga ajraladigan sistema ko‘rib chiqiladi. Bu sistema ikki o‘zaro erimaydigan va uchinchi avvalgi ikki moddada ham cheksiz eriydigan suyuqliklardan iborat. Moddalarni xossalari bilib, hosil bo‘ladigan diagrammani shaklini ham oldindan tasavvur qilish mumkin. Oz bo‘lsa ham olinadigan natijalarni oldindan ayta bilish ishning vazifasini, vaqt va reaktivni tejab bajarishga imkon yaratadi.

Ishni bajarishdan oldin taqriban bo‘lsa ham Gibbs uchburchagiga qavatlanish sohasini chizish kerak. Ma‘lumki suv va benzol bir – biri bilan yomon aralashadi. Etil spirt esa ham benzol, ham suv bilan yaxshi aralashadi. Shuning uchun suvni (A), etil spirtini (B) va benzolni (C) deb belgilab olinadi. Demak, buning natijasida qavatlanish sohasiga (23–rasm) uchburchakning AC tomoni kirishi kerak.

Etil spirti bir vaqtning o‘zida ham benzol, ham suv bilan aralashishi uchun uchburchakning (B) uchiga yaqin nuqtalar bir jinsli uch komponentli aralashmaga to‘g‘ri keladi. Agar (AB) va (BC) tomonlarda cheksiz aralashadigan moddalar borligi hisobga olinsa, qavatlanish sohasini ko‘rsatuvchi chiziq uchinchi rasmda ko‘rsatilgan chiziqlar orasida bo‘lishi oydin bo‘lib qoldi. Shu fikrlarga asoslanib avval quyidagi tarkiblarga ega bo‘lgan ikki komponentli aralashmalar tayyorlanadi (I.22-jadval).

*Jadval-I.22*

### ***Ikki komponentli aralashmalar tarkibi***

A moddaning miqdori, %	90	80	70	60	50
B moddaning miqdori, %	10	20	30	40	50

Biz aralashma tarkibi hajmiy foiz bilan ifodalangan hususiy holni ko‘rib chiqamiz. Ikkinchi foiz miqdori juda ham oz bo‘lganligi uchun sistemaning tarkibi faqat ko‘p miqdorda bo‘lgan faza tarkibiga teng deb hisoblaymiz.

Hosil bo‘lgan aralashmani masalan 90%(A), 10%(B) ni C modda bilan titrlash vaqtida sistemaning tarkibi uchburchakning C uchidan AB tomondagi bir nuqttagacha o‘tkazilgan to‘g‘ri chiziq bo‘ylab o‘zgaradi. Uchinchi komponent (C) dan ma‘lum miqdorda qo‘shilgandan keyin ikkinchi faza hosil bo‘lishi sababli aralashma loyqalanadi. Loyqalanish vaqtida to‘g‘ri kelgan tarkib 23 – rasmda (D, E, K) nuqtalar bilan

ko'rsatilgan. Qo'shilgan moddaning foiz miqdori aralashma umumiy miqdorining qanchasini tashkil qilishi quyidagicha topiladi:

$$\frac{C_{\text{komponentning miqdori.ml}}}{A_{\text{miqdori}} + B_{\text{miqdori}} + C_{\text{miqdori}}} \cdot 100 = \%C$$

Demak, topilgan nuqta C nuqtadan AB ga o'tgan to'g'ri chiziq bilan C modda foiz miqdoriga to'g'ri keladigan va AB ga parallel o'tgan chiziq kesishadigan joyda bo'ladi.

Xuddi shunday usul bilan E, K miqdorlar topiladi. Topilgan nuqtalardan o'tkazilgan chiziq qavatlanish sohasining bir qismini ko'rsatadi. Egri chiziq shakliga qarab B komponent ko'proq bo'lgan aralashmani titrlash kerak yoki yo'qligini bilish mumkin (agar xulosa noaniq bo'lsa o'qituvchiga murojaat qilish kerak). So'ngra ikkinchi qator aralashma tayyorlanadi (I.23-jadval).

*Jadval-I.23*

***Ikki komponentli aralashmalar tarkibi***

B moddaning miqdori, %	10	20	30	40	50
C moddaning miqdori,%	90	80	70	60	50

Hosil bo'lgan BC tarkibli aralashmalar A modda bilan titrlanadi. Bunda qavatlanish sohasining ikkichi tomoni hosil bo'lishi kerak. Sohani ikki tomoni chizilgandan keyin chiziq yo'nalishiga qarab yana ba'zi tarkiblar uchun nuqta topilishi mumkin. Amalda tajriba uchun olinayotgan suyuqliklarni byuretka yordamida ml hisobida o'lchab, keyinchalik foiz yoki molyar qismiga aylantirish kerak. Titrlash oddiy byuretkada olib boriladi. Titrlanadigan ikki komponentli aralashma hajmi odatda 6-10 ml bo'ladi. Titrlash aniqligi bir tomchiga ega bo'lish kerak. Har bir tomchi modda qo'shilgandan keyin natijani yozib oling, tekshirish uchun yana bir necha tomchi tomizib ko'rish kerak. Xuddi o'sha egri chizikli A va C aralashmasini to'ajralish chegarasi yo'qolguncha B modda bilan titrlab ham hosil qilish mumkin. Lekin avvalgi natijani tekshirish uchun o'rtada joylashgan uchta nuqta topilsa kifoya. Olingan natijalar quyidagi I.24-jadvalga kiritiladi:

*Jadval-I.24*

Dastlabki aralashma A+B				Sarflangan C modda miqdori	
A miqdori		B miqdori		ml	Hajmiy qism
ml	%	ml	%		

Hisoblashlar yuqorida ko'rsatilganidek olib boriladi. Masalan: 7 ml A va 3 ml B tarkibiga ega bo'lgan aralashmani titrlashga 2 ml C komponent sarflanadi. Demak, topilgan nuqta AB tomon va C to'g'ri chiziq orasida bo'lishi kerak. Nuqtani topish uchun faqat C moddani hajmiy qismini topish kerak bo'ladi.

$$X_C = \frac{2}{7+3+2} = 0,17$$

Demak, shu tarkibga to'g'ri keladigan nuqta uchburchakning C uchidan AB tomonga o'tkazilgan chiziq va AB ga parallel bo'lgan chiziqlarning kesishgan joyida bo'ladi. Birinchi qator aralashmalarga to'g'ri keladigan  $a_1, a_2, \dots, a_5$  va ikkinchisiga to'g'ri keladigan  $b_1, b_2, \dots, b_5$  nuqtalar bitta silliq egri chiziq ustida bo'lishi kerak. Tekshirish uchun topilgan  $c, \dots, c_5$  nuqtalar ham shu usul bilan hisoblanadi. Ochiq idishda tajriba bajarish uchun qulay bo'lgan sistemalar quyidagilar:

- Suv- ksilol – atseton
- Suv- xloroform – etil spirt
- Suv- xloroform – geksan
- Suv- benzol – etil spirti
- Suv- benzol – metil spirti
- Suv- xloroform – propil spirti
- Suv- uglerod-IV xlorid – propil spirti
- Suv- benzol- atseton
- Suv- uglerod-IV xlorid – izopropil spirti
- Suv- benzol – izopropil spirti
- Suv- siklogeksan – propil spirti

## **I-BOBGA DOIR MASALALAR**

### **Termodinamika qonunlariga doir namunaviy masalalar**

**Masala-1.**  $0^{\circ}C$  harorat va 101,3 kPa bosim ostida 100g uglerod(IV)oksid turibdi.  $CO_2$  ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi va o'zgarmas bosimda  $CO_2$  ning molyar issiqlik sig'imi 37,1 J/molK ga teng. a)  $0,2 \text{ m}^3$  hajmgacha izotermik kengayishida; b) xuddi shunday hajmgacha izobarik kengayishida; c) 202,6 kPa bosimgacha izoxorik qizdirishda; d) 202,6 kPa bosimgacha adiabatik siqilishda  $Q, A, \Delta U, \Delta H$  larni hisoblang.

**Yechimi:** a) harorat o'zgarmas bo'lganda  $T = \text{const}$ , ichki energiya va entalpiya o'zgarishi nolga teng bo'ladi.  $\Delta U = 0$  va  $\Delta H = 0$ , shuning

uchun sistemaga berilgan issiliqning barchasi sistema tomonidan bajariladigan ishga sarflanadi.

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

100g CO<sub>2</sub> dagi CO<sub>2</sub> ning mol soni topiladi.

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

Gazni ideal deb, holat tenglamasi asosida dastlabki hajm topiladi

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

So'ngra issiqlik miqdori hisoblanadi:

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

b) bosim o'zgaras bo'lganda  $p = \text{const}$ , issiqlik miqdori

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

formula orqali topiladi.

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

Izobarik jarayonda kengayish ishi

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

ga teng. Termodinamikaning I-qonuniga asosan,

$$\Delta U = Q - A$$

ichki energiya o'zgarishi topiladi:

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

c) hajm o'zgaras bo'lganda  $V = \text{const}$   $A = 0$  bo'ladi va

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

formula orqali aniqlanadi.

$$C_v = C_p - R$$

ga asosan

$$C_v = 37,1 - 8,31 = 28,8 \text{ J/molK}$$

Bundan foydalanib,

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

d) adiabatik jarayonda  $Q = \text{const}$  bo'lganligi uchun  $A = -\Delta U$  bo'ladi.

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

bu yerda  $\gamma$  – o‘zgarish koeffitsiyent bo‘lib,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

formula orqali topiladi.

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

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

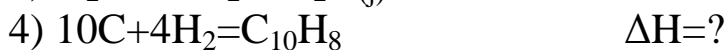
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

tenglamadan foydalanib, olingan ifodani adiabat tenglamasiga qo‘yib,  $\Delta H$  ning qiymati topiladi:

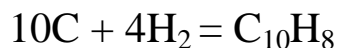
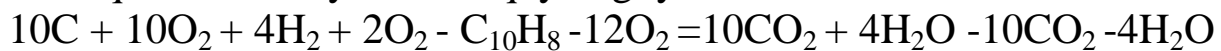
$$\Delta H = \Delta U + P_1V_1 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = 2,97 + 1,0113 \cdot 10^5 \cdot 0,0509 \left[ \left( \frac{203}{101} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} - 1 \right] \cdot 10^{-3} = -3830 \text{ J}$$

**Masala-2.** 1g naftalin  $18^\circ\text{C}$  da kalorimetrik bomba ichida yondirilganda 9612 kal issiqlik ajralib chiqadi. Agar  $\text{CO}_2$  va  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  larning standart hosil bo‘lish issiqliklari mos ravishda: -94,052 kkal/mol va -68,317 kkal/mol bo‘lsa, naftalinning standart hosil bo‘lish issiqligini toping.

**Yechimi:** Moddalarning yonish reaksiyalarini yozamiz.



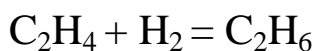
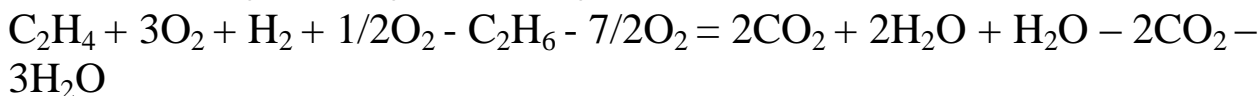
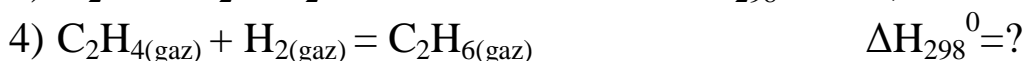
Gess qonunidan foydalanib, quyidagi yoziladi:



Bundan

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

**Masala-3.** Etan, etilen va vodorodning standart yonish issiqliklari ( $\Delta H_{298}^0$ ) mos ravishda -372,8; -37,3; -68,3 kkal/mol ga teng. Yonish natijasida  $\text{CO}_{2(\text{gaz})}$  va  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{suv})}$  hosil bo‘ladi. Etilenning gidrogenlanish reaksiyasi  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{gaz})} + \text{H}_{2(\text{gaz})} = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{gaz})}$  ning standart hosil bo‘lish issiqligini toping.

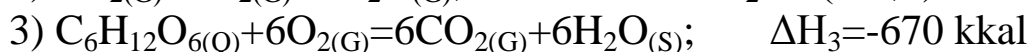
**Yechimi:**

$$\Delta H_4 = -337,3 - 68,3 + 372,8 = -32,8 \text{ kkal/mol}$$

**Masala-4.** Moddalarning yonish issiqliklaridan foydalanib, glyukozaning hosil bo'lish issiqligini  $\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0$  toping.



**Yechimi:** Bu reaksiyaning issiqlik effektini to'g'ridan-to'g'ri hisoblash mumkin emas, shuning uchun Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosadan foydalanib aniqlanadi.



$$\Delta_f H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 6\text{C}_{(\text{gr})} + 6\text{O}_{2(\text{g})} + 6\text{H}_{2(\text{g})} + 3\text{O}_{2(\text{g})} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{q})} = \\ = 6\text{CO}_{2(\text{g})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} - 6\text{CO}_{2(\text{g})} - 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})},$$

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

**Masala-5.** Gazni ideal deb hisoblab, ikki mol metanni 101,300 kPa dan 1,013 kPa bosimgacha izotermik kengayishida entropiya o'zgarishini hisoblang.

**Yechimi:**

$$\Delta S = -2,303 Rn \lg \frac{P_2}{P_1}$$

formuladan foydalanib, entropiya o'zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta S = -2 \cdot 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1013}{101300} = 76,4 \text{ J/K}$$

**Masala-6.** Agar bug'ning hosil bo'lish issiqligi  $\Delta H_{\text{bug',h.b}} = 2,225 \text{ kJ/g}$ , o'zgarmas bosimdagi bug'ning molyar issiqlik sig'imi  $C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ ,  $C_{p(\text{suv})} = 75,30 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  ga teng va suvning issiqlik sig'imi o'zgarmas deb olinsa, u holda  $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  bosimdagi 2 g suvni 0°C dan 150°C haroratgacha bug'ga aylanishidagi entropiya o'zgarishini hisoblang.

**Yechimi:** Entropiya o'zgarishini hisoblash uch bosqichdan iborat:

1) suvni 0°C dan 100°C gacha isitish;

2) 100°C da suvning suyuqlikdan bug'ga aylanishi;

3) suv bug'ini 100°C dan 150°C gacha isitish.

$$1) \Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = \frac{2}{18} \int_{273}^{373} \frac{75,30 \cdot dT}{T} = \frac{2}{18} \cdot 75,30 \ln T = \frac{2}{18} \cdot 75,30 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{373}{273} = 2,61 \text{ J/K}$$

$$2) \Delta S = \frac{n\Delta H}{T} = \frac{2 \cdot 2,255 \cdot 10^3}{18 \cdot 373} = 0,66 \text{ J/K}$$

3)

$$\Delta S = 2,303 n C_p \lg \frac{T_2}{T_1} - 2,303 \cdot R n \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{2}{18} \cdot 30,1 \cdot 2,303 \lg \frac{423}{373} + \frac{2}{18} \cdot 11,3 \cdot 10^{-3} (423 - 373) =$$

0,49 J/K

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2,61 + 0,66 + 0,49 = 3,76 \text{ J/K}$$

**Masala-7.** 2 mol N<sub>2</sub> 30 l hajm va 2 atmosfera bosimdan 100 l hajm va 1 atmosfera bosimgacha kengayishida entropiya o'zgarishini hisoblang. C<sub>p</sub> = 7,4 kal/molK ga teng.

**Yechimi:**

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

formuladan foydalanib, entropiya o'zgarishi hisoblanadi.

$$C_v = C_p - R = 7,4 - 1,987 = 5,413 \text{ kal/molK}$$

$$\Delta S = 2 \cdot 7,4 \cdot 2,303 \lg \frac{100}{30} + 2 \cdot 5,413 \cdot 2,303 \lg \frac{1}{2} = 34,04 (\lg 100 - \lg 30) + 24,9 \cdot 0,3110 =$$

$$= 34,04 \cdot 0,5229 - 7,48 = 10,31 \text{ e.b.}$$

### Mustaqil yechish uchun masalalar

1. O'zgarmas hajmda 5 g azotni 15<sup>0</sup>C dan 25<sup>0</sup>C gacha qizdirish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdorini toping.

2. O'zgarmas p = 101,3 kPa bosimda gaz 0,01 m<sup>3</sup> dan 0,016 m<sup>3</sup> gacha kengayishida 126 joul issiqlik yutadi. Ichki energiya o'zgarishini hisoblang.

3. O'zgarmas hajmda 25 g kislorod 350<sup>0</sup>C haroratda turibdi. 101,3 kPa dan 506,5 kPa gacha isitish uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorini hisoblang.

4. O'zgarmas bosimda gaz sistemasini 0,005 m<sup>3</sup> gacha kengayishidagi bajariladigan ishni hisoblang (p = 101,3 kPa).

5. O'zgarmas bosimda 1 kg CO<sub>2</sub> haroratini 200<sup>0</sup>C ga ko'tarish uchun bajarilgan ishni hisoblang.

6.  $5 \text{ m}^3$  azot o'zgarimas bosimda  $P = 9,59 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  isitildi. Bunda gaz  $8 \text{ m}^3$  gacha kengaygan bo'lsa, bajarilgan ishni hisoblang.

7. O'zgarimas bosimda  $10 \text{ g}$  simob bug'larini  $10^0 \text{ C}$  ga isitish uchun qancha miqdor issiqlik kerak bo'ladi?

8.  $26,8^0 \text{ C}$  harorat va  $932 \text{ kPa}$  bosimda azotni  $0,5 \text{ m}^3$  dan  $4 \text{ m}^3$  gacha kengayishida bajarilgan ish va sarflangan issiqlik miqdorini toping.

9. Etilenning hosil bo'lish issiqligi  $52,3 \text{ kJ/mol}$  ga teng. Agar  $\text{CO}_{2(g)}$  va  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  larning hosil bo'lish issiqliklari mos ravishda:  $-393,5$  va  $-285,8 \text{ kJ/mol}$  bo'lsa, 1)  $p = \text{const}$ ; 2)  $V = \text{const}$  holatlar uchun etilenning yonish issiqligini aniqlang.

10. Natriy gidroksid va  $\text{NH}_4\text{OH}$  ning xlorid kislota bilan neytrallanish issiqliklari mos ravishda  $-55,9$  va  $-51,34 \text{ kJ/mol}$  ga teng. Agar  $\text{NH}_4\text{OH}$  eritmada deyarli dissotsilanmasa, uning dissotsilanish issiqligi nimaga teng.

11.  $\text{BaCl}_2$  tuzining erish issiqligi  $-8,66 \text{ kJ/mol}$  ga teng. Bu tuzning  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  holiga o'tishida gidratlanish issiqligi  $-26,19 \text{ kJ/mol}$  bo'lsa,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ning erish issiqligini toping.

12. Agar suvning va suv bug'ining hosil bo'lish issiqliklari mos ravishda  $-285,8$  va  $-241,8 \text{ kJ/mol}$  bo'lsa,  $25^0 \text{ C}$  da suvning bug'lanish issiqligini toping.

13. Agar rombik oltingugurtning yonish issiqligi  $-297,5 \text{ kJ/mol}$ , monoklinik oltingugurtning yonish issiqligi esa  $-300,1 \text{ kJ/mol}$  bo'lsa, rombik oltingugurtning monoklinik oltingugurtga o'tish issiqligini toping.

14. Standart hosil bo'lish issiqliklaridan foydalanib, standart holatdagi quyidagi reaksiyalarning issiqlik effektlarini hisoblang.

Masala tartibi	Reaksiyaning termokimyoviy tenglamasi
1	$4\text{NH}_{3(g)} + 5\text{O}_{2(g)} = 4\text{NO}_{(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
2	$2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(g)} = 2\text{MgO}_{(q)} + 4\text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$
3	$4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$
4	$\text{CaCO}_{3(q)} = \text{CaO}_{(q)} + \text{CO}_{2(g)}$
5	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(q)} + \text{H}_2(g) = 3\text{FeO}_{(q)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
6	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(q)} + \text{CO}_{2(g)} = \text{CaCO}_{3(q)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
7	$2\text{CO}_{(g)} + \text{SO}_{2(g)} = \text{S}_{(q)} + 2\text{CO}_{2(g)}$
8	$2\text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{3(g)} = \text{O}_{2(g)} + \text{N}_2\text{O}_{5(g)}$
9	$\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
10	$\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$
11	$\text{CO}_{2(g)} + 4\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_{4(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
12	$\text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

15.  $25^{\circ}\text{C}$  da moddalar va ionlarning standart hosil bo'lish issiqliklaridan foydalanib, eritmalarda sodir bo'ladigan quyidagi reaksiyalarning issiqlik effektlarini hisoblang.

Masala tartibi	Reaksiya tenglamasi
1	$3\text{Cu}_{(q)} + 8\text{HNO}_{3(aq)} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{aq} + 2\text{NO}_{(g)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(q)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{aq}$
3	$\text{NO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} + 2\text{NaOH} \cdot \text{aq} = 2\text{NaNO}_2 \cdot \text{aq} + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$
4	$\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{NO}_{2(g)} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{aq} + \text{NO}_{(g)}$
5	$3\text{P}_{(q)} + 5\text{HNO}_3 \cdot \text{aq} + 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{aq} + 5\text{NO}_{(g)}$
6	$2\text{NO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(s)} = \text{HNO}_3 \cdot \text{aq} + \text{HNO}_2 \cdot \text{aq}$
7	$\text{HNO}_3 \cdot \text{aq} + 3\text{HCl} \cdot \text{aq} = 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{NOCl}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)}$
8	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{aq} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(q)} = \text{CaCO}_{3(q)} + 2\text{NaOH} \cdot \text{aq}$
9	$2\text{NaOH} \cdot \text{aq} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{aq} = 2\text{NaNO}_3 \cdot \text{aq} + \text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(q)}$
10	$\text{CaSO}_{4(q)} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{aq} = \text{CaCO}_{3(q)} + \text{NaSO}_4 \cdot \text{aq}$
11	$\text{Cu}_{(q)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{aq} = \text{CuSO}_4 \cdot \text{aq} + \text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$

16. Agar  $-39^{\circ}\text{C}$  da suyuqlanish issiqligi  $2.77 \text{ kal/g}$ ,  $C_{p(q)} = 0,039 \text{ kal/mol.grad}$ ,  $C_{p(s)} = 0,3537 - 0,69 \cdot 10^{-6} T \text{ kal/molK}$  bo'lsa,  $1 \text{ mol}$  kumushni  $-77,2^{\circ}\text{C}$  dan  $25^{\circ}\text{C}$  gacha qizdirganda entropiya o'zgarishi hisoblang.

17. Agar muzning suyuqlanish issiqligi  $80 \text{ kal/g}$ , suvning bug'lanish issiqligi  $5440 \text{ kal/g}$  ( $100^{\circ}\text{C}$  da) va  $C_{p(\text{bug'})} = 0,447 \text{ kal/g.grad}$  bo'lsa,  $0^{\circ}\text{C}$  va  $1 \text{ atm.}$  bosimda entropiya o'zgarishini hisoblang.

18.  $C_{p(\text{CO}_2)} = 51,77 \text{ kal/mol.grad}$  va  $C_{p(\text{H}_2)} = 45,77 \text{ kal/mol.grad}$  bo'lsa,  $25^{\circ}\text{C}$  va  $1 \text{ atm.}$  bosimda  $1 \text{ l CO}_2$  va  $3 \text{ l H}_2$  aralashganda entropiya o'zgarishini hisoblang.

19. Agar dastlabki va hosil bo'lgan gazlar aralashmasi  $25^{\circ}\text{C}$  va  $0,912 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  bosimda turgan bo'lsa,  $0,001 \text{ m}^3$  vodorod va  $0,0005 \text{ m}^3$  metan gazlari aralashtirilganda entropiya o'zgarishini hisoblang.

20.  $25^{\circ}\text{C}$  da kriptonning  $0,05 \text{ m}^3$  hajm va  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  bosimdan  $0,2 \text{ m}^3$  hajm va  $0,2133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  bosimgacha izotermik kengayishda entropiya o'zgarishini hisoblang.

21.  $80^{\circ}\text{C}$  dagi  $5 \text{ kg}$  suv bilan  $20^{\circ}\text{C}$  dagi  $10 \text{ kg}$  suv aralashtirilganda entropiya o'zgarishini hisoblang. Suvning solishtirma issiqlik sig'imini o'zgarimas bo'lib  $C_p = 4,187 \text{ J/gK}$ .

22.  $1 \text{ mol}$  azotni  $300\text{K}$  dan  $1000\text{K}$  haroratgacha izobarik qizdirishda entropiya o'zgarishini hisoblang. Azotning o'zgarimas bosimdagi issiqlik sig'imi quyidagiga teng

$$C_p = 6,4492 + 1,4145 \cdot 10^{-3} T - 0,807 \cdot 10^{-7} T^2$$

23. Agar har bir gazning boshlang'ich bosimlari 1 atm. dan bo'lsa, 25°C harorat va umumiy bosim 1 atm. bo'lgan holatda 1 mol azotning 3 mol kislorod bilan aralashuvida entropiya o'zgarishini hisoblang.

24. Agar 2 mol H<sub>2</sub> ning bosimi 2 atm va hajmi 30 l bo'lib kengayish natijasida bosimi 1 atm va hajmi 100 l ga teng bo'lsa, entropiyaning o'zgarishini hisoblang. Vodorodning issiqlik sig'imi 7 kal/mol·grad ga teng.

25. Agar muzning suyuqlanish issiqligi 80 kal/g, suvning bug'lanish issiqligi 540 kal/g (100°C da) va C<sub>p</sub>(bug')=0,447 kal/mol·grad bo'lsa, 0°C va 1 atm bosimda olingan 2 mol muzni 200°C va 3 atm bosimdagi entropiya o'zgarishini toping.

26. Quyidagi jadvaldan foydalanib NO uchun standart sharoitda S<sup>0</sup><sub>298</sub> entropiya o'zgarishini hisoblang.

T <sup>0</sup> ,K	15	20	40	60	80	100	109,49	110	115	120	121,36
C <sub>p</sub>	1,0	1,7	4,2	5,8	7,2	8,5	549,5	15,2	16,3	17,8	3292,6

27. CH<sub>4</sub> uchun S<sup>0</sup><sub>298</sub> hisoblang (C<sub>p(gaz)</sub>=5,9+ 0,0096T)

T <sup>0</sup> ,K	10,33	12,33	14,45	16,91	18,82	19,93	20,21	20,44	22,8
C <sub>p</sub>	0,954	1,414	2,212	3,212	5,123	8,615	13,31	18,1	4,618
T <sup>0</sup> ,K	37,6	52,5	65,1	79,4	82,2	90,6	102,0	105,3	111,5
C <sub>p</sub>	6,645	8,018	8,814	9,66	10,19	224,0	12,97	13,01	1972

28. CO uchun S<sup>0</sup><sub>298</sub> toping.

T <sup>0</sup> ,K	15	20	30	40	50	60	61,55	63	66
C <sub>p</sub>	2,0	3,5	5,8	8,0	10,5	14,4	151,3	12,0	12,4
T <sup>0</sup> ,K	68,09	70	75	80	81,61	100	200	300	
C <sub>p</sub>	199,7	14,4	14,4	14,4	1443,6	6,95	6,96	6,96	

29. CO<sub>2</sub> uchun S<sup>0</sup><sub>500</sub> hisoblang.

T <sup>0</sup> ,K	15	25	50	75	100	125	150	175	194,67	300	400	500
C <sub>p</sub>	0,70	2,2	6,2	8,3	9,4	10,6	11,5	12,2	6030	8,91	9,89	10,68

30. CH<sub>3</sub>OH uchun 25°C dagi entropiya o'zgarishini hisoblang.

T <sup>0</sup> ,K	18,8	27,25	48,07	77,61	118,79	153,98	157,4	164,14
C <sub>p</sub>	1,109	2,292	5,404	8,735	11,64	14,12	154,3	11,29
T <sup>0</sup> ,K	167,65	175,2	181,09	221,7	235,84	267,0	292,01	
C <sub>p</sub>	11,68	757	16,77	17,08	17,41	18,13	19,11	

### Eritmalarning kolligativ xossalarga doir namunaviy masalalar

**Masala-1.** 5%li 100 g shakar eritmasining to'yingan bug' bosimini hisoblang. ρ<sub>eritma</sub> = 1g/sm<sup>3</sup>, M<sub>C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub></sub> = 342 M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 18

**Yechimi:** Shakarning eritmadagi molyar qismi topiladi.

$$N_2 = \frac{g_2 / M_2}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} = \frac{5/342}{\frac{5}{342} + \frac{95}{18}} = 0.0028$$

Raul qonuni asosida eritmaning to‘yingan bug‘ bosimi hisoblanadi.

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$$

$P_A^0 = 760$  mm.Hg ustuni

$$\frac{760 - P}{760} = 0.0028$$

$P = 757,872$  mm.Hg ustuni.

**Masala-2.** 313K haroratda suvning bug‘ bosimi 7375,4 Pa ga teng. Shu haroratda 360 g suvda 9,206 g glitserin erigan eritmaning to‘yingan bug‘ bosimini toping.

**Yechimi:** Eritmadagi erigan moddaning mol qismi topiladi.

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

$$N_2 = \frac{g_2 / M_2}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} = \frac{9,206/92}{\frac{9,206}{92} + \frac{360}{18}} = \frac{0,1}{0,1 + 20} = \frac{0,1}{20,1} = 0.005$$

Raul qonunining matematik ifodasidan foydalanib, eritmaning bug‘ bosimi hisoblanadi.

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

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

$$P = P^0(1 - N_2) = 7375,4 \cdot (1 - 0,005) = 7338,52 Pa$$

**Masala-3.** Benzolning qaynash harorati 353,36 K ga teng. Uning qaynash haroratdagi molyar bug‘lanish issiqligi 30799 J/mol ga teng. Benzolning ebulioskopik konstantasini hisoblang.

**Yechimi:** Ebulioskopik konstanta quyidagi formula asosida hisoblanadi.

$$E = \frac{RT^2 M_1}{1000 \cdot H_{bug}}$$

$R$ -universal gaz doimiysi, 8,31 J/molK;  $T$ - erituvchining qaynash harorati;  $N_{bug}$ -erituvchining bug‘lanish issiqligi;  $M_1$ - erituvchining molyar massasi

$$E = \frac{8,314 \cdot (353,36)^2 \cdot 78}{1000 \cdot 30795} = 2,63$$

**Masala-4.** Uglerod sulfidning qaynash harorati  $46,20^{\circ}\text{C}$ , ebulioskopik konstantasi 2,3 ga teng. 50 g  $\text{CS}_2$  da 0,9373 g benzoy kislotasi erigan. Hosil bo'lgan eritma  $46,39^{\circ}\text{C}$  da qaynaydi. Benzoy kislotaning molekulyar massasini hisoblang.

**Yechimi:** Molekulyar massa quyidagi formula asosida hisoblanadi.

$$M_2 = \frac{E \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T \cdot g_1}$$

Bunda  $g_1$ -erituvchi massasi;  $g_2$ - erigan modda massasi.

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

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

**Masala-5.** Benzol  $5,42^{\circ}\text{C}$  da muzlaydi. 1000 g benzolda 12,8 g naftalin erigan eritma  $4,908^{\circ}\text{C}$  da muzlaydi. Benzolning qotish issiqligini hisoblang.

**Yechimi:**  $\Delta T = T_1 - T_2 = 5,42 - 4,908 = 0,512^{\circ}\text{C}$

$$M_2(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128$$

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

Quyidagi formuladan  $\Delta H_{\text{qot}}$  topiladi.

$$K = \frac{R(T_{\text{qot}}^{\circ})^2 \cdot H_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{qot}}}$$

$$\Delta H_{\text{qot}} = \frac{R(T_{\text{qot}}^{\circ})^2 \cdot M_1}{1000 \cdot K} = \frac{8,31 \cdot 78(278,42)^2}{1000 \cdot 5,12} = 9815,91 \text{ J/mol}$$

### Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Shakar suvdagi eritmasining muzlash harorati  $272,171\text{K}$ . Shu haroratda toza suv ustidagi to'yingan bug' bosim  $568,6 \text{ n/m}^2$  va muzning suyuqlanish issiqligi  $602,9 \cdot 10^4 \text{ J/kmol}$  ga teng. Eritma ustidagi bug' bosimini hisoblang.

2. Anilinning 3% etil efiridagi  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  eritmasi ustidagi bug' bosimini  $293\text{K}$  da aniqlang. Shu haroratda toza efir ustidagi to'yingan bug' bosim  $5,84 \cdot 10^4 \text{ n/m}^2$  ga teng.

3.  $\text{H}_2\text{O}$  to'yingan bug' bosimi  $40^{\circ}\text{C}$  da  $7375,9 \text{ Pa}$  ga teng. 400 g suvda 10 g naftalin erishidan hosil bo'lgan eritma ustidagi erituvchi bug' bosimini hisoblang.

4.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda suvning to‘yingan bug‘ bosimi  $32,3\text{ gPa}$  ga teng.  $180\text{ g}$  suvda  $6\text{ g}$  mochevina erigan eritma ustidagi suvning to‘yingan bug‘ bosimini hisoblang.

5. Agar  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda suvning to‘yingan bug‘ bosimi  $31,7\text{ gPa}$  ga teng bo‘lsa,  $5\%$  li shakar ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) eritmasining to‘yingan bug‘ bosimini toping.

6.  $27^{\circ}\text{C}$  haroratda shakar eritmasining ostmotik bosimi  $1066\text{ gPa}$  ga teng. Shu eritmaning  $0^{\circ}\text{C}$  haroratdagi osmotik bosimini toping.

7. Benzolning qaynash harorati  $353,36\text{K}$  va qaynash haroratidagi bug‘lanish issiqligi  $7355\text{ kal/mol}$  ga teng. Ebullioskopik konstantasini hisoblang.

8. Suvning ebullioskopik doimiysi  $0,512$  ga teng bo‘lsa,  $10\%$  li shakar ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) eritmasi qanday haroratda qaynaydi.

9. Benlolning qaynash harorati  $80,1^{\circ}\text{C}$ , molyar bug‘lanish issiqligi  $30,77\text{ kJ/mol}$  ga teng. Tarkibida  $0,01$  molyar qism uchmaydigan modda bo‘lgan eritmaning (benzoldagi) qaynash haroratini toping.

10. Agar etil efirining qaynash harorati  $34,0^{\circ}\text{C}$  bo‘lsa,  $88,26\text{ g}$  efirda  $1,2324\text{ g}$  naftalin eritilganda hosil bo‘lgan eritmaning qaynash harorati  $0,234^{\circ}\text{C}$  ga ko‘tarilsa, efirning molyar bug‘lanish issiqligini aniqlang.

11. Suyuq  $\text{CO}_2$   $10^{\circ}\text{C}$  haroratda qaynaydi. Uning bug‘lanish issiqligi berilgan haroratda  $25,52\text{ kJ/mol}$ . Tarkibida  $20\text{ mol SO}_2$  va  $1\text{ mol SO}_3$  to‘g‘ri keluvchi eritmaning qaynash haroratini aniqlang.

12. Molekulyar massasi  $182\text{ g}$  bo‘lgan  $0,5\text{ g}$  modda  $42\text{ g}$  benzolda eritilganda hosil bo‘lgan eritma  $80,27^{\circ}\text{C}$  haroratda qaynaydi. Toza benzolning qaynash harorati  $80,1^{\circ}\text{C}$  ga teng. Benzolning molyar bug‘lanish issiqligini toping.

13. Benzol  $5,42^{\circ}\text{C}$  da muzlaydi va  $80,1^{\circ}\text{C}$  da qaynaydi. Uning qaynash haroratidagi bug‘lanish issiqligi  $95,45\text{ kal/g}$ .  $1000\text{ g}$  benzolda  $12,8\text{ g}$  naftalin erigan eritma  $4,918^{\circ}\text{C}$  da muzlaydi. a) shu eritmaning qaynash harorati; b) eritma ustidagi  $80,1^{\circ}\text{C}$  da bug‘ bosimi; c) benzolning solishtirma suyuqlanish issiqligini toping.

14. Toza fenolning suyuqlanish harorati  $314,00\text{K}$  ga teng. Agar  $1,125 \cdot 10^{-2}\text{ kg}$  fenolda  $0,77 \cdot 10^{-3}\text{ kg}$  atsetanimid ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$ )N erigan bo‘lsa, eritma  $310,25\text{K}$  da muzlaydi. Atsetanimidning molekulyar og‘irligi yozilgan formulasiga to‘g‘ri keladi deb, fenolning krioskopik konstantasi va molyar suyuqlanish issiqligini  $\text{J/kg}$  da hisoblang.

15. Quyidagi ma’lumotlarga asoslanib ulevodorodning foiz hisobidagi tarkibi va molekulyar og‘irligini aniqlang.  $0,2\text{ g}$  moddadan  $0,687\text{ g CO}_2$  va  $0,1125\text{ g H}_2\text{O}$  hosil bo‘ladi. Agar  $10\text{ g}$  benzolda  $0,0925$

g shu moddadan eritilgan bo'lsa, hosil bo'lgan eritmaning muzlash harorati toza benzolning muzlash haroratidan  $0,354^{\circ}\text{C}$  ga past bo'ladi. Benzolning krioskopik konstantasini 5,16 ga teng deb oling.

16. 1000 g suvda necha gramm glitserin qo'shilganda hosil bo'lgan eritma  $-0,5^{\circ}\text{C}$  da muzlamaydi? Suvning krioskopik doimiysi 1,86 ga teng.

17. Agar suvning qotish issiqligi  $333,1 \text{ J/g}$  ga teng bo'lsa, tarkibida 0,0032 mol ulush mochevina erigan eritmaning muzlash haroratini aniqlang.

18. 1000 g suvda 0,171 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kislota bo'lgan eritma  $-0,0054^{\circ}\text{C}$  muzlaydi. Suvning krioskopik doimiysi 1,86 ga teng. Eritmaning izotonik koeffitsiyentini toping.

### Gibbs-Gelmgols funksiyalariga doir namunaviy masalalar

**Masala-1.** Agar eritma zichligi  $0,936 \text{ g/sm}^3$ , suvning zichligi  $1,000 \text{ g/sm}^3$  va etanol zichligi  $0,790 \text{ g/sm}^3$  bo'lsa, massa jihatdan 40% etanol (2-komponent) tutgan eritmaga 100 g etanol qo'shilganda eritma hajmi qanday o'zgaradi (eritmaga 1 mol suv qo'shilganda eritma hajmi  $-0,4 \text{ sm}^3/\text{mol}$  ga o'zgaradi).

#### Yechimi:

Quyidagi tenglamadan foydalanib eritmaga 100 g etanol qo'shilganda hajm o'zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta V = \frac{100}{M_2} \cdot \Delta \bar{V}_2 = \frac{100}{M_2} (\bar{V}_2 - V_2^0)$$

$$V_2^0 = \frac{M_2}{\rho_2} \text{ deb qabul qilinsa,}$$

$$\Delta V = \frac{100}{M_2} \cdot \Delta \bar{V}_2 - \frac{100}{\rho_2}$$

hosil bo'ladi, bunda  $M_2$  – spirtning molekulyar massasi,  $\rho_2$  – etanolning zichligi.  $\Delta \bar{V}_2$  – etanolning parsial molyar hajmi.

$$V_{\text{umum}} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

dan foydalanib, etanolning parsial molyar hajmi hisoblanadi.

$$V_{\text{umum}} = \frac{100}{\rho}; \quad n_1 = \frac{g_1}{M_1}; \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2};$$

$$\bar{V}_1 = V_1^0 + \Delta \bar{V}_2; \quad V_1^0 = \frac{M_1}{\rho}$$

tenglamalardan foydalanib,

$$\frac{100}{\rho} = \frac{g_1}{M_1} \left( \frac{M_1}{\rho_1} + \Delta \bar{V}_1 \right) + \frac{g_2}{M_2} \bar{V}_2$$

bundan

$$\bar{V}_2 = \frac{100 \cdot M_2}{\rho \cdot g_2} - \frac{M_2 g_1}{\rho_1 g_2} - \frac{M_2 g_1}{M_1 g_2} \cdot \Delta \bar{V}_1$$

$$\Delta V = \frac{10^4}{\rho g_2} - \frac{100 g_1}{\rho_1 g_2} - \frac{100 g_1}{M_1 g_2} \Delta V_1 - \frac{100}{\rho_2}$$

Oxirgi tenglamadan quyidagi hosil bo'ladi.

$$\Delta V = \frac{10^4}{0,936 \cdot 40} - \frac{100 \cdot 60}{1 \cdot 40} - \frac{100 \cdot 60}{18 \cdot 40} (-0,4) - \frac{100}{0,87} = -5 \text{ sm}^3$$

**Masala-2.** 298K haroratda simob – talliy sistemasida komponentlarning parsial molyar Gibbs energiyasi va entropiyasining o'zgarishi eritmada talliyning molyar qismi  $N_2=0,45$  ga teng bo'lganda quyidagiga teng:  $\Delta G_1 = -2130 \text{ J/mol}$  va  $\Delta \bar{S}_1 = 5,4 \text{ J/mol.K}$

$\Delta G_2 = -1633 \text{ J/mol}$   $\Delta \bar{S}_1 = 3,48 \text{ J/mol.K}$  Shunday eritmadan 1 kg tayyorlash uchun parsial molyar entropiya, entalpiya va Gibbs energiyasining o'zgarishini hisoblang.

**Yechimi:** 1 mol eritma uchun Gibbs energiyasining o'zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta G = N_1 \Delta \bar{G}_1 + N_2 \Delta \bar{G}_2 = 0,55(-2130) + 0,45(-163,3) = -1245 \text{ J/mol}$$

Bir mol eritma massasi topiladi.

$$0,55 \cdot 200,6 + 0,45 \cdot 204,4 = 110,3 + 92,0 = 202,3 \text{ g}$$

1kg eritma uchun Gibbs energiyasining o'zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta G = -1245 \cdot \frac{1000}{202,3} = -6150 \text{ J/kg}$$

Bir mol eritmada entropiyaning o'zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta S = N_1 \Delta \bar{S}_1 + N_2 \Delta \bar{S}_2 = 0,55 \cdot 5,4 + 0,45 \cdot 3,48 = 2,97 + 1,57 = 4,54 \text{ J/mol.K}$$

Bir kg eritmada entropiya o'zgarishi aniqlanadi.

$$\Delta S = 4,54 \cdot \frac{1000}{202,3} = 4,54 \cdot 4,49 = 22,4 \text{ J/mol.K}$$

Bir kg eritma uchun entalpiyaning o'zgarishi hisoblanadi.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = -6150 + 298 \cdot 22,4 = 534 \text{ J/kg}$$

Har ikkala komponentning parsial molyar entalpiyasining o'zgarishi hisoblanadi.

$$\overline{\Delta H_1} = \overline{\Delta G_1} + T\overline{\Delta S_1} = -2130 + 298 \cdot 5,4 = -521 \text{ J/mol}$$

$$\overline{\Delta H_2} = \overline{\Delta G_2} + T\overline{\Delta S_2} = -163,3 + 298 \cdot 3,48 = 847 \text{ J/mol}$$

**Masala-3.** Gazni ideal deb hisoblab, 25<sup>0</sup>C da 10 m<sup>3</sup> kislorodni 1013 dan 10130 gPa bosimgacha izotermik siqilishdagi Gibbs energiyasi o'zgarishini hisoblang.

**Yechimi:**

Masalani yechishda quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$\Delta G = 2,3nRT \lg \frac{P_2}{P_1}$$

Buning uchun gazning holat tenglamasi orqali n ning qiymati topiladi.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 10}{8,314 \cdot 298} = 409 \text{ mol}$$

qiymatlar o'rniga qo'yilsa,

$$\Delta G = 2,3 \cdot 409 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \lg \frac{10,13 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 2330 \text{ kJ}$$

**Masala-4.** 18<sup>0</sup>C da 1 kmol suyuq toluolni 101,3 kPa dan 10,13 kPa gacha siqilishdagi Gibbs energiyasi o'zgarishini hisoblang. Toluolning zichligi 867 kg/m<sup>3</sup>.

**Yechimi:** O'zgarish harorat va hajmda Gibbs energiyasining o'zgarishini quyidagicha hisoblanadi:

$$\Delta G = V(P_2 - P_1)$$

$$\Delta G = \frac{92,14}{867} \cdot (10,13 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) \cdot 10^{-3} = 96,96 \text{ kJ}$$

### Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Agar 79,4 g sirka kislota va 20,6 g suv aralashtirilganda 805,00 J issiqlik ajralib chiqsa, sirka kislotaning parsial molyar entalpiyasining o'zgarishini hisoblang. Hosil bo'lgan eritmada suvning parsial molyar entalpiyasining o'zgarishi -133,9 J/mol ga teng.

2. Agar suv va hlorid kislotaning parsial molyar entalpiyalari mos ravishda 0,60 kJ/mol va -2,70 kJ/mol bo'lsa, 1 mol HCl ning 1600 mol H<sub>2</sub>O da erish jarayonida erish issiqligini hisoblang.

3. 500<sup>0</sup>C da 1mol ideal gazni 506,5 kPa dan 101,3 kPa gacha izotermik siqilishida A, Q, ΔH, ΔG, ΔF, ΔS larning qiymatlarini hisoblang.

4. Agar suyuq suvning solishtirma hajmi  $1,044 \cdot 10^4 \text{ m}^3/\text{kg}$  bug'ning esa  $1,673 \text{ m}^3/\text{kg}$ , bug'ning hosil bo'lishida entalpiya o'zgarishi  $2271,5 \text{ kJ}$  bo'lsa,  $1 \text{ mol}$  suvning  $100^\circ\text{C}$  va  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  bosimda bug'lanishida  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  va  $\Delta S$  larning qiymatlarini hisoblang.

5. Muzning  $0^\circ\text{C}$  da suyuqlanish issiqligi  $335 \text{ J/K}$ , suvning solishtirma issiqlik sig'imi  $4,184 \text{ J/gK}$ , muzning solishtirma issiqlik sig'imi  $2,01 \text{ J/gK}$  bo'lsa,  $1 \text{ mol}$  sovutilgan suvning  $-5^\circ\text{C}$  da muzga aylanishida  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  va  $\Delta S$  larning o'zgarishini hisoblang.

6-13.  $298 \text{ K}$  da simob(1)-talliy(2) sistemasi uchun  $1 \text{ kg}$  eritma hosil bo'lishida parsial molyar entalpiyasining o'zgarishini hamda entalpiya, entropiya va Gibbs energiyalari o'zgarishini hisoblang (quyidagi berilgan konsentratsiyalar uchun  $\text{N}_2$ - talliyning atom qismi).

Masala tartibi	$\text{H}_2$	$\Delta \bar{G}_1$ J/mol	$\Delta \bar{G}_2$ J/mol	$\Delta \bar{S}_1$ J/mol	$\Delta \bar{S}_2$ J/mol
6	0,010	-12,97	-14,042	0,04	29,25
7	0,050	-154,8	-9,000	0,25	22,01
8	0,085	-305,4	-6,862	0,63	17,36
9	0,150	-610,9	-4,389	1,26	12,05
10	0,250	-1130	-2,171	2,34	7,70
11	0,290	-1343	-1,619	2,97	6,07
12	0,360	-1711	-820,1	3,43	5,02
13	0,405	-1975	-355,6	4,14	3,85

14.  $1 \text{ mol}$  grafitning  $25^\circ\text{C}$  dagi entropiyasi  $5,74 \text{ J/grad}$ , olmosniki esa  $2,38 \text{ J/grad}$ . Olmosning yonish issiqligi grafitning yonish issiqligidan  $752 \text{ joulga}$  ko'p. Grafitning olmosga izotermik o'tishida Gibbs energiyasi o'zgarishini hisoblang.

15-22. Gazni ideal deb hisoblab,  $P_1$  bosimdan  $P_2$  bosimga izotermik siqilishda Gibbs energiyasi o'zgarishini hisoblang.

T/r	Gaz	Gaz miqdori	Harorat $^\circ\text{C}$	Bosim, $\text{Pa} \cdot 10^5$	
				$P_1$	$P_2$
15	Kislorod	$0,005 \text{ m}^3$	0	0,1013	1,013
16	Azot	7 g	27	0,506	3,04
17	Xlor	$0,002 \text{ m}^3$	25	1,013	10,13
18	Vodorod	$0,01 \text{ m}^3$	100	0,506	5,056
19	Kislorod	20 g	25	1,013	15,20
20	Fosgen	$0,01 \text{ m}^3$	20	1,013	10,13
21	$\text{SO}_2$	$0,003 \text{ m}^3$	25	0,1013	2,026
22	Vodorod sulfid	$0,001 \text{ m}^3$	25	1,013	2,026

## II-BOB. ELEKTROKIMYO

### §1. Elektr o'tkazuvchanlik. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

#### Nazariy qism

O'zgarmas kuchlanish ta'siri ostida moddalarning elektr tokini o'tkazish xususiyatiga elektr o'tkazuvchanlik deyiladi. Bu kattalikni texnikada o'tkazgich qarshiligiga teskari kattalik deyiladi va quyidagicha ifodalanadi:

$$R = q \frac{l}{S} \quad (\text{II.1})$$

bu yerda:  $R$ -qarshilik,  $l$ -o'tkazgich uzunligi,  $S$ -o'tkazgichning ko'ndalang kesimi yuzasi,  $q$ -proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, solishtirma qarshilik deyiladi.

Solishtirma qarshilik bu ko'ndalang kesimi yuzasi  $1 \text{ sm}^2$  va uzunligi  $1 \text{ sm}$  bo'lgan o'tkazgichning qarshiligidir. Solishtirma qarshilikka teskari kattalik solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi va quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

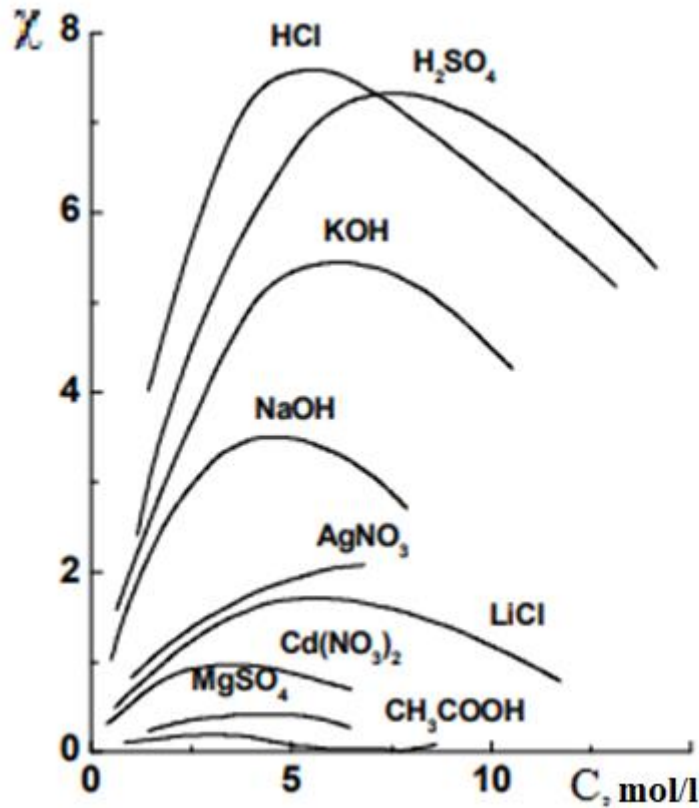
$$\chi = \frac{1}{q} \quad (\text{II.2})$$

bu yerda:  $\chi$  - solishtirma elektr o'tkazuvchanlik bo'lib, yuzasi  $1 \text{ sm}^2$  va uzunligi  $1 \text{ sm}$  bo'lgan idishdagi elektrolitning elektr o'tkazuvchanligiga tengdir.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik elektrolit tabiatigi, uning konsentratsiyasiga, haroratga bog'liq. Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi harorat ko'tarilishi bilan ortadi. Bunday bog'liqlikqa ionlarning solvatlanish darajasi va erituvchi qovushqoqligining pasayishi sabab bo'ladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ba'zi elektrolitlar eritmalari konsentratsiyalariga bog'liqligi 24-rasmga keltirilgan. Kuchli va kuchsiz elektrolitlarning konsentratsiyalari oshishi bilan eritmada ionlar soni ortadi. Bu esa suyultirilgan eritmalarda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiyaga chiziqli bog'liqligini ko'rsatadi. Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida  $\alpha \ll 1$  bo'lganligi uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik sekin ortadi. Eritmada konsentratsiya oshishi bilan elektroforetik va relaksatsion effektlar hisobida solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning oshishi sekinlashib, muayyan qiymatdan so'ng kamayadi (rasm-24).

Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi tashqi elektr maydoni ta'siri ostida erigan moddalarning dissotsilanishi va natijada hosil bo'lgan ionlarning migratsiyasiga asoslangan. Tashqi elektr maydoni ta'siri ostida elektrolit eritmalaridagi ionlar maydon bo'ylab harakatda bo'lib elektr tokini hosil qiladi.



**Rasm-24.** Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi.

Ko'ndalang kesimi  $1\text{sm}^2$  va uzunligi  $1\text{m}$  bo'lgan o'tkazgich uchun tok zichligi quyidagiga teng:

$$i = \frac{E}{q} = \chi \cdot E \quad (\text{II.3})$$

bu yerda:  $E$ -kuchlanish,  $q$ -qarshilik. Faradey qonunidan foydalanib, o'tkazgich orqali  $1$  sekund ichida o'tgan tok kuchini hisoblash mumkin va u quyidagiga teng bo'ladi.

$$i = E\chi = Q \quad (\text{II.4})$$

$1$  sekund ichida  $1\text{sm}^2$  yuza orqali elektr maydoni ta'siri ostida alohida olingan ionlar uchun quyidagicha ifodalanadi:

$$Q = (c_+u_+ + c_-u_-)FE \quad (\text{II.5})$$

bu yerda:  $c_+$  va  $c_-$  mos ravishda ionlar konsentratsiyasi,  $u_+$  va  $u_-$  kation va anionlar harakatining absolyut tezliklari.

$$\chi = \frac{Q}{E} \quad (\text{II.6})$$

formuladan

$$\chi = F(c_+u_+ + c_-u_-) \quad (\text{II.7})$$

kelib chiqadi.

Oxirgi formuladan solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ionlar konsentratsiyasiga va ular harakatchanligining absolyut tezligiga to'g'ri proporsionalligi kelib chiqadi. Shunday qilib, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik elektrolit eritmalaridagi ionlar konsentratsiyalari funksiyasidir.

1-1 valentli elektrolitlar uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

$$\chi = \alpha \cdot c \cdot F(u_+ + u_-) \quad (\text{II.8})$$

ga teng bo'ladi, bu yerda  $\alpha$  - elektrolitning dissotsilanish darajasi,  $c$  - eritma konsentratsiyasi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bu bir - biridan  $1 \text{ sm}$  masofada turgan ikki elektrod orasidagi  $1g\text{-ekv}$  elektrolit bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir. Bu kattalik ekvivalent konsentratsiyaga teskari qiymatni qabul qiladi.

$V = I/c$  bo'lganligi sababli  $\lambda = \chi/c$  ga teng bo'ladi.

Agar eritma molyar konsentratsiya orqali ifodalansa, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\lambda_m = \frac{1000}{c} \cdot \chi \quad (\text{II.9})$$

$\chi = \alpha \cdot c \cdot F(u_+ + u_-)$  formuladan

$$\lambda = \frac{\chi}{c} = \frac{\alpha \cdot c \cdot F(u_+ + u_-)}{c} = \alpha \cdot F(u_+ + u_-) \quad (\text{II.10})$$

kelib chiqadi.

$\lambda$  - ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bo'lganligi sababli  $\chi$  dan farqli o'laroq elektrolit valentligiga bog'liq bo'lmaydi.  $\alpha \leq 1$  bo'lganligidan,  $\alpha \rightarrow 0$  holatda, ya'ni eritma cheksiz suyultirilgan vaqtda  $\lambda$  ning qiymati oshadi va  $max$  qiymatga ega bo'ladi. Bunday holat  $\lambda_\infty$  - cheksiz suyultirilgan eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi deyiladi va quyidagicha ifodalanadi:

$$\lambda = \alpha \cdot F(u_+ + u_-) \quad (\text{II.11})$$

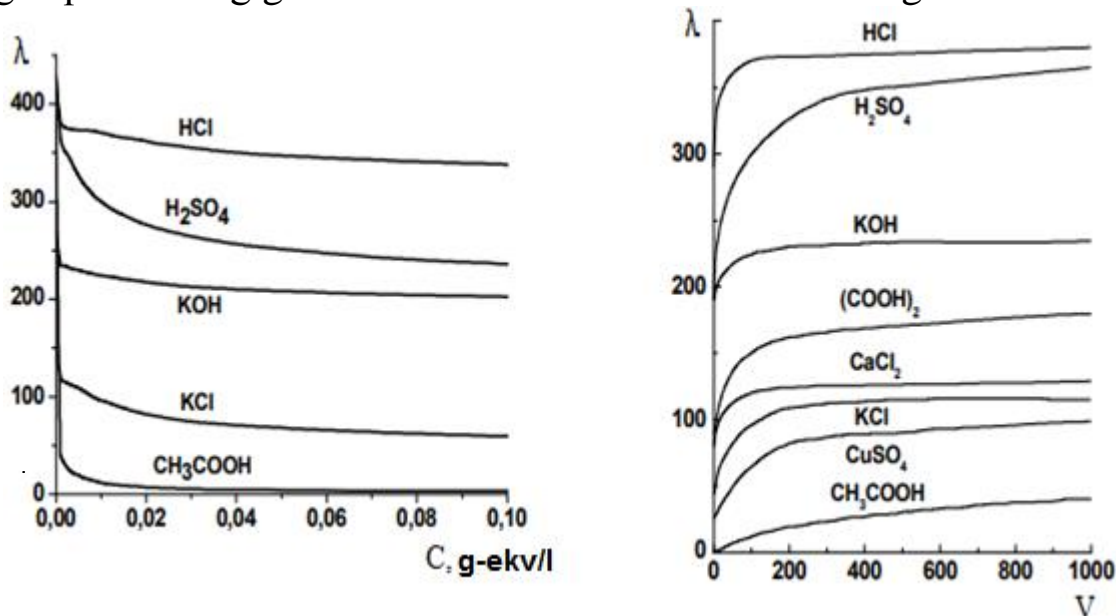
va

$$\lambda_\infty = F(u_+ + u_-) \quad (\text{II.12})$$

formulalardan

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (\text{II.13})$$

kelib chiqadi. Bu tenglamadan  $\lambda$  va  $\lambda_{\infty}$  larning bir - biriga bog'liqligi  $\alpha$ -ga tengligi kelib chiqadi. Kuchli elektrolitlarda  $\alpha \rightarrow 1$  bo'lganligi sababli, suyultirish jarayonida ionlar orasidagi masofa ortadi, o'zaro ta'sir kuchi kamayadi va cheksiz suyultirilgan holatda  $\lambda_{\infty} = \max$  ga ega bo'ladi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarining eritma konsentratsiyasiga va suyultirishga bog'liqliklarining grafik ko'rinishlari 25-rasmda keltirilgan.



**Rasm-25.** Kuchli va kuchsiz elektrolitlar ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarining eritma konsentratsiyasiga va suyultirishga bog'liqligi.

Suyultirilgan eritmalar uchun  $\lambda$  ning konsentratsiyaga bog'liqligi Kolraushning empirik formulasi orqali yoziladi.

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c} \quad (\text{II.14})$$

bu yerda:  $a$  – ionlar orasidagi o'rtacha diametr.

### Amaliy qism

#### Laboratoriya ish-13. Elektrolitlar eritmaları elektr o'tkazuvchanligini aniqlash

Konduktometriya bu elektrokimyoviy analiz usuli bo'lib, eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan. Bu usulning negizida elektrolit eritmaları elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liqligini o'rganish yotadi.

**Ishning maqsadi:**

1. Elektrolitlar elektr o'tkazuvchanligini amaliy usul bilan aniqlash;
2. Idish doimiyligini aniqlash;
3. Turli konsentratsiyali (5%, 15% va 20%)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  larning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini aniqlash.

**Kerakli jihozlar:**

1. Elektrolitlar eritmaları qarshiliklarini o'lchovchi asboblari;
2. Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlovchi idish;
3. Termostat;
4. Kerakli reaktivlar;
5. O'lchov kolbalari.

**Ishning bajarilishi:** Kuchli elektrolitlar ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini aniqlash uchun, ketma-ket suyultirish usuli bilan turli konsentratsiyali eritmalar tayyorlanadi (0,1n dan 0,001n konsentratsiyalargacha). So'ngra berilgan elektrolit eritmalarining solishtirma elektr o'tkazuvchanliklari asbob yordamida o'lchanadi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni bilgan holda

$$\lambda_m = \frac{1000}{c} \cdot \chi$$

formula yordamida ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik hisoblanadi. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik aniqlangandan so'ng, quyidagi formulalar yordamida  $\lambda_\infty$ -cheksiz suyultirilgan eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi va elektrolitning dissotsilanish darajasi topiladi:

$$\lambda = \alpha \cdot F(u_+ + u_-)$$

$$\lambda_\infty = F(u_+ + u_-)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Olingan natijalar asosida  $\lambda$  ning  $\sqrt{C}$  ga bog'liqlik grafigi chiziladi. O'lchash natijalari va hisoblash qiymatlari II.1-jadvalga kiritiladi.

*Jadval-II.1*

***Tajribada olingan va hisoblangan natijalar***

T/r	Elektrolit va uning konsentratsiyasi, g-ekv/l	$\sqrt{C}$	K	$\chi$	$\lambda$	$\lambda_\infty$	$f_a$

## Nazorat savollari

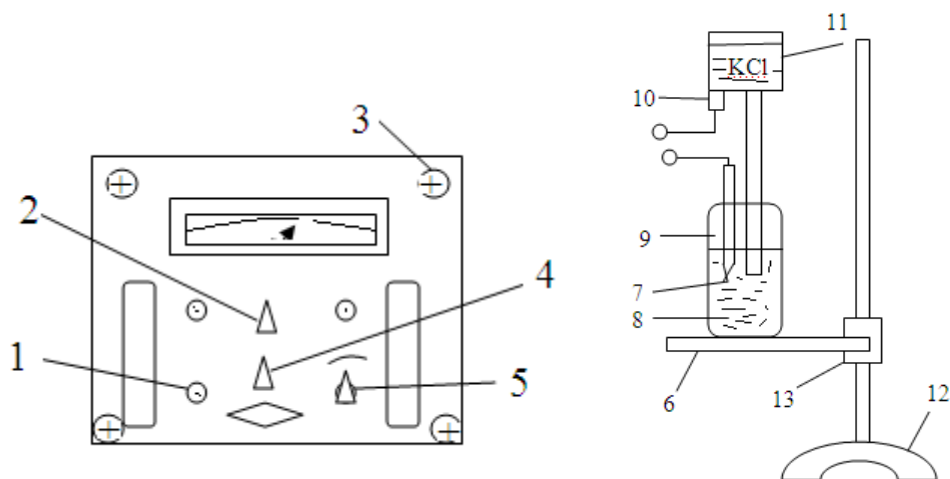
1. Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi deb nimaga aytiladi?
2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi?
3. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi?
4. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsating.
5. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning haroratga bog'liqligini ko'rsating.
6. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsating.
7. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning haroratga bog'liqligini ko'rsating.
8. Tashish soni va uning aniqlash usullarini ko'rsating.
9. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarning o'lchov birliklarini ko'rsating.
10. Ionlar harakatchanligi deb nimaga aytiladi?
11. Kolraush qonunining mohiyatini tushuntirib bering.
12. Debay-Gyukkel tenglamalarini kuchli elektrolitlarga tatbiqini ko'rsating.
13. Debay-Gyukkel tenglamalarini kuchsiz elektrolitlarga tatbiqini ko'rsating.
14. Arrenius nazariyasining kamchiliklarini ko'rsating.
15. Ion-dipol va ion-ion o'zaro ta'sir kuchlarini izohlang.
15. Born modellarini tushuntiring.

### Laboratoriya ish-14. pH-metr yordamida shaffof va tiniqmas eritmalar pH ko'rsatkichini aniqlash

**Ishning maqsadi:** pH-metr yordamida shaffof va tiniqmas eritmalarining pH ko'rsatkichini aniqlashni o'rganish.

**Asbob va reaktivlar:** pH-metr, hajmi *50 ml* li kimyoviy stakanlar, atsetatli bufer eritma, *1M* li sirka kislota eritmasi, sharbatlar.

pH-ni kalorimetrik usulda aniqlash yetarlicha aniqlikka ega emas, loyqa va rangli eritmalar uchun esa umuman yaroqsiz. Shuning uchun pH-metrlardan foydalanish maqsadga muvofiqdir. LPU-01 pH-metri suvli eritmalarda vodorod ionlarining aktivligini o'lchash uchun mo'ljallangan bo'lib, uning ko'rinishi 26-rasmda ko'rsatilgan.



**Rasm-26.** LPU-01 pH-metrining tuzilish sxemasi.

**Ishning mohiyati:** pH ko'rsatkichni o'lchash uchun shisha elektrodli (9) sxemadan foydalaniladi. Taqqoslash elektrodi sifatida kaliy xloridning to'yingan eritmasi bilan to'ldirilgan polietilendan tayyorlangan idishga (11) joylashtirilgan kumush xloridli elektrod tuzatiladi. Tekshirilayotgan eritma stakanchaga (8) quyiladi. LPU-01 pH-metrida eritma pH ko'rsatkichni o'lchash tartibi uning strelkasi "vklyucheno" holatiga keltirilib, 30 minut qizdiriladi. So'ngra asbob manbala ulanadi, tumbler (3) yordamida strelkasi "vklyucheno" holatiga keltiriladi. Keyin eritma pH ini o'lchashdan oldin asbob standart bufer eritmalar yordamida tekshiriladi. Buning uchun: a) vint (13) bo'shatilib, stolcha (6) shtativ pastki holatigacha tushiriladi. b) chap qo'l bilan stolcha  $90^0$  chapga buriladi; c) o'ng qo'lga bufer eritmali stakancha (8) olinib, ehtiyotlik bilan elektrodlar ostiga olib boriladi; chap qo'l bilan stolcha (6) elektrodlar, ostiga buriladi; d) stakancha stolcha ustiga qo'yiladi va u ko'tariladi; e) vint (13) mahkamlanadi. Datchikning "Vidy rabot" (4) va "predely izmereniya" (1) buragichlari mos ravishda pH-holatiga qo'yiladi (o'lchash oraliqlari bufer eritma pH iga bog'liq holda tanlanadi. Harorat to'g'irlagich ko'rsatkichini (5) bufer eritma haroratiga mos keluvchi qiymatga to'g'rilanadi. Asbob strelkasi bufer eritma pH ko'ratkichiga mos keluvchi qiymatga ruchka (2) o'rnatiladi. So'ngra asbob bufer eritmalar yordamida rostlangandan keyin elektrodlar distillangan suv bilan yaxshilab yuviladi. Tekshirish uchun olingan eritmalarining pH o'lchanadi. O'lchashlardan so'ng elektrodlar yuviladi va distillangan suv solingan stakanga joylashtiriladi.

**Ishning bajarilishi:** pH-mert yordamida toza  $\text{CH}_3\text{COOH}$  va bufer eritma suyultirilishining eritma pH ko'rsatkichiga ta'sirini taqqoslash mumkin. Buning uchun olingan eritmalarining pH ko'rsatkichlari (2-3

marta) o'lchangandan so'ng, har safar ikki martadan suyultirilib, pH ko'rsatkichi o'lchanadi. Olingan natijalar II.2-jadvalga kiritiladi.

*Jadval-II.2*

### ***Tajribalarda olingan natijalar***

Tajriba t/r	Tadqiqot manbasi	pH
1	1. Dastlabki atsetatli bufer eritma	
	2. 1:2 ga suyultirilgan eritma	
	3. 1:4 ga suyultirilgan eritma	
2	1. CH <sub>3</sub> COOH dastlabki eritmasi	
	2. 1:2 ga suyultirilgan eritma	
	3. 1:4 ga suyultirilgan eritma	

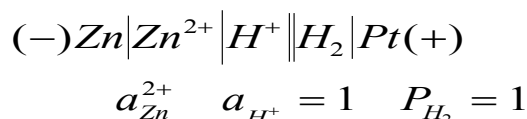
### **Nazorat savollari**

1. Hidroliz. Hidroliz darajasi va konstantasi deb nimaga aytiladi.
2. Hidroliz konstantasining haroratga bog'liqligi.
3. Suvning ion ko'paytmasi deb nimaga aytiladi?
4. Vodorod ko'rsatkichning (pH) mohiyatini tushuntiring.
5. pH-metrning ishlash prinsipini ko'rsating.
6. Qanday eritmalar bufer eritmalar deyiladi?
7. Bufer sig'imi nima?
8. Bufer ta'siri mexanizmini tushuntiring.
9. Vodorod ionlari konsentratsiyasini aniqlash usullarini ko'rsating
10. Titrlash egri chiziqlarining mohiyatini tushuntiring.
11. Kislotani va ishqorni titrlash. Ekvivalent nuqtani aniqlash.
12. Amfoter elektrolitlar va ularni titrlash.

## **§2. Elektrod potentsiallar Nazariy qism**

Elektr yurituvchi kuchning (E.Yu.K.) absolyut qiymatini hisoblash mumkin emas, shuning uchun amalda hisoblashlarda shartli ravishda biror bir standart elektrodga nisbatan hisoblanadi. Shunday elektrodlardan biri vodorod elektrodidir. Standart vodorod elektrodi deb, eritmasida vodorod ionlarining aktivligi birga teng bo'lgan elektrodga aytiladi. Elektrod potensial deb, standart vodorod elektrodi va oksidlanish - qaytarilish yarim reaksiyali elektroddan tuzilgan elektrokimyoviy zanjirning E.Yu.K. ga aytiladi.

Misol sifatida rux va standart vodorod elektrodlaridan tuzilgan zanjirni ko'rsatish mumkin.



Bunday zanjirning E.Yu.K.i quyidagi formula orqali ifodalanadi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot P_{H_2}}{a_{Zn} \cdot a_{H^+}^2} \right] \quad (II.15)$$

Bu ifodadan rux elektrodining elektrod potentsiali zanjirning E.Yu.K.ga teskari ishoraga tengligi kelib chiqadi, chunki  $a_{H^+} = a_{Zn} = P_{H_2} = 1$ . Shuning uchun yuqoridagi (II.15) tenglama Nernst-Tyurin tenglamasi orqali yoziladi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{zF} \ln a^{z+} \quad (II.16)$$

Bunday elektrodlar qaytarilgan holatda metall elektrodi va oksidlangan holatda o'sha metallning ionidan tashkil topganligi sababli birinchi turdagi elektrodlar deb ataladi.

Misol sifatida rux (Zn) va mis (Cu) elektrodlarini ko'rsatish mumkin. Bu elektrodlar kationlar bo'yicha qaytar bo'ladi. Shuning uchun ularning potentsiali kation aktivligining funksiyasidir va ular quyidagicha ifodalanadi:



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \quad (II.19)$$

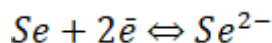
yoki

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \quad (II.20)$$

Ba'zi holatlarda anionga nisbatan ham birinchi turdagi elektrodlar uchrashi mumkin. Ular uchun elektrod potentsial quyidagi formula orqali yoziladi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{zF} \ln a^{z-} \quad (II.21)$$

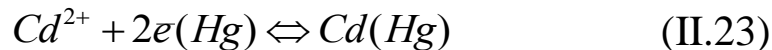
Bunday elektrodlar ham birinchi turdagi elektrodga kiradi. Misol sifatida selen elektrodini ko'rsatish mumkin.



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}} \quad (II.22)$$

Birinchi turdagi elektrodga amalgamali elektrodlar ham kiradi. Bunday elektrodga qaytarilgan ko'rinishda biror bir metall

amalgamasi (simobdagi metall eritmasi) bo‘lib, oksidlangan ko‘rinishda o‘sha metallning ioni bo‘ladi. Misol sifatida Cd - amalgamali elektrodni ko‘rsatish mumkin:



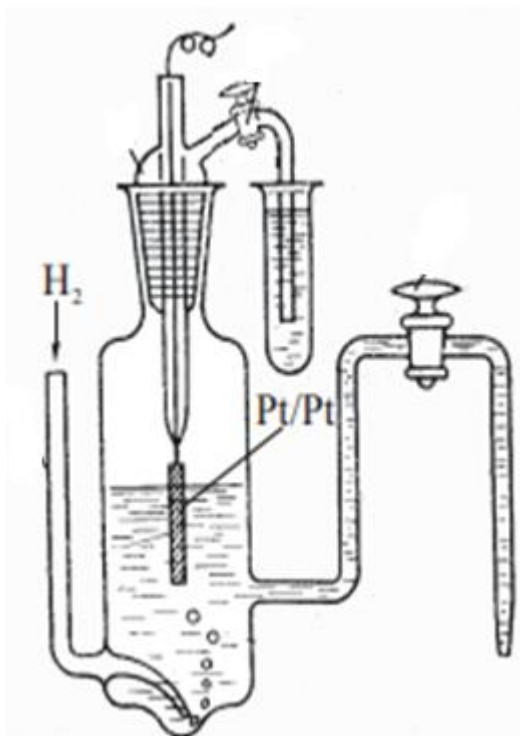
bu yerda: kadmiyning amalgamadagi aktivligi amalgama konsentratsiyasiga bog‘liqdir, shuning uchun bunday zanjirning E.Yu.K. quyidagi ko‘rinishga ega bo‘ladi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}} \quad (II.24)$$

Yuqorida keltirilgan misollardagi elektrod potentsiallar umumlashtirilsa, birinchi turdagi elektrodlar uchun

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_M} \quad (II.25)$$

kelib chiqadi. Bu yerda  $a_i$ -eritmada potensial aniqlovchi ionning aktivligi,  $a_M$ -o‘sha metall aktivligi.



Birinchi turdagi elektrodlar gaz elektrodleri ham kiradi. Bu elektrodlar adsorbsiyalash xossasiga ega bo‘lgan metall va ionlardan iborat eritmalariga aytiladi. Shulardan biri vodorod elektrodidir. Uning ishlash prinsipi quyidagicha: tarkibida vodorod ioni bo‘lgan eritmaga platina plastinkasi tushiriladi. Eritma orqali vodorod gazi yuboriladi. Eritma ichidan o‘tgan vodorod gazi platinaga adsorbsiyalanadi. Natijada platina plastinkasi vodorod «tayoqchaga aylanadi» (rasm-27).

**Rasm-27.** Vodorod elektrodi tuzilishi.

Vodorod elektrodi quyidagicha yoziladi:



Elektrod potensial eritmadagi vodorod ionlari aktivligiga va gaz holdagi vodorod bosimiga bog'liqdir. Vodorod elektrodi kation bo'yicha qaytardir. Agar  $z = 1$ ,  $a_{H^+} = 1$  bo'lsa,  $E^0$  deb belgilanadi va standart vodorod potentsiali deyiladi. Standart vodorod potentsiali etalon sifatida qabul qilingan bo'lib, qiymati shartli ravishda nolga tengdir.

$$E = \frac{\mu_{H^+}^0 - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.26})$$

Standart elektrod potentsiallar yordamida galvanik elementning E.Yu.K.ni hisoblash mumkin. Hisoblashda ikkita qoidadan foydalaniladi.

- 1) Galvanik elementning E.Yu.K. hisoblashda o'ngdagi elektrod potentsialdan chapdagi elektrod potentsialni ayirish kerak.

$$E = E_{o'ng} - E_{chap} \quad (\text{II.27})$$

- 2) Chap elektrodda sodir bo'ladigan reaksiya oksidlanish reaksiyasi bo'lib, o'ng elektrodda sodir bo'ladigan reaksiya qaytarilish reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiyalar majmuasi galvanik elementda sodir bo'ladigan reaksiya hisoblanadi. E.Yu.K.ning qiymati musbat bo'lsa, zanjir tok manbai hisoblanadi va reaksiya o'zidan - o'zi o'tadi, zanjirning E.Yu.K. manfiy bo'lsa, reaksiya o'zidan - o'zi o'tmaydi.

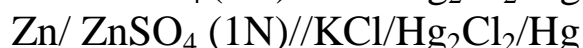
## Amaliy qism

### Laboratoriya ish-15. Alohida olingan elektrodning potentsialini aniqlash

Muayyan elektrod potentsial qiymatiga ega elektrod tabiatining ta'sirini aniqlash uchun ikkita yarim elementlar tuziladi:



shuningdek kalomelli yarim elementdan iborat ikkita zanjir tuziladi:



Birinchi zanjirning E.Yu.K. juda kichik qiymatni qabul qilganligi uchun, aniq natijaga erishish maqsasida ketma-ket Weston elementiga ulanadi. Shunday tuzilgan zanjirning E.Yu.K.ni o'lchab, alohida olingan elektrodning potentsiali aniqlanadi.

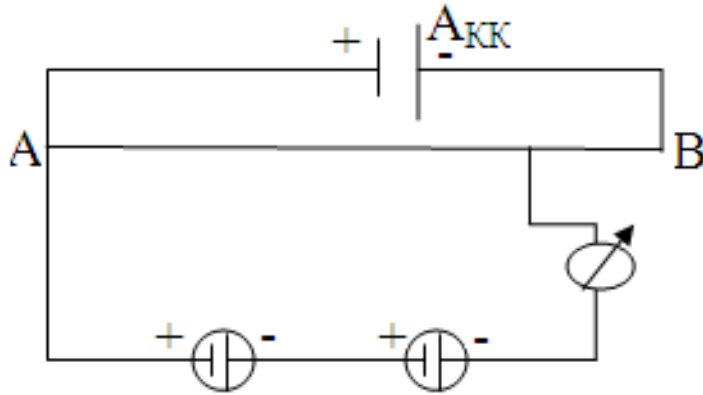
Ikkinchi zanjirning E.Yu.K. katta qiymatga ega bo'lganligi sababli Weston elementiga ulanmaydi. Alohida olingan elementlarning

potensiallari quyidagiga teng bo‘ladi va quyidagi formulalar orqali hisoblanadi:

$$E_I = E_{Cu} - E_{Hg}, \quad E_{Cu} = E_I + E_{Hg}$$

$$E_{II} = E_{Hg} - E_{Zn}, \quad E_{Zn} = E_{Hg} - E_{II}$$

Quyida 28-rasmda alohida olingan elektrodning potensialini aniqlash zanjirining sxemasi keltirilgan.



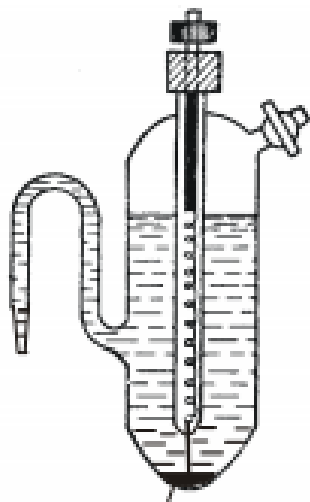
**Rasm-28.** Alohida olingan elektrodlar potensiallarini aniqlash zanjirining sxemasi.

### Nazorat savollari

1. Elektrod potensialning mohiyatini tushuntiring.
2. Elektrod potensialning ishorasi qanday aniqlanadi?
3. Standart elektrod potensial deb nimaga aytiladi?
4. Elektr yurituvchi kuch (E.Yu.K.) deb nimaga aytiladi va uning mohiyatini tushuntirib bering.
5. E.Yu.K.ni voltmetr bilan o‘lchash mumkinmi?
6. Veston elementining ishlash prinsipini ko‘rsating.
7. Yarim element deb nimaga aytiladi va unga qanday jarayonlar sodir bo‘ladi?
8. Alohida olingan elektrodlarda sodir bo‘ladigan reaksiyalar qanday yoziladi?
9. Alohida olingan elektrodlarning E.Yu.K.aniqlash uchun Nernst-Tyurin tenglamasini yozing.
10. Kationga nisbatan qaytar bo‘lgan elektrodlarning ishlash prinsipiga misollar keltiring.
11. Anionga nisbatan qaytar bo‘lgan elektrodlarning ishlash prinsipiga misollar keltiring.
12. Gaz elektrodlarning ishlash prinsipiga misollar keltiring.
13. Standart vodorod elektrod deb nimaga aytiladi?
14. Vodorod elektrodining ishlash prinsipi tushuntiring.
15. Veston elektrodining ishlash prinsipi tushuntiring.

## Laboratoriya ish-16. Xingidron elektrodi bilan vodorod ko'rsatkichni aniqlash

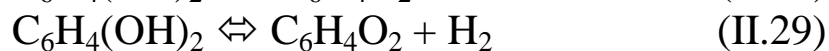
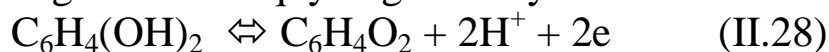
Kislotali eritmalarining vodorod ko'rsatkichini o'lchashda vodorod elektrodi o'rniga xingidron elektrodi (rasm-29) ishlatiladi. Bu elektrodda



vodorod tashqaridan berilmasdan, balki sistemaning o'zida kimyoviy qaytar jarayon hisobida hosil bo'ladi. Xingidron elektrodi quyidagi usulda tayyorlanadi. Tahlil qilinadigan eritmaga platina plastinkasini botirib, unga oz miqdorda yashil tusga ega bo'lgan och jigar rangli xingidron  $C_6H_4(OH)_2$  kristallari qo'shiladi.

**Rasm-29.** Xingidron elektrodi tuzilishi.

Bu elektrodning ishlashida quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi.



Xinon (X)  $C_6H_4O_2$  oksidlangan shaklda, gidroxinon (GX)  $C_6H_4(OH)_2$  qaytarilgan shaklda bo'ladi. Hosil bo'lgan elektrodni quyidagicha yozish mumkin:

$/+/(Pt)/$  tahlil qilinadigan eritma  $/H^+ / +$  xingidron  $/$ .

Bundan olingan natija quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$E_{XG} = E^{\circ}_{XG} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_x C_{H^+}^2}{C_{XG}} \quad (II.30)$$

Bularning konsentratsiyasi bir-biriga  $C_x = C_{XG}$  teng bo'lib, ularning o'zgarishi juda kichik bo'lganligi sababli quyidagicha yozish mumkin:

$$E_{XG} = E^{\circ}_{XG} + 0,000198T/2 \lg C_{H^+}^2 \quad (II.31)$$

$$E_{XG} = E^{\circ}_{XG} + 0,059 \lg C_{H^+} \quad (II.32)$$

**Ishning bajarilishi:** Tahlil qilinadigan eritmaning pH – ko'rsatkichini aniqlash uchun xingidron va standart kalomel elektrodi qo'llaniladi. Bu holatda xingidron elektrodi musbat bo'ladi, chunki uning elektrod potentsiali kalomel elektrodi potentsialidan kattadir.

Vodorod ko'rsatkichi  $pH < 7$  bo'lgan eritma stakanga quyiladi, ustiga shpatel yordamida ozgina miqdorda xingidron solib, so'ngra kompensatsion usul bilan elementning E.Yu.K. o'lchanadi va pH hisoblab topiladi.

E.Yu.K. nazariy yo'l bilan quyidagicha hisoblanadi:

$$E_{XG(KE)} = E^0_{XM} - E^0_{KE} \quad (\text{II.33})$$

(II.33) tenglamadagi  $E_{XG}$  ning qiymatini (II.32) tenglamaga keltirib qo‘ysak,

$$E_{XG/KE} = E^0_{XG} + 0,059 \lg C_x - 0,059 \text{pH} - E^0_{KE} \quad (\text{II.34})$$

ifoda hosil bo‘ladi.  $E_{XG/KE}$  va  $E_{KE}$  larning qiymatlari II.3-jadvaldan olinadi.

*Jadval-II.3*

+(Pt)H <sup>+</sup>	Tahlil qilinadigan eritma, H <sup>+</sup> xingidron	KCl to‘yingan eritmasi	KCl 0,1;1,0 yoki to‘yingan eritmasi	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg(-)

Shunday qilib,

$$E_{XG/KE} = 0,059 \lg C_x (E^0_{XG} - E^0_{KE}) \quad (\text{II.35})$$

$$0,059 \lg C_{H^+} = (E^0_{XG} - E^0_{KE}) \quad (\text{II.36})$$

$(E^0_{XG} - E^0_{KE})$  farq haroratga bog‘liq bo‘lmaydi.

U holda

$$-\lg C_n^+ = \text{pH} = (E^0_{XG} - E^0_{KE}) E_{XG/KE} / 0,059 \quad (\text{II.37})$$

bo‘ladi. pH ko‘rsatkichlari 1 dan 6 gacha va bufer eritmalar ishtirokida esa 1 dan 8,5 gacha bo‘lgan kislotali eritmalarni xingidron elektrodi yordamida o‘lchash mumkin.

Standart elektrod potensialining turli haroratlardagi qiymatlari II.4-jadvalda keltirilgan.

*Jadval-II.4*

Harorat, °C	Kalomel elektrodi			Xingidron elektrodi, E° <sub>xg</sub>
	0,1 n KCl	1 n KCl	KCl to‘yingan eritmasi	
15	0,3371	0,2852	0,2503	0,6918
18	0,3369	0,2845	0,2483	0,6 940
20	0,3368	0,2840	0,2471	0,6955
25	0,3365	0,2828	0,2438	0,6990
30	0,3362	0,2816	0,2405	0,7030

### Nazorat savollari

1. Xingidron elektrodining ishlash prinsipini ko‘rsating.
2. Kalomel elektrodining ishlash prinsipini ko‘rsating.
3. Standart elektrod potensial deb nimaga aytiladi?
4. Kislotali eritmalar bilan ishlashda qanday bufer eritmalar ishlatiladi?
5. Vodorod ko‘rsatkichning (pH) mohiyatini tushuntiring.

6. Bufer sig‘im nima?
7. Bufer ta‘siri mexanizmini tushuntiring.
8. Oksidlanish-qaytarilish elektrodlarining ishlash prinsipini tushuntiring.
9. Xingidron elektrodining E.Yu.K. qanday hisoblanadi?
10. Elektrodlar qanday turlarga tavsiflanadi?
11. 1-tur elektrodning ishlash prinsipini ko‘rsating.
12. 2-tur elektrodning ishlash prinsipini ko‘rsating.
13. 3-tur elektrodning ishlash prinsipini ko‘rsating.

### **§3. Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi** **Nazariy qism**

Elektrokimyoviy yoki (galvanik) element deb, elektrokimyoviy reaksiya hisobida elektr toki hosil qiluvchi asbobga aytiladi. Agar bir necha galvanik elementlar o‘zaro bog‘lansa, elektrokimyoviy zanjirni hosil qiladi (misollar: batareyalar, akkumulyator). Elektrokimyoviy zanjirda kimyoviy energiya elektr energiyasiga aylanadi. Shu tufayli elektrokimyoviy zanjirlar elektr toki manbai sifatida ishlatiladi. Har qanday elektrokimyoviy zanjirning ishlash negizida oksidlanish – qaytarilish reaksiyasi yotadi.

Elektrokimyoviy zanjirning muhim miqdoriy xarakteristikasi bu uning elektr yurituvchi kuchi (E.Yu.K.) bo‘lib, uning mohiyati elektrokimyoviy zanjirni tashkil etuvchi elektrodlar potentsiallari farqidir. E.Yu.K. qiymati bir necha potentsiallar yig‘indisidan iborat. Har qanday elektrokimyoviy zanjirning E.Yu.K. musbat qiymatga ega deb qabul qilingan, shuning uchun elektrokimyoviy zanjirni yozishda (-) manfiy elektrod chap tomonga, musbat (+) elektrodni esa o‘ng tomonga yozish qabul qilingan. Misol sifatida Daniel-Yakobi elementini ko‘rsatish mumkin, u quyidagicha yoziladi.



Agar elektrodlar botirilgan eritmalarning (konsentratsiyalari) aktivliklari birga teng bo‘lsa, bunday zanjirning E.Yu.K.i standart deb qabul qilinadi va  $E^0$  bilan belgilanadi.

Daniel – Yakobi elementi uchun  $25^0C$  da  $E^0 = 1,10$  v ga teng.

Elektrokimyoviy zanjirning E.Yu.K.i fazalar chegarasida hosil bo‘layotgan potentsiallar farqiga teng. Shuni hisobga olgan holda Daniel –Yakobi elementi uchun zanjirning sxemasi

$(-)\text{Cu}|\text{Zn}|\text{ZnSO}_4\|\text{CuSO}_4|\text{Cu}(+)$  shaklida yozilib, uning E.Yu.K. quyidagiga teng bo'ladi:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- + \varepsilon_g + \varepsilon_k \quad (\text{II.39})$$

bu yerda:  $\varepsilon_+$  va  $\varepsilon_-$  -lar elektrodlar va eritmalar orasida hosil bo'ladigan potentsiallar farqi bo'lib, elektrod potentsiallar deyiladi.  $\varepsilon_k$  - rux elektrodi va mis sim orasida hosil bo'ladigan potentsiallar farqidir,  $\varepsilon_g$  - diffuzion potentsialdir.

Elektrokimyoviy zanjirdagi muvozanatning ko'rinishi quyidagicha bo'ladi. Buning uchun har bir faza chegarasida muvozanat qaror topib, zanjir uchidagi potentsiallar farqi bir xil bo'ladi. Muvozanat sharoiti elektrokimyoviy zanjirda maksimal foydali elektr ishini bildiradi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$A'_{\max} = -zFE = \Delta G \quad (\text{II.40})$$

bu yerda:  $z$  – ion zaryadi,  $E$  – E.Yu.K.,  $F$ -faradey soni,  $A_{\max}$  – maksimal foydali elektr ishi.

Agar  $E > 0$  bo'lsa, kimyoviy reaksiya o'zi-o'tadi va  $\Delta G < 0$  bo'ladi. Agar  $E < 0$  bo'lsa, u holda  $\Delta G > 0$  bo'ladi va reaksiya o'zidan-o'zi o'tmaydi.

Galvanik element ishlash jarayonida elektrokimyoviy reaksiya sodir bo'ladi va buning natijasida element isiydi yoki muzlaydi. Buning manbai reaksiyaning issiqlik effekti va atrof muhit energiyasidir.

E.Yu.K. ning turli termodinamik funksiyalarga bog'liqligi Gibbs-Gelmgols tenglamalari yordamida ko'rsatiladi.

$$\Delta G = \Delta H + Td(\Delta G) / dT \quad (\text{II.41})$$

Agar elektrokimyoviy zanjirda kimyoviy reaksiya sodir bo'lib,  $n$  ta elektronlar zanjir orqali o'tsa, u holda uning E.Yu.K. quyidagi ifoda orqali aniqlanadi:

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (\text{II.42})$$

Kimyoviy termodinamikada

$$d(\Delta G) / dT = S \quad (\text{II.43})$$

bo'lganligi uchun (II.42) va (II.43) formulalardan

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF} \quad (\text{II.44})$$

kelib chiqadi. Bu tenglama E.Yu.K. harorat koeffitsiyentining reaksiya davomida sistema entropiyasi o'zgarishiga bog'liqligini bildiradi.

$$nFT\left(\frac{dE}{dT}\right) = T\Delta S \quad (\text{II.45})$$

(II.45) tenglama elektrokimyoviy zanjirdagi reaksiya issiqlik effektining o'zgarishini bildiradi.

Agar  $\frac{dE}{dT} < 0$  bo'lsa,  $\Delta H < 0$  bo'lib, reaksiya davomida issiqlik atrof-muhiga ajralib chiqadi. Shunday qilib,  $\frac{dE}{dT} < 0$  bo'lgan holda galvanik element ishlasa, u entalpiya kamayishi hisobida  $nFE$  elektr ishi bajarib,  $nFT\left(\frac{dE}{dT}\right)$  miqdorda issiqlik ajratadi.

Agar  $\frac{dE}{dT} = 0$  bo'lsa, u holda  $\Delta H < 0$  bo'ladi, chunki  $\Delta S = 0$  bo'ladi.

Agar  $\frac{dE}{dT} > 0$  bo'lsa, u holda  $\Delta S > 0$  bo'ladi, natijada elektrokimyoviy zanjir atrof-muhitdan issiqlik yutadi. Agar zanjir izolyatsiyalangan bo'lsa, u holda uning harorati pasayadi.

Tajribalardan  $E$  va  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$  kattaliklarni o'lchab  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  va  $\Delta H$  kabi termodinamik funksiyalarni hisoblash mumkin. Sistema entropiya o'zgarishi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\Delta S = zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (\text{II.46})$$

Entalpiya o'zgarishini quyidagicha hisoblanadi:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zF\left[E - T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p\right] \quad (\text{II.47})$$

Agar (II.44) formuladan  $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 0$  deb qabul qilinsa, u holda

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} \quad (\text{II.48})$$

bo'ladi va zanjirning barcha elektr ishi kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti hisobiga bajariladi.

## Amaliy qism

### Laboratoriya ish-17. Galvanik elementda sodir bo'ladigan reaksiyalarning termodinamik funksiyalarni aniqlash

**Ishning bajarilish tartibi:** Galvanik elementning E.Yu.K. ikki xil haroratda, ya'ni  $0^{\circ}\text{C}$  va  $40^{\circ}\text{C}$  haroratlarda o'lchanadi. E.Yu.K.ning harorat koeffitsiyenti

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} \quad (\text{II.49})$$

formula asosida hisoblanadi. Haroratlarni ( $0^{\circ}\text{C}$  yoki  $40^{\circ}\text{C}$  da) bir xilda ushlab turish uchun tajribalar termostatda olib boriladi. So'ngra  $A = -\Delta G$  yoki  $\Delta G = -zFE$  tenglamalar yordamida  $\Delta G$  ning qiymati aniqlanadi. Gibbsning erkin energiyasi o'zgarishi hisoblangandan keyin quyidagi formulalar yordamida sistemaning entalpiya ( $\Delta H$ ) va entropiya ( $\Delta S$ ) o'zgarishlari hisoblanadi.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (\text{II.50})$$

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (\text{II.51})$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (\text{II.52})$$

#### Ishni bajarishdagi topshiriqlar:

1. Galvanik elementning E.Yu.K. o'lchash;
2. Kalomel elektrodi yordamida elektrod potentsiallarni o'lchash;
3. Aktivlik koeffitsiyenti yordamida elektrod potentsiallarni nazariy hisoblash;
4. Alohida olingan potentsiallar yordamida E.Yu.K. hisoblash va o'lchash natijalari bilan taqqoslash; Olingan natijalar asosida II.5-jadvallarni to'ldirish;
5. Tajriba harorati—... ,

*Jadval-II.5*

#### a) E.Yu.K.ni o'lchash.

T/r	Element	E <sub>tair</sub>	E <sub>his</sub> = φ <sub>(+)tair</sub> - φ <sub>(-)tair</sub>	E <sub>his</sub> = φ <sub>(+)naz</sub> - φ <sub>(-)naz</sub>
1	Zn ZnSO <sub>4</sub>    CuSO <sub>4</sub>  Cu			
2	m=... m=... va h.z.			

#### b) Elektrod potentsiallarni o'lchash

T/r	Element	E <sub>tair</sub>	E <sub>his</sub> = φ <sub>k</sub> ± φ <sub>tair</sub>	φ <sub>tair</sub> - φ <sub>naz</sub>
1	Zn ZnSO <sub>4</sub>   1N kalom			
2	m=... m=... va h.z.			

### c) Elektrod potentsiallarni o'lchash

T/r	Element	m	$\gamma_{\pm}$	$\alpha_{\pm}$	$\varphi^0$	$\varphi_{naz}$
1	Cu, Cu <sup>2+</sup> va h.z.					
2						

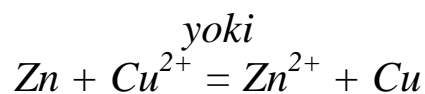
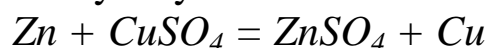
#### Nazorat savollari

1. E.Yu.K.ning harorat koeffitsiyenti deb nimaga aytiladi?
2. E.Yu.K bilan Gibbs energiyasi orasidagi bog'liqlikni ko'rsating.
3. E.Yu.K.ning harorat koeffitsiyenti yordamida entalpiyani hisoblashni ko'rsating.
4. Entropiyani E.Yu.K. orqali hisoblashni ko'rsating.
5. E.Yu.K.orqali reaksiyaning muvozanat konstantasini aniqlash mumkinmi?
6. Galvanik element qachon isishi bilan va qachon sovushi bilan ishlaydi?
7. Galvanik elementda endotermik reaksiya ish manbai bo'la oladimi?
8. Galvanik elementning E.Yu.K.ni o'lchash orqali qanday qilib zanjirda sodir bo'layotgan reaksiyaning issiqlik effektini aniqlash mumkin?
9. Elektrokimyoviy zanjirning maksimal foydali ishi qanday aniqlanadi?
10. Gibbs-Gelmgols va Nernst tenglamalari orasidagi bog'liqlikni ko'rsating.

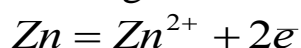
#### Laboratoriya ish-18. Daniel-Yakobi elementi elektr yurituvchi kuchini o'lchash

**Ishning nazariy qismi:** Kompensatsion zanjir yordamida Daniel-Yakobi elementi E.Yu.K. o'lchanadi. Daniel-Yakobi elementi quyidagicha tuzilgan. Mis plastinka mis(II)-sulfat tuzi va rux plastinka rux sulfat tuzi eritmalariga botirilgan bo'lib, tuz ko'prigi orqali bir-biri bilan tutashtirilgan (rasm-30) bo'ladi.

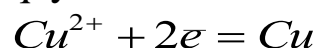
Bu elementning ishlash negizida ruxning mis sulfat eritmasidan misni siqib chiqarish reaksiyasi yotadi.



Shuningdek, anodda ruxning oksidlanishi sodir bo'ladi.



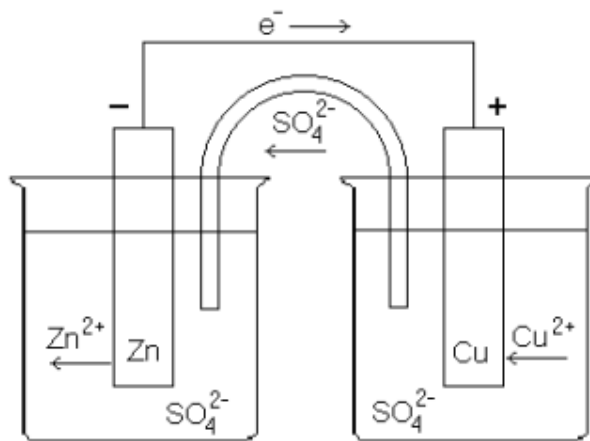
Katodda esa misning qaytarilishi sodir bo'ladi.



Daniel - Yakobi elementining umumiy ko‘rinishi quyidagicha yoziladi.



**Ishning bajarish tartibi:** Mis va rux plastinkalari sirti qumli qog‘oz bilan yaxshilab tozalaniladi. Ikkita kimyoviy stakanlarga  $ZnSO_4$  va  $CuSO_4$  eritmalari quyiladi. So‘ngra stakanlarga tozalangan mis va rux plastinkalari botiriladi. Natijada mis va rux elektrodleri hosil bo‘ladi. Bu elektrodler tuz ko‘prigi (KCl ning to‘yingan eritmasi) bilan birlashtiriladi. Hosil bo‘lgan galvanik element kompensatsion qurilmaga birlashtiriladi. Qurilma yordamida hosil bo‘lgan galvanik elementning E.Yu.K.i  $ZnSO_4$  va  $CuSO_4$  larning turli konsentratsiyali eritmalari uchun o‘lchanadi. Olingan natijalar II.6-jadvalga kiritiladi.



**Rasm-30.** Daniel-Yakobi elementining tuzilishi.

So‘ngra eritmalarning konsentratsiyalarini bilgan holda, Nernst tenglamasi yordamida

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \quad (II.53)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \quad (II.54)$$

nazariy jihatdan E.Yu.K. qiymati hisoblanadi va tajribada olingan qiymatlar bilan solishtiriladi. Nazariy jihatdan hisoblashda standart elektrod potentsiallar va aktivlik koeffitsiyentining o‘rtacha qiymatlari berilgan konsentratsiyalar uchun turli kimyoviy manbalardan olinadi.

*Jadval-II.6*

Konsentratsiya, g-ekv/l		$E_{Cu}, v$	$E_{Zn}, v$	E.Yu.K., v	E.Yu.K, Nernst formulasi	o‘lchashdagi xato
CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>					
1	1					
1	0,01					
0,01	1					
0,01	0,01					

## Nazorat savollari

1. Galvani potensial deb nimaga aytiladi?
2. Volta potensial deb nimaga aytiladi?
3. Galvani potensialni nazariy jihatdan hisoblash mumkinmi?
4. Volta potensialni nazariy jihatdan hisoblash mumkinmi?
5. Fazalar chegarasida potensial sakrashning hosil bo'lishini tushuntiring.
6. Daniel-Yakobi elementining ishlash prinsipini tushuntirib bering.
7. Daniel-Yakobi elementida sodir bo'ladigan reaksiyalarni yozing.
8. Daniel-Yakobi elementi E.Yu.K.ni hisoblash formulasini keltirib chiqaring.

## §4. Kimyoviy va konsentratsion zanjirlar Nazariy qism

Elektrokimyoviy sistemalarni tashkil etgan elektrodning tabiatiga va xossalriga qarab zanjirlar kimyoviy va konsentratsion zanjirlarga bo'linadi.

Kimyoviy zanjirlarda elektr energiyasi manbai sifatida kimyoviy reaksiya yotadi. Elektrodlar esa bir-biridan kimyoviy xossalari bilan farqlanadi. Bunday zanjirlar ikki elektrolitli va bir elektrolitli bo'ladi. Ikki elektrolitli zanjirga Daniel – Yakobi elementi misol bo'la oladi.

Bir elektrolitli zanjirlar ikki ko'rinishda bo'ladi. Birinchi ko'rinishda zanjirdagi birinchi elektrodda elektrolit kationi hisobidagi reaksiya sodir bo'lsa, ikkinchi elektrodda esa elektrolit anioni hisobida reaksiya boradi. Misol sifatida quyidagi zanjirni ko'ratish mumkin.



Elektrodlari tabiatlari jihatidan bir xil, ammo elektrod reaksiyalariga ishtirok etayotgan elektrolitlarning aktivliklari bilan farqlanadigan zanjirlarga konsentratsion zanjirlar deyiladi. Bunday zanjirlarda energiya konsentratsiyalarning tenglashuvi natijasida hosil bo'ladi. Konsentratsion zanjirlar ikkiga bo'linadi: elektrolit tashuvchi (ion tashib ishlovchi) va elektrolit tashimaydigan (ion tashimasdan ishlovchi).

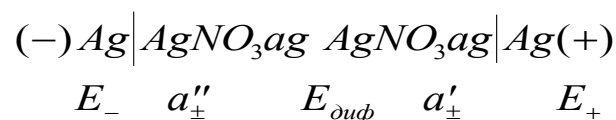
1) Elektrolit tashimaydigan zanjirlar:

a) bir xil elektrodli va tabiati jihatidan bir xil, lekin konsentratsiyalari har xil bo'lgan elektrolitlardan iborat zanjirlar (elektrolitlar orasida o'zaro ta'sir yo'q).

b) ikki qotishmadan iborat elektrodlar va bitta elektrolitning turli konsentratsiyali eritmalaridan iborat zanjirlar.

c) elektrodlarda turli bosimga ega bo'lgan gazdan va bitta elektrolitdan iborat zanjirlar.

2) Ikkita bir xil elektrodli va elektrolitning turli konsentratsiyali ikki eritmasidan iborat zanjirga ion tashib ishlovchi konsentratsion zanjir deyiladi. Bunday zanjirdagi eritmalar o'zaro ta'sirda bo'lishadi va buning natijasida eritmalar orasida diffuzion potensial vujudga keladi. Bu potensial konsentratsiyasi katta bo'lgan eritmadan konsentratsiyasi kichik bo'lgan eritmaga ionlar (kation va anionlar) harakati tufayli vujudga keladi. Misol sifatida quyida kumush elektrodli zanjir ko'rib chiqiladi.

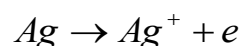


Bunday zanjirning o'ng tomonidagi eritmaning konsentratsiyasi katta bo'ladi. Natijada eritmada ionlar o'ngdan chap tomonga harakatlanadi,  $NO_3^-$  ioni tezligi  $Ag^+$  ioni tezligidan ko'ra tezroq bo'ladi, shuning uchun ikki eritma chegarasida diffuzion potensial hosil bo'ladi. Chegaradan eritma hajmiga borgan sari  $E_{dif}$  kamayib, oxirida nol qiymatni qabul qiladi. Bunday zanjirning elektr yurituvchi kuchi quyidagiga teng bo'ladi:

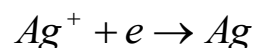
$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

$$\varphi_2 = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2 \quad (II.55)$$

Agar  $a_1 < a_2$ , bo'lsa, u holda  $\varphi_1 < \varphi_2$  bo'ladi, zanjirda birinchi elektrod katod vazifasini bajarib, unda



reaksiya sodir bo'ladi va elektrod (-) zaryadlanadi. Ikkinchi elektrodda teskari jarayon sodir bo'ladi:



va elektrod (+) zaryadlanadi. Zanjirning E.Yu.K. quyidagicha ifodalanadi:

$$E = \varphi_A - \varphi_K = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (II.56)$$

Suyultirilgan eritmalar uchun E.Yu.K. quyidagi formulalar orqali ifodalanadi:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.57})$$

$$A_k = n_k RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.58})$$

$$A_a = n_a RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.59})$$

bu yerda:  $n_k$  va  $n_a$  – kation va anionlarning tashish soni. 1 gramm-mol HCl tashishining umumiy ishi quyidagiga teng:

$$A = A_k + A_a \quad (\text{II.60})$$

$$A = (n_k - n_a) RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.61})$$

$$\varphi_g = \frac{A}{nF} = (n_k - n_a) \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.62})$$

Agar  $n_k + n_a = 1$  bo'lsa, u holda

$$n_k = \frac{u_k}{u_k + u_a} \quad (\text{II.63})$$

$$\varphi_g = (2n_k - 1) RT / nF \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.64})$$

$$\varphi_g = \frac{u_k - u_a}{u_k + u_a} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.65})$$

bu yerda:  $u_k$  va  $u_a$  – kation va anionlar harakatchanligining absolyut tezliklari. Zanjirning E.Yu.K. quyidagi formulalar yordamida aniqlanadi:

$$E = \varphi_a - \varphi_k + \varphi_g \quad (\text{II.66})$$

yoki

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} + (2n_k - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} = 2n_k \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{II.67})$$

Bu tenglama konsentratsion zanjirlardagi diffuzion potensialni nazariy jihatdan hisoblash formulasi.

Bir elektrolitli ikkinchi ko'rinishli konsentratsion zanjirlarning ikkala elektrodlarida elektrolit anioni yordamida reaksiya boradi va elektrodlardan biri gaz elektrodi bo'ladi. Misol sifatida quyidagini



ko'rsatish mumkin.

## Amaliy qism

### Laboratoriya ish-19. Konsentratsion zanjirning elektr yurituvchi kuchinini aniqlash

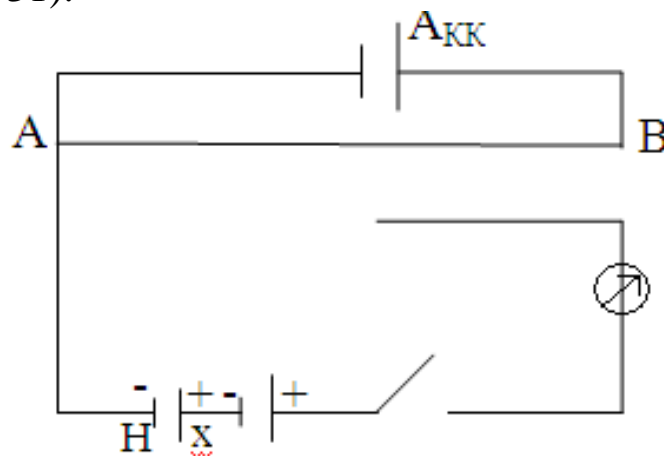
**Asbob va reaktivlar:** E.Yu.K. ni o'lchash uskunasi, yarim elementlar tuzish uchun kerakli ikkita idish, kalit, ikkita bir xil mis yoki rux elektrodleri, mis sulfat yoki rux sulfat eritmalari.

**Ishning maqsadi:** Turli konsentratsiyali eritmalaridan hosil bo'lgan konsentratsion zanjirning E.Yu.Kini o'lchash. Tajribada olingan natijalarni nazariy jihatdan hisoblab topilgan qiymatlar bilan taqqoslash va xatolarni hisoblash.

**Ishning bajarish uslubi:** Quyida berilgan sxema asosida zanjir tuziladi. O'qituvchi ruxsatnomasi asosida to'rt xil konsentratsiyali eritmalar tayyorlanadi. Ikkita yarim element tayyorlanadi va galvanik zanjir tuziladi. So'ngra uning E.Yu.K i o'lchanadi. Olingan natijalar II.7-jadvalga kiritiladi. Aniqlanayotgan zanjirning E.Yu.K.i quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$E_{his} = \frac{0,000198T}{2} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1} \quad (II.69)$$

Tajriba xatosini Daniel- Yakobi elementi E.Yu.K ni o'lchash kabi aniqlanadi (rasm-31).



**Rasm-31.** Konsentratsion zanjirning elektr yurituvchi kuchinini aniqlash asbobi sxemasi. Bu yerda H-Veston elementi, X-aniqlanayotgan element.

*Jadval-II.7*

Tajriba №	Konsentratsiya		$a_1$ mm	$a_2$ mm	$a_n$ mm	$E_x$ , v	$E_{his}$ , v	xato
	$S_1$	$S_2$						
1	0,1	0,1						
2	0,1	1,0						
3	1,0	1,0						
4	1,0	0,1						

## Nazorat savollari

1. Kimyoviy zanjirlar deb qanday zanjirlarga aytiladi? Misollar keltiring.
2. Konsentratsion zanjirlar deb qanday zanjirlarga aytiladi? Misollar keltiring.
3. Qanday zanjirlarga elektrolit tashuvchi (ion tashib ishlovchi) zanjirlar deyiladi? Misollar keltiring.
4. Qanday zanjirlarga elektrolit tashimaydigan (ion tashimasdan ishlovchi) zanjirlar deyiladi? Misollar keltiring.
5. Konsentratsion zanjirning E.Yu.K o'lchash asbobining ishlash prinsipini tushuntirib bering.
6. Konsentratsion zanjirning E.Yu.K. qanday tenglamalar yordamida hisoblash mumkin?

## §5. Elektroliz Nazariy qism

Elektrolit suyuqlanmasi yoki eritmasi orqali elektr toki o'tkazilganda elektrodalarda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga elektroliz hodisasi deyiladi.

Elektroliz hodisasi miqdoriy jihatdan Faradey qonunlari bilan ifodalanadi.

Birinchi qonuni: Elektrodalarda ajralgan moddalar miqdori elektrolit eritmasidan yoki suyuqlanmasidan o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri proporsionaldir.

Ikkinchi qonuni: Turli elektrolitlarning eritmalaridan yoki suyuqlanmalaridan bir xil elektr miqdori o'tkazilganda elektrodalarda ajralib chiqadigan moddalar miqdori ularning kimyoviy ekvivalentiga proporsional bo'ladi.

Elektroliz jarayonida 1g-ekv har qanday modda ajratib olish uchun elektrolit eritmasidan 96485 kulon elektr miqdori o'tkaziladi, bu miqdor Faradey soni deyiladi. Faradey qonunlarini umumlashtiruvchi formula quyidagicha ifolanadi:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96485} \quad (\text{II.70})$$

bu formuladan kimyoviy ekvivalent quyidagicha topiladi:

$$E = \frac{mF}{It} \quad (\text{II.71})$$

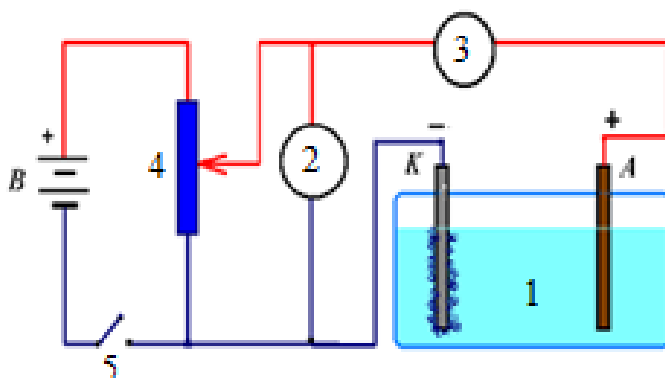
bu yerda:  $m$ -elektrodalarda ajralib chiqadigan moddalar miqdori, g;

$E$ -ajralib chiqadigan moddalarning elektrokimyoviy ekvivalenti;  $I$ -tok kuchi, A;  $t$ -sarflangan vaqt, sek;  $F$ -Faradey soni, 96485 kulon.

### Amaliy qism

#### Laboratoriya ish-20. Misning elektrokimyoviy ekvivalentini aniqlash

Elektrokimyoviy ekvivalentni aniqlovchi asbob 32-rasmda keltirilgan. Asbobning ishlash prinsipi quyidagicha: kalit yopilganda mis elektrodda (katod) mis ajralib chiqadi. Anod (mis) eriydi. Katodda ajralayotgan mis qalin qatlam hosil qilishi uchun, tok kuchini 0,05 A dan oshirmaslik kerak. ( $1\text{m}^2$  katod sirti uchun). Buning uchun tajribani boshlashdandan oldin lineyka bilan katod sirti aniqlanib, tok kuchining maksimal qiymati hisoblanadi. Tajribada olingan katod 1-2 sekund 20-30 % li nitrat kislota eritmasiga botirib qo'yiladi. So'ngra distillangan suv bilan yaxshilab yuviladi. Katodning elektrolitga botirilgan qismini qo'l bilan ushlab mumkin emas! Shundan so'ng katod ampermetrga biriktiriladi, vanna  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  eritmasi bilan to'ldiriladi. Reostat orqali hisoblashga nisbatan biroz ozroq miqdorga ega bo'lgan tok kuchi o'rnatiladi. Katodni voltampermetrdan olib, distillangan suvga yuvib qurutiladi va analitik tarozida tortiladi.



**Rasm-32.** Elektrokimyoviy ekvivalentni aniqlovchi asbob.

1-elektrolitik vanna, 2-voltmetr, 3-ampermetr, 4-reostat, 5-kalit.

Shundan so'ng katodni yana voltampermetrga ulab, tajriba qaytadan boshlanadi. Bu bilan bir vaqtning o'zida tok ulanib, sekundomer orqali vaqtni o'lchash boshlanadi. Tajriba 10-15 minut davom etadi. Agar vaqt davomida tok kuchi kamayib borsa, u holda reostat orqali uni boshlang'ich holatiga qaytariladi. Bir vaqtning o'zida sekundomer va tok kuchini to'xtatib, tajriba tugatiladi. Katodni

elektrolitdan olib, yuvib, quritib, soʻngra tarozida oʻlchanadi. Tajribada aniq natija olish uchun, tajriba uch marta takrorlanadi. Olingan natijalar II.8-jadvalga kiritiladi.

*Jadval-II.8*

<b>Tajriba natijalari</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Ampermetrdagi tok kuchi			
Tajriba oʻtkazilgan vaqt (s)			
Tajribagacha katod ogʻirligi			
Ajralib chiqqan modda miqdori			
Elektrokimyoviy ekvivalent oʻrtacha qiymati			

### **Nazorat savollari**

1. Elektroliz hodisasi deb nimaga aytiladi?
2. Elektrolitlarning suyuqlanmalari elektroliziga misollar keltiring.
3. Elektrolitlar eritmalari elektroliziga misollar keltiring.
4. Faradeyning birinchi qonunini ifodalang.
5. Faradeyning ikkinchi qonunining mohiyatini tushuntiring.
6. Metallarning elektrokimyoviy kuchlanish qatorining mohiyatini tushuntiring.
7. Elektrokimyoviy ekvivalent deb nimaga aytiladi va u qanday hisoblanadi?
8. Faradey sonining mohiyatini tushuntiring.
9. Tipik metallar eritmalari elektroliziga misollar keltiring.
10. Nodir metallar tuzlari eritmalari elektroliziga misollar keltiring.
11. Elektroliz jarayonining xalq xoʻjaligiga qoʻllanilishiga misollar keltiring.

## **§6. Metallar korroziyasi**

Metallar havo, tuz, suv, kislota va ishqor eritmasi taʼsiri ostida yemiriladi. Metallarning tashqi muhit bilan kimyoviy va elektrokimyoviy taʼsirlashuvi natijasida yemirilishi korroziya jarayoni deyiladi.

Korroziya fizik va kimyoviy xususiyati jihatidan ikki xil boʻladi: kimyoviy va elektrokimyoviy. Elektrokimyoviy korroziya metallar elektrolit eritmalari muhitida turganda sodir boʻladi. Korroziya oqibatida oksidlar va gidroksidlar hosil boʻladi. Korroziyaning kimyoviy sababi metallarning oʻz oksid va gidroksidlariga nisbatan beqaror boʻlishidir. Korroziya mexanizmi galvanik element hosil boʻlishi bilan bogʻliqdir.

Metallar sof bo'lmay, ularga ma'lum darajada boshqa g'ayri metallar aralashgan bo'ladi. Metal buyumlar esa, ko'pincha metallarning qotishmalaridan tayyorlanadi. Shuning uchun metall yoki metall buyum elektrolit eritmasiga tushirilsa, galvanik element hosil bo'ladi. Metall bir qutb bo'lsa, undagi aralashma ikkinchi qutb bo'ladi va shu metallning o'zi qutblarni tutashtiruvchi o'tkazgich vazifasini bajaradi. Natijada hosil bo'lgan galvanik elementlar ishlay boshlaydi. Korroziya jarayonida hosil bo'lgan galvanik elementlar mikroelementlar deyiladi. Bu galvanik elementlarning oddiy galvanik elementlardan farqi, ular ko'p qutbli bo'ladi. Mikroelementlarda katod va anod bir-biriga juda yaqin turishi natijasida metall yuzasi yalpi korroziyalanadi. Metall toza bo'lganda ham, uning turli joylarida turli fizik-kimyoviy xossaga ega bo'lganligi natijasida mikroelement hosil bo'lishi mumkin. Masalan, toza alyuminiy yoki temir tayoqchasi bukilsa, bukilgan joyi anod, bukilmagan joyi esa katod bo'ladi. Metallarning bukilgan joyi ko'proq korroziyalanadi.

Elektrokimyoviy korroziya ko'pincha elektr toki ta'siri ostida ham vujudga keladi. Korroziya tezligi elektr toki miqdoriga, bu esa element qutblaridagi potentsiallar ayirmasiga proporsional bo'ladi. Shuningdek korroziyaning borishiga pH ko'rsatkich katta ta'sir etadi.

Metallarning yemirilish xususiyatiga qarab korroziyani uchga bo'lish mumkin:

-bir tekisdagi korroziya, jarayon metallning butun yuzasi bo'ylab bir tekisda tarqaladi;

-joydagi korroziya, metallning ko'proq yuzasi korroziyadan xoli bo'lib, ayrim qismlarida korroziyalanish sodir bo'ladi;

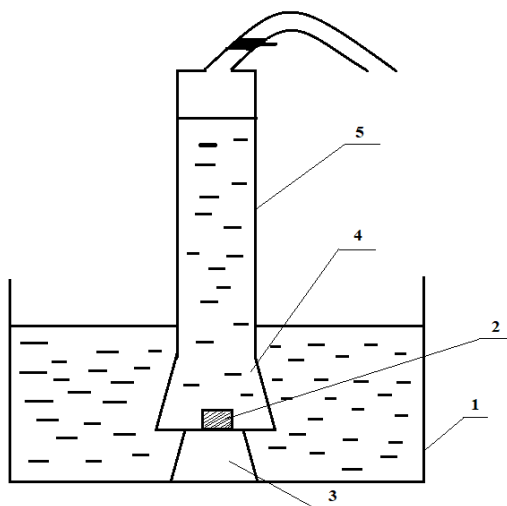
-kristallitlar oralig'idagi korroziya, ya'ni korroziya qavati metallning yirik zarrachasi (kristallit) yoki tashqi qavati orasida bo'ladi. Bu xil korroziya ancha xavflidir, chunki metallning mexanik xossasi buziladi.

### **Laboratoriya ish-21. Cho'yanning kislotali muhitda korroziyalanish kinetikasini o'rganish**

Cho'yanning kislotali muhitda korroziyalanish tezligini ajralib chiqayotgan vodorod hajmi orqali o'rganish mumkin. Vodorod hajmini quyidagi 33-rasmda ko'rsatilgan asbob orqali o'lchash mumkin.

**Ishning bajarish tartibi:** Tajriba uchun cho'yan namunasi olinib, uning yuzasi aniqlanadi, suv bilan yaxshilab yuvib, filtr qog'oz bilan quritiladi. So'ngra namunani pinset bilan olib, kimyoviy stakan ichidagi

tigelga joylashtiriladi. Namuna byuretkali voronka bilan yopiladi. Asbob tajribaga tayyor bo'lgandan so'ng, stakanga kislota quyiladi, stakandan byuretkaning yuqori qismigacha kislota shimiriladi va jo'mrak yopiladi. Byuretkada kislotaning egallagan hajmi tajribaning boshlanish nuqtasi va vaqti deb olinadi. Har 10 *min.* oralig'ida ajralib chiqayotgan vodorod hajmi yozib boriladi.



**Rasm-33.** Ajralib chiqayotgan vodorod hajmi orqali cho'yanning kislotali muhitda korroziyalanish tezligini aniqlovchi asbob.

1-stakan eritma bilan; 2-cho'yan namunasi; 3-tigel; 4-voronka; 5- byuretk.

Olingan natijalar II.9-jadvalga kiritiladi.

*Jadval-II.9*

Namuna nomi	Har 10 min. davomida ajralgan vodorod hajmi, ml					Namuna yuzasi, $sm^2$
	10	20	30	40	50	

Ajralgan vodorod hajmining vaqtga bog'liqlik grafigini chizing, absissa o'qiga sarflangan vaqtni, ordinata o'qiga esa  $1 sm^2$  namuna yuzasidan ajralgan vodorod hajmini qo'ying.

Quyidagi tenglama yordamida korroziyalanishning o'rtacha tezligini ( $sm^3/sm^2 \cdot soat$ )da hisoblang:

$$K_{hajm} = \frac{V}{S\tau} \quad (II.72)$$

bu yerda:  $V$ -ajralgan vodorod hajmi,  $sm^3$ ;  $S$ -sirt yuzasi,  $sm^2$ ;

### Nazorat savollari

1. Korroziya hodisasi deb nimaga aytiladi?
2. Korrozion jarayonlar klassifikatsiyasini ta'kidlab bering.

3. Kimyoviy korroziya deb nimaga aytiladi?
4. Elektrokimyoviy korroziya deb nimaga aytiladi?
5. Ingibitorlar nima va ularga misollar keltiring.
6. Metallar aralashmasi (qotishmalar) korroziyasiga misollar keltiring.
7. Korroziyaga qarshi kurash usullariga misollar keltiring.
8. Metallarning passiv holati. Passivlikni yo'qotish usullari ko'rsating.
9. Korroziya mexanizmini tushuntiring.
10. Kimyoviy va elektrokimyoviy korroziyaga misollar keltiring.

## II-BOBGA DOIR MASALALAR

### Elektrolitlar eritmalari xossalariga doir namunaviy masalalar

**Masala-1.** 0,135 molyarli propion kislotasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi  $4,79 \cdot 10^{-2} \text{ sm} \cdot \text{m}^{-1}$  ga teng. Agar  $\text{H}^+$  va  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$  ionlarining absolyut harakatchanliklari mos ravishda  $349,8 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  va  $37,2 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ga teng bo'lsa, eritmaning dissotsilanish konstantasini, ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini va pH ni hisoblang.

**Yechimi:**

$\lambda^0 = \lambda_+ + \lambda_-$  formuladan  $\lambda^0$  hisoblanadi.

$$\lambda^0 = 349,8 + 37,2 = 387,0 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\lambda = \frac{x}{c}$  formuladan  $\lambda$  hisoblanadi.

$$\lambda = \frac{4,79 \cdot 10^{-2}}{0,135} = 3,55 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$$

formuladan,  $\alpha$  hisoblanadi.

$$\alpha = \frac{3,55}{387,0} = 0,009$$

Osvaltning suyultirish qonunidan foydalanib, K hisoblanadi.

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{0,009^2 \cdot 0,135}{1-0,009} = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}^+] = \alpha c = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[1,24 \cdot 10^{-3}] = 2,91$$

**Masala-2.**  $18^\circ\text{C}$  haroratda 5% li  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanli  $4,38 \text{ sm} \cdot \text{m}^{-1}$  ga, zichligi  $1,038 \text{ g/sm}^3$  ga

teng.  $\text{Mg}^{2+}$  va  $\text{NO}_3^-$  ionlarining harakatchanligini mos ravishda 44,6 va 62,6  $\text{sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{g} - \text{ekv}^{-1}$  ga teng bo'lsa, eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi va dissotsiyalanish darajasini hisoblang.

**Yechimi:**

$$C = \frac{w \cdot \rho}{M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_3}}$$

formuladan foydalanib, eritmaning molyar va so'ngra normal konsentratsiyalari hisoblanadi.

$$C = \frac{0,05 \cdot 1,038}{148} = 0,35 \text{ mol/l}$$

yoki

$$0,7 \text{ g} - \text{ek/l} \quad \lambda = \frac{\chi}{C}$$

formuladan foydalanib,  $\lambda$  aniqlanadi.

$$\lambda = \frac{4,38}{0,70} = 62,5 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{g} - \text{ekv}^{-1}$$

$$\lambda^0 = \lambda_+ + \lambda_- = 44,6 + 62,6 = 107,2 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{g} - \text{ekv}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$$

dan foydalanib, dissotsiyalanish darajasi hisoblanadi.

$$\alpha = \frac{62,7}{107,2} = 0,583$$

**Masala-3.**  $18^\circ\text{C}$  haroratda  $\text{BaCO}_3$  ning to'yingan eritmasi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi  $2,540 \cdot 10^{-3} \text{ sm} \cdot \text{m}^{-1}$  ga teng. Suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi  $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{g} - \text{ekv}$  ga teng.  $\text{BaCO}_3$  ni to'liq dissotsiyalanadi deb hisoblab,  $18^\circ\text{C}$  da suvda eruvchanligini hisoblang.

**Yechimi:**

$$\begin{aligned} \chi(\text{BaCO}_3) &= \chi(\text{eritma}) - \chi(\text{H}_2\text{O}) = 2,540 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-5} \\ &= 2,495 \cdot 10^{-3} \text{ sm} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda^0(\text{BaCO}_3) &= \lambda^0(\text{Ba}^{2+}) + \lambda^0(\text{CO}_3^{-2}) = 55 + 66 \\ &= 121 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{g} - \text{ekv}^{-1} \\ &= 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{g} - \text{ekv}^{-1} \end{aligned}$$

$$C = \frac{\chi}{\lambda^0} = \frac{2,495 \cdot 10^{-3}}{1,21 \cdot 10^{-2}} = 0,206 \text{ g} - \text{ekv} \cdot \text{m}^{-3} = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

## Mustaqil yechish uchun masalalar

1.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda absolyut toza suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblang. Suvning ion ko'paytmasi  $1,00 \cdot 10^{-14}$  ga teng.

2.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  va  $\text{AgNO}_3$  larning cheksiz suyultirilgan eritmalari ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari mos ravishda 149,9; 145,0 va  $133,4 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ga teng bo'lsa,  $25^{\circ}\text{C}$  da  $\text{AgCl}$  ning cheksiz suyultirilgan eritmasi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi qiymatini hisoblang.

3.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  va  $\text{CH}_3\text{COONa}$  larning cheksiz suyultirilgan eritmalari ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari mos ravishda 425,0; 128,1 va  $91,0 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ga teng bo'lsa,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ning cheksiz suyultirilgan eritmasi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

4. Ammoniy gidroksidning dissotsiyalanish darajasi 0,01 ga, dissotsiyalanish konstantasi  $1,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  ga teng bo'lsa, ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi aniqlang.

5.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda  $0,01 \text{ mol/l}$  konsentratsiyali kuchsiz bir asosli kislotaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi  $16,0 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ga,  $0,001 \text{ mol/l}$  konsentratsiyada esa  $48,4 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ga teng bo'lsa, shu kislotaning cheksiz suyultirilgan eritmasi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini va dissotsiyalanish konstantasini hisoblang.

6.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda  $0,0062 \text{ mol/l}$  konsentratsiyali kuchli elektrolit eritmasi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi  $109,9 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ga teng bo'lsa, cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi qiymati qanday bo'ladi?

7.  $18^{\circ}\text{C}$  haroratda 4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kislota eritmasi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi  $0,168 \text{ sm} \cdot \text{sm}^{-1}$  ga, zichligi  $1,026 \text{ g/sm}^3$  ga teng. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

8.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda  $\text{AgCl}$  ning suvdagi to'yingan eritmasi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi  $2,28 \cdot 10^{-4} \text{ sm} \cdot \text{sm}^{-1}$  ga teng.  $\text{AgCl}$  ning suvda eruvchanligini hisoblang.

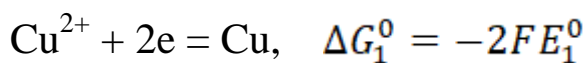
9.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda  $\text{LiBr}$  ning suvdagi eritmasida  $\text{Li}^+$  ionlari umumiy tokning qanday qismini tashiydi.

10.  $25^{\circ}\text{C}$  haroratda  $0,000159$  molyarli sirka kislotaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi  $12,77 \text{ sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ga teng. Kislotaning dissotsiyalanish konstantasi va eritmaning pH ni hisoblang.

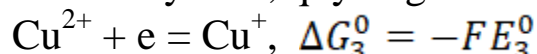
## Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasiga doir namunaviy masalalar

**Masala-1.** Jadvaldan foydalanib,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  elektrodining standart elektrod potensialini hisoblang.

**Yechimi:**



Birinchi tenglamadan ikkinchisini ayirsak, quyidagi hosil qilinadi:



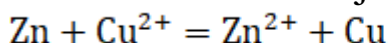
Bu tenglamadan foydalanib

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0,$$

$$E_3 = 2E_1^0 - E_2^0 = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = +0,153V$$

**Masala-2.**  $\Delta H_f^0$  va  $S^0$  qiymatlarini jadvaldan olib, rux-mis elementi uchun E.Yu.K.va uning  $25^0\text{C}$  dagi harorat koeffitsiyentini hisoblang.  $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$  deb qabul qiling.

**Yechimi:** Zanjirda quyidagi reaksiya boradi.



	Zn	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	Cu
$\Delta H_f^0, \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$	0	15,39	-36,43	0
$S^0, \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	9,94	-23,60	-25,45	7,96

Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosaga asosan

$$\Delta H_g^0 = \sum_{\text{max}} \Delta H_f^0 - \sum_{\text{dast}} \Delta H_f^0 = -36,43 + 0 - 15,39 = -5,182$$

kkal/mol

$$\Delta S^0 = S_{\text{Zn}^{2+}}^0 + S_{\text{Cu}}^0 - S_{\text{Zn}}^0 - S_{\text{Cu}^{2+}}^0 = -25,45 + 7,96 - 9,94 + 23,60 = -3,83 \text{ kkal/mol}$$

$$\Delta G = -nFE = \Delta H - T\Delta S = -51820 - 298(-3,83) = -50679 \text{ kal/mol} = -212,04 \text{ kJ/mol}$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-50679 \cdot 4,184}{2 \cdot 96487} = 1,099 \text{ V}$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\Delta S}{nF} = \frac{-3,83 \cdot 4,184}{2 \cdot 96487} = -8,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

quyidagi formuladan foydalanib, hisoblanadi.

$$E = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$1) E = 1,358 - 0,059 \left( \lg 0,1 \cdot 0,796 - \frac{1}{2} \lg 2 \right) - 0,059 \left( \lg 0,1 \cdot 0,796 - \frac{1}{2} \lg 1 \right)$$

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{nF} \left( \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{1}{2} \lg P_{\text{Cl}_2} \right) = 1,358 - 0,059 \left( \lg 0,1 \cdot 0,796 - \frac{1}{2} \lg 2 \right) = 1,432 \text{ V}$$

**Masala-3.** Quyidagi jadvaldan foydalanib qaytar zanjirda sodir boʻladigan reaksiyaning  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$  entalpiya oʻzgarishini va ajralib chiqqan issiqlik miqdorini hisoblang.

T, K	273	276
E, v	1,0960	1,0961

**Yechimi:**

$$\Delta H = nF \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right]$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{0,0001}{3}$$

$$\Delta H = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \left( 273 \cdot \frac{103^{-4}}{3} - 1,096 \right) = -2,1 \cdot 10^8 \text{ J}$$

$$Q = T\Delta S = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T \cdot nF = \frac{0,0001}{3} \cdot 273 \cdot 2 \cdot 96500 = 1,755 \cdot 10^6 \text{ J/kg} - \text{ekv}$$

**Masala-4.** 298 K haroratda quyidagi zanjirning

$\text{Pb} + 2\text{AgJ} = \text{PbJ}_2 + 2\text{Ag}$  E.Yu.K. 0,2107v ga, E.Yu.K.ning harorat koeffitsiyenti  $dE/dT=1,38 \cdot 10^{-4} \text{ v/K}$  ga teng. Reaksiyaning issiqlik effekti va elektr energiyasi miqdorini hisoblang.

**Yechimi:**

Reaksiyaning issiqlik effektini quyidagi formula asosida hisoblanadi.

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

$$\Delta H = -2 \cdot 96500(0,2107 + 298 \cdot 1,38 \cdot 10^{-4}) = -48600 \text{ J}$$

$$\Delta H = -48600 \text{ J} = -48,6 \text{ kJ}$$

Elektr energiyasi miqdori quyidagicha hisoblanadi:

$$-\Delta G = W_{\max} = nFE$$

$$W_{\max} = 2 \cdot 95600 \cdot 0,2107 = 40700 \text{ J} = 40,7 \text{ kJ}$$

Qaytar jarayonga bajarilgan ish

$$Q_p = \Delta H + W_{\max} = -48,6 + 40,7 = -7,9 \text{ kJ}$$

**Masala-5.** 298K haroratda quyidagi elektrokimyoviy zanjirning Pb, PbSO<sub>4</sub> | Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> || Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Hg

*to'yingan eritma*

termodinamik kattaliklaridan foydalanib E.Yu.K.ni va harorat ko'effitsiyentini toping.

**Yechimi:**

Hisoblashlar uchun quyidagi tenglamalardan foydalaniladi:

$$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p ;$$

$$\Delta S = \sum \nu_i S_{i(\text{oxirgi})} - \sum \nu_i S_{i(\text{dastlabki})}$$

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

Ma'lumotnomadan:

Modda	Hg <sub>(C)</sub>	PbSO <sub>4</sub>	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pb
S <sup>0</sup> , J/mol·K	76,1	148,67	100,83	64,85
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , kJ/mol	0	-918,1	-742,0	0

reaksiyaning entropiya o'zgarishi

$$\Delta S^0 = 2S_{\text{Hg}}^0 + S_{\text{PbSO}_4}^0 - S_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}^0 - S_{\text{Pb}}^0 = 2 \cdot 76,1 + 148,67 - 100,83 - 64,85 = 135,19 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$\Delta S^0 = 135,19 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)}$$

E.Yu.K.ning harorat ko'effitsiyenti quyidagiga teng bo'ladi:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{nF} = \frac{135,19}{2 \cdot 96500} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}$$

Elektrokimyoviy reaksiyaning issiqligi

$$\Delta H^0 = \Delta H_{f, \text{PbSO}_4}^0 - \Delta H_{f, \text{Hg}_2\text{SO}_4}^0 = -918,1 - (-742,0) = -176,11 \text{ kJ/mol}$$

Zanjirning E.Yu.K.

$$E = -\frac{\Delta H}{2F} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = -\frac{176,1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 96500} + 298 \cdot 1,85 \cdot 10^{-4} = 0,968 \text{ v}$$

### Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 25<sup>0</sup>C da Hg<sup>2+</sup>/Hg va Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>/2Hg elektrodlarining standart elektrod potentsiallari mos ravishda 0,860 va 0,796 v.ga teng. Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> elektrodining oksidlanish-qaytarilish potentsialini hisoblang.

2. Jadvaldan foydalanib, Fe<sup>3+</sup>/Fe elektrodi uchun standart elektrod potentsialini hisoblang. Fe<sup>2+</sup>/Fe va Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> elektrodleri qiymatlari jadvaldan olinsin.

3. Standart elektrod potentsiallar qiymatlaridan foydalanib, 25<sup>0</sup>C haroratda HgCl<sub>2</sub> ning suvda eruvchanligi va epuvchanlik koeffitsiyentini hisoblang.

4. 25<sup>0</sup>C haroratda standart elektrod potentsiallar jadvalidan foydalanib, 2Cu<sup>+</sup> ↔ Cu<sup>2+</sup> + Cu<sup>+</sup> disproporsiyalanish reaksiyasining muvozanat holatidagi konsentratsiyasini hisoblang.

5. 25<sup>0</sup>C haroratda elektrod potentsiallar jadvalidan foydalanib, ZnSO<sub>4</sub> + Cd ↔ CdSO<sub>4</sub> + Zn reaksiyaning muvozanat holatidagi konsentratsiyasini hisoblang.

6. 25<sup>0</sup>C haroratda toza suvdagi vodorod elektrodining potentsialini hisoblang.

7. Pb + 2AgCl = PbCl<sub>2</sub> + 2Ag reaksiya bo'yicha ishlaydigan zanjirning issiqlik effekti -105,1 kJ·mol<sup>-1</sup> ga teng. Bu elementning 298 K haroratdagi E.Yu.K. 0,4901v ga teng. Zanjirning 293K dagi E.Yu.K. hisoblang.

8. ½Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Ag = AgCl + Hg qaytar reaksiyada boradigan zanjirning E.Yu.K. 298K haroratda 0,456v ga, 293K da esa 0,439v ga teng. Reaksiyaning ΔG, ΔH va ΔS larini hisoblang.

9. 273K temperaturada Zn + 2Ag = ZnCl<sub>2</sub> + 2Ag reaksiya bo'yicha ishlaydigan zanjirning E.Yu.K. 1,015v, E.Yu.K.ning harorat koeffitsiyenti 4,02·10<sup>-4</sup>v/K ga teng. Reaksiyaning issiqlik effektini aniqlang.

10. 273K haroratda zanjirning standart E.Yu.K. 0,6753v, CdCl<sub>2</sub> va AgCl larning standart hosil bo'lish issiqliklari mos ravishda -389,7 va -126,9 kJ·mol<sup>-1</sup> ga teng bo'lsa, quyidagi Cd + 2AgCl = CdCl<sub>2</sub> + 2Ag reaksiyada entropiya o'zgarishini hisoblang.

11. Agar 273K haroratda zanjirning E.Yu.K.1,0690v ga, 276 K da esa 1,0961v ga teng bo'lsa,  $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$  reaksiya bo'yicha ishlaydigan zanjirda entalpiya va entropiya o'zgarishini hisoblang.

12. Agar  $\Delta H$  va  $\Delta S$  larning qiymatlari mos ravishda  $-298,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  va  $7,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  bo'lsa, 303K temperatyra Veston elementining E.Yu.K. hisoblang.  $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{-2}$

13. Agar rux elektrodining standart elektrod potentsiali 0,763v, kadmiy elektrodining standart elektrod potentsiali - 0,402v ga teng bo'lsa,  $\text{Zn} + \text{CdSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cd}$  reaksiya uchun zanjir tuzing, elektrolarda boradigan reaksiyalarni yozing va muvozanat konstantasini hisoblang.

14. 25<sup>0</sup>C haroratda uchta elektrodning E.Yu.K.lari mos ravishda 0,01; 0,10 va 1,00v ga teng. Elektrolarda sodir bo'ladigan reaksiyalarda bittadan elektronlar ishtirok etsa, reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblang.

15. 293K haroratda suv, glitserin va etanollarning dielektrik doimiyliklari mos ravishda 78,25; 56,20 va 31,20 ga teng bo'lsa, KCl molekulasiining effektiv diametri 0,41 nm ga teng ekanligini hisobga olib, Debay – Xyukkel tenglamalaridan foydalanib, KClning suvda, glitserinda va etanolda hosil qilgan 0,01 molyarli eritmalari tarkibidagi ionlarning o'rtacha aktivlik koeffitsiyentlarini hisoblang.

### III-BOB. KINETIKA

#### §1. Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari

Kimyoviy kinetika fizikaviy kimyoning bir bo‘limi bo‘lib, u kimyoviy reaksiyalar tezligini, reaksiyalarning o‘tish mexanizmini hamda reaksiya tezligiga turli omillarning ta‘sirini o‘rganadi. Reaksiya davomida sodir bo‘ladigan barcha elementar bosqichlar yig‘indisiga reaksiya mexanizmi deyiladi.

Vaqt va hajm birligida reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining miqdori o‘zgarishiga reaksiya tezligi deyiladi.

$$W = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (\text{III.1})$$

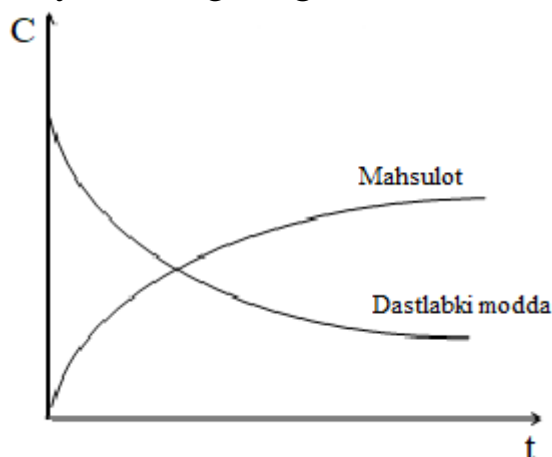
bu yerda:  $W$ - reaksiya tezligi,  $t$ – sarflangan vaqt,  $V$  -hajm,  $n$  – mollar soni (modda miqdori).

Agar  $V = \text{const}$  bo‘lsa, u holda

$$W = \pm \frac{dC}{dt} \quad (\text{III.2})$$

bo‘ladi, bu yerda  $C$ –reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasi.

Quyidagi 34-rasmda vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining o‘zgarishi ko‘rsatilgan.



**Rasm-34.** Vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining o‘zgarishi.

O‘zgarmas haroratda reaksiya tezligiga reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasi to‘g‘ri proporsionaldir.

Masalan:  $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons$  reaksiya mahsulotlari reaksiyasi uchun tezlik

$$W = k \cdot C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B} \quad (\text{III.3})$$

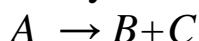
ko‘rinishga ega bo‘ladi. Bu yerda  $\nu_A$ ,  $\nu_B$  – butun sonlar,  $k$  – proporsionallik koeffitsiyenti bo‘lib, o‘zgarmas haroratda har bir

reaksiya uchun doimiy kattalik hisoblanadi va tezlik konstantasi deyiladi.

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan molekulyarligi va tartibiga ko'ra tasniflanadi.

Molekulyarlik bir vaqtda haqiqatdan to'qnashib reaksiyaga kirishgan molekulalar soni bilan belgilanadi. Monomolekulyar, bimolekulyar va uchmolekulyar reaksiyalar mavjud. Uchdan ortiq molekulaning bir vaqtda bir nuqtada to'qnashish ehtimoldan uzoq bo'lganligi sababli amalda uchmolekulyardan ortiq molekulyar reaksiyalar uchramaydi. Ko'pchilik reaksiyalar bimolekulyardir.

Monomolekulyar reaksiyalarni quyidagi

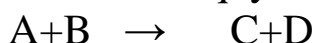


sxema bilan ifodalash mumkin. Bunday reaksiyalar qatoriga parchalanish va ichki molekulyar qayta guruhlanish reaksiyalari kiradi. Bunday reaksiyalar tezligi massalar ta'siri qonuniga muvofiq

$$w = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{III.4})$$

ko'rinishga ega bo'ladi.  $k$ - reaksiyaning tezlik konstantasi bo'lib, o'lchov birligi – vaqt<sup>-1</sup> ga teng.

Bimolekulyar reaksiyalar bir modda molekulasi bilan fazada to'qnashuvi yoki bir moddaning ikki molekulasi o'zaro to'qnashish natijasida sodir bo'ladigan reaksiyalar. Bimolekulyar reaksiyalar sxemasi quyidagicha bo'ladi.



Ularning kinetik tenglamasi esa

$$W = -\frac{dc}{dt} = kC_1C_2 \quad (\text{III.5})$$

ko'rinishga ega bo'ladi.

Uchmolekulyar reaksiyalar bir vaqtda uchta molekulaning to'qnashishi natijasida sodir bo'ladi. Umumiy sxemasi

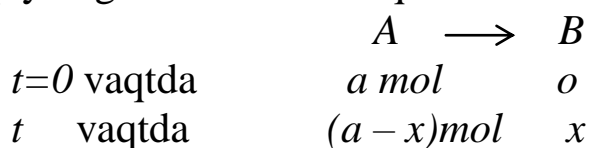


shaklida yoziladi.

Reaksiya tezligining konsentratsiya bilan qanday bog'langanligiga qarab barcha reaksiyalar ma'lum tartibga ega. Reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajasiga ko'tarilganligiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tartibi o'sha darajani ko'rsatgan songa teng. Reaksiyaning tartibi empirik ravishda topiladi.

## §2. Birinchi tartibli qaytmas reaksiyalar

Birinchi tartibli qaytmas reaksiyalarning kinetik tenglamasini quyidagicha keltirib chiqarish mumkin:



Birinchi tartibli qaytmas reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishayotgan modda konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional. Agar  $t=0$  vaqtda dastlabki modda miqdori  $a \text{ mol}$  bo'lib va  $t$  vaqtda  $x \text{ mol}$  miqdori reaksiyaga kirishsa,  $(a-x) \text{ mol}$  miqdori ortib qoladi. U holda  $t$  vaqt oralig'ida  $A$  modda miqdori quyidagicha bo'ladi:

$$C_A = \frac{a-x}{V} \quad (\text{III.6})$$

$$W = k_1 C_{A_1}^{V_1} \cdot C_{A_2}^{V_2} \cdot \dots \cdot C_{A_n}^{V_n} \quad (\text{III.7})$$

tenglamaga asosan, quyidagi hosil bo'ladi:

$$\frac{dx}{Vdt} = \frac{k}{V}(a-x) \quad (\text{III.8})$$

oxirgi tenglamaning ikkala tomonini  $V$  ga qisqartirilsa, birinchi tartibli bir tomonlama qaytmas reaksiya kinetik tenglamasining differensial ko'rinishi hosil bo'ladi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (\text{III.9})$$

bu tenglamaning o'zgaruvchilarni bir tomonga olinsa:

$$\frac{dx}{a-x} = k \cdot dt \quad (\text{III.10})$$

ko'rinishdagi tenglama hosil bo'ladi. Bu tenglama integrallansa,

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int k \cdot dt \quad (\text{III.11})$$

ko'rinishga ega bo'ladi. Integrallangandan so'ng hosil bo'ladi:

$$-\ln(a-x) = k_1 t + c \quad (\text{III.12})$$

Chegaraviy sohalar hisobga olinsa, quyidagi tenglamalar yordamida  $x=0$ ,  $t=0$  birinchi tartibli qaytmas reaksiya tezlik konstantasining integral ko'rinishi kelib chiqadi.

$$-\ln a = c \quad (\text{III.13})$$

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a \quad (\text{III.14})$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (\text{III.15})$$

$$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{III.16})$$

Birinchi tartibli qaytmas reaksiya tezlik konstantasining o'lchov birligi  $\text{vaqt}^{-1}$  ga teng bo'ladi. Oxirgi tenglama potenslansa, quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi va bu tenglama orqali  $t$ -vaqtdagi dastlabki moddaning miqdorini aniqlash mumkin:

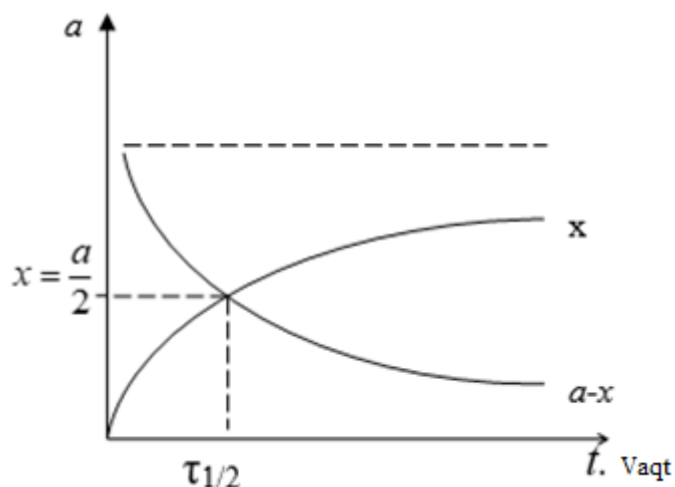
$$\frac{a}{a-x} = e^{k_I t} \quad (\text{III.17})$$

$$a-x = a \cdot e^{-k_I t} \quad (\text{III.18})$$

Xuddi shunday quyidagi tenglama orqali  $t$ -vaqtda hosil bo'lgan moddaning miqdorini aniqlash mumkin.

$$x = a(1 - e^{-k_I t}) \quad (\text{III.19})$$

Vaqt birligi ichida dastlabki va hosil bo'lgan moddalar miqdorlarining o'zgarishi 35-rasmda ko'rsatilgan.



**Rasm-35.** Moddalar miqdorlarining o'zgarishi.

Egri chiziqlarning kesishish nuqtasi dastlabki modda miqdorining yarmi sarflangan vaqtga to'g'ri keladi va bunday vaqtga dastlabki moddaning yarim yemirilish davri deyiladi.

$$x = \frac{a}{2} \quad (\text{III.20})$$

$$\frac{a}{2} = a(1 - e^{-k_I t}) \quad (\text{III.21})$$

$$\frac{1}{2} = 1 - e^{-k_I t} = e^{-k_I t} \quad (\text{III.22})$$

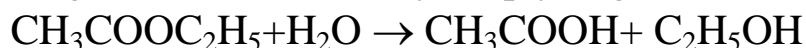
$$\ln 2 = k_I t \quad (\text{III.23})$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_I} = \frac{0,693}{k_I} \quad (\text{III.24})$$

Oxirgi tenglamadan ko‘rinadiki moddaning yarim yemirilish davri birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasiga teskari proporsional.

### Laboratoriya ish-22. Murakkab efirning kislotali muhitda sovunlanish reaksiyasi tezlik konstantasini topish

Etilatsetat efirining sovunlanish reaksiyasi quyidagicha boradi:



Bu reaksiya bimolekulyar bo‘lib, reaksiya davomida ikkala moddaning miqdori o‘zgaradi va tezlik konstantasi

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{III.25})$$

tenglama bilan hisoblanadi. Agar bu reaksiya efirning suyultirilgan suvli eritmasi bilan olib borilsa, u holda jarayon davomida faqat efirning miqdori o‘zgaradi va reaksiya birinchi tartibli bo‘lib qoladi va uning tezlik konstantasi quyidagi tenglama orqali hisoblanadi.

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{III.26})$$

Reaksiya natijasida sirka kislota hosil bo‘ladi va muayyan vaqt oraliqlarida uning konsentratsiyasini ishqor bilan titrlanib, reaksiya tezligi aniqlanadi. Bu jarayonning tezligini oshirish uchun reaksiya xlorid kislota ishtirokida olib boriladi, chunki bu yerda vodorod ionlari katalizator vazifasini bajaradi. Bunda kislota miqdori o‘zgarmaydi va titrlash uchun sarflanayotgan ishqor miqdorining o‘zgarishi reaksiya natijasida hosil bo‘layotgan sirka kislota miqdoriga ekvivalent bo‘ladi.

**Ishning maqsadi:** etilatsetat efirining kislotali muhitda sovunlanish reaksiyasi tezlik konstantasini aniqlashdan iborat.

**Ishning bajarilishi:** Jarayon 20<sup>0</sup>C haroratda olib boriladi. Ishni bajarilish ketma-ketligi quyidagidan iborat bo‘ladi: 250 ml li ikkita kolbaga 1n li xlorid kislota eritmasidan quyilib, tiqinlar bilan yaxshilab mahkamlab, 20<sup>0</sup>C haroratgacha keltiriladi. So‘ngra 100 ml li ikkita konussimon kolbachalarga titrlash uchun 15 ml dan distillangan suv quyiladi va 2-3 tomchidan fenolftalein tomiziladi. Undan keyin kerakli haroratga keltirilgan xlorid kislotali kolbachalardan biriga 2-3 ml murakkab efir quyilib, tezda aralastirilib, aralashmadan 2 ml olib, konussimon kolbachalardan biriga solib, 0,1 n li natriy gidroksid eritmasi bilan titrlanadi. Aniq natija olish uchun bu tajriba ikkinchi kolbachadagi eritma bilan takrorlaniladi. Titrlash uchun sarflangan ishqor eritmasi katalizator vazifasini bajaruvchi xlorid kislota miqdoriga

ekvivalent bo‘ladi. Xuddi shunday tajribalarni har 30 *min.* davomida olib boriladi. 5-6 ta natijalar olingandan so‘ng, kelgusi darsgacha titrlash uchun bitta namuna olib qo‘yiladi. Kelgusi darsda olib qo‘yilgan namuna titrlanib, efirning to‘liq gidrolizlanishdagi qiymati aniqlanadi. Olingan natijalar quyidagi III.1-jadvalga kiritilib, birinchi tartibli kinetik tenglama yordamida reaksiyaning tezlik konstantasi qiymati hisoblaniladi.

*Jadval-III.1*

**Tajribaning hisoblash natijalari**

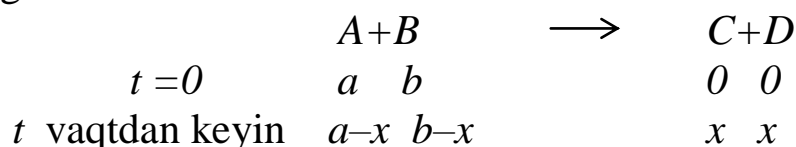
<i>N<sub>o</sub></i>	<i>V<sub>k</sub></i>	<i>V<sub>n</sub></i>	<i>C<sub>u</sub>/C<sub>k</sub>=V<sub>k</sub>/V<sub>n</sub></i>
1			
2			
3			
4			
O‘rtacha			

**Nazorat savollari**

1. Kimyoviy reaksiya tezligi deb nimaga aytiladi?
2. Kimyoviy reaksiya tezligining o‘lchov birligi nimaga teng?
3. Kimyoviy reaksiya tezligi manfiy qiymatga ega bo‘lishi mumkinmi?
4. Kimyoviy kinetikaning asosiy postulatini izohlang.
5. Tezlik konstantasining fizik mohiyatini tushuntiring.
6. Reaksiya tartibi deb nimaga aytiladi?
7. Reaksiya tartibi qanday omillarga bog‘liq?
8. Birinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasining matematik ifodasini keltirib chiqaring.
9. Birinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri nimaga teng?
10. Birinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasining integral va differensial ko‘rinishlarini keltirib chiqaring.

**§3. Ikkinchi tartibli qaytmas reaksiyalar**

Ikkinchi tartibli qaytmas reaksiyalarni umumiy ko‘rinishda quyidagicha ko‘rsatish mumkin:



reaksiya tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$-\frac{d(a-x)}{V \cdot dt} = k' \cdot \frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V} \quad (\text{III.27})$$

bu tenglamaning ikki tomonini  $V$  ga qisqartirsak va  $k'/V = k_{II}$  deb belgilasak:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1'}{V} (a-x)(b-x) \quad (\text{III.28})$$

$$\frac{dx}{dt} = k_{II} (a-x)(b-x) \quad (\text{III.29})$$

hosil bo'ladi. Bu tenglama ikkinchi tartibli qaytmas reaksiyalar kinetik tenglamasining differensial ko'rinishidir.

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_{II} dt \quad (\text{III.30})$$

Bu tenglamaning chap tomoni noaniq koeffitsiyentlar usulida integralanadi. Natijada quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} = \frac{A \cdot b + a \cdot B - (A+B)x}{(a-x)(b-x)} \quad (\text{III.31})$$

Tenglamada kasrlarning maxrajlarini teng, demak suratlari ham tenglashadi,

$$A = -\frac{1}{a-x} \quad B = \frac{1}{a-b} \quad (\text{III.32})$$

A va B koeffitsiyentlar topiladi va ular tenglamaga qo'yiladi:

$$\int \frac{a \cdot x}{(a-x)(b-x)} = \int \frac{A}{a-x} dx + \int \frac{B}{b-x} dx = -\frac{1}{a-b} \int \frac{a \cdot x}{a-x} + \frac{1}{a-b} \int \frac{a \cdot x}{b-x} = -\frac{1}{a-b} \cdot [-\ln(a-x)] + \frac{1}{a-b} [-\ln(b-x)] = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k \cdot t + c \quad (\text{III.33})$$

Bu tenglama integrallangandan so'ng quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k_{II} t + const \quad (\text{III.34})$$

Oxirgi tenglama ikkinchi tartibli qaytmas reaksiyalarning kinetik tenglamasining integral ko'rinishidir. Ikkinchi tartibli qaytmas reaksiyalarning yarim yemirilish davri quyidagicha ifodalanadi:

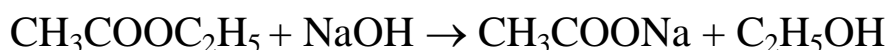
$$\tau_{II} = \frac{1}{k_{II}} \cdot \frac{\frac{a}{2}}{a \left( a - \frac{a}{2} \right)} = \frac{1}{k_{II} a} \quad (\text{III.35})$$

Bu tenglamadan ko‘rinadiki, ikkinchi tartibli qaytmas reaksiyalarning yarim yemirilish davri dastlabki modda miqdoriga teskari proporsional ekanligi ko‘rinadi. Agar modda miqdori o‘rniga konsentratsiya qo‘yilsa, u holda quyidagi ifoda hosil bo‘ladi:

$$\frac{a}{V} = c_0 \quad \tau_{II} = \frac{1}{k_{II}^I \cdot c_0} \quad (\text{III.36})$$

### Laboratoriya ish-23. Murakkab efirning ishqoriy muhitda sovunlanish reaksiyasi tezlik konstantasini topish

Efirning sovunlanish reaksiyasi ishqoriy muhitda quyidagicha o‘tadi:



Bu reaksiya suvli muhitda ishqor salgina ortiqcha bo‘lganda olib boriladi va ikkinchi tartibli mexanizmga o‘tadi, reaksiya tezlik konstantasini hisoblashda olingan namuna hajmini hisobga olib quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Namunadagi moddalar (ishqor) miqdorini bir xil hajmdagi (50 ml aralashmadan) namunalarning konsentratsiyasi aniq bo‘lgan  $C_K$  (mol/l) kislota bilan titrlab topiladi. Namunalar reaksiya sistemadan muayyan vaqt oralig‘ida olinadi.

Reaksiya boshlanish paytida, turli oraliqlardan keyin va reaksiya oxirida olingan namunalarni titrlash uchun sarflangan kislota eritmasining hajmlarini (ml) mos ravishda  $V_0, V_z, \dots, V_\infty$ , deb belgilaymiz. Bundan namunadagi ishqorning boshlang‘ich miqdori (mol)  $a = V_0 C_K \cdot 10^{-3}$  bo‘ladi.

Sovunlanishda 1 mol efirga 1 mol ishqor sarflanadi, shu sababdan efirning namunadagi boshlang‘ich miqdori (mol) ishqorning boshlang‘ich va oxirgi miqdorlarining ayirmasiga teng.

$$b = (V_0 - V_\infty) C_K \cdot 10^{-3}$$

Bundan

$$a - b = V_\infty C_K \cdot 10^{-3}$$

bo‘ladi. Reaksiya boshlangandan keyin turli vaqtlarda olingan namunalarda ishqorning miqdori

$$a - x = V_t C_K \cdot 10^{-3}$$

ga teng bo‘ladi. Bundan

$$x = (V_0 - V_t) C_k 10^{-3}$$

bo'lad. Shunda turli vaqtda olingan namunalar tarkibidagi efir miqdori

$$b - x = (V_t - V_\infty) C_k 10^{-3}$$

ga teng bo'lad. Bu ifodalarning hammasini birinchi tenglamaga qo'ysak:

$$k = \frac{2,3 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{(V_\infty \cdot C_k \cdot 10^{-3})} \lg \frac{(V_0 - V_\infty)V_t}{V_0(V_t - V_\infty)} = \frac{2,3 \cdot 10}{V_\infty \cdot C_e \cdot t} \lg \frac{(V_0 - V_\infty)V_e}{V_0(V_t - V_\infty)}$$

kelib chiqadi.

$V_0$ ,  $V_t$  va  $V_\infty$  qiymatlarini topish uchun ishlatiladigan kislota konsentratsiyasi va ishqor konsentratsiyalarining nisbati topilishi kerak. Faraz qilaylik  $V_k$  ml kislota titrlash uchun  $V_u$  ml ishqor sarflanadi.

Demak ularning nisbati:

$$\frac{V_k}{V_u} = \frac{C_u}{C_k}$$

bo'lad. Agar olinadigan 50 ml namuna tarkibida 25 ml ishqor bo'lsa, unda:

$$V_0 = 25 \frac{C_u}{C_k}$$

bo'lad. Bundan qiymatlarni aniqlashda shuni nazarda tutish kerakki, namunani titrlash vaqtida ham namunada reaksiya davom etadi. Bu hol esa, namunani olish vaqtini aniqlashni qiyinlashtiradi. Bu kamchilikni bartaraf qilish maqsadida reaksiyani sekinlashtiradigan choralar ko'rish zarur. Bu choralardan birinchisi namuna haroratini keskin ravishda pasaytirish (masalan, namuna solingan kolba haroratini  $-10^\circ\text{C}$  bo'lgan muz va tuz aralashmasiga botirish), ikkinchisi ishqorning reaksiyaga kirishmagan qismini kislota bilan neytrallash. Ikkinchi usulda turli vaqtlarda olingan namunalar (hajmi 50 ml) ichida reaksiyaga kirishmagan ishqorni to'la neytrallash uchun yetarli miqdorda kislota solingan kolbalarga quyiladi. Kislotaning ortiqcha miqdori esa reaksiya uchun olingan ishqor eritmasi bilan titrlanadi (teskari titrlash). Faraz qilaylik, namuna  $V_{t,k}$  ml kislota ustiga quyiladi va teskari titrlash uchun  $V_{t,u}$  ml ishqor sarflanadi. U holda:

$$V_e = V_{t,k} - V_{t,u} \cdot \frac{C_u}{C_k}$$

bo'lad.  $V_\infty$  ham xuddi boshqa namunalar kabi ( $V_t$  qiymatlardan) teskari titrlash usulidan topiladi.

**Ishning bajarilishi.** Taxminan 0,03 n konsentratsiyaga ega bo'lgan HCl va NaOH eritmalari tayyorlanadi. Bu eritmalarning birini (kislolaning) konsentratsiyasi juda aniq bo'lishi kerak. Bu eritmalarning nisbati topiladi. Undan tashqari efirning konsentratsiyasi juda aniq bo'lishi kerak. Shuningdek, efirning konsentratsiyasi 0,03 n dan pastroq (masalan, 0,027n) eritmasi tayyorlanadi. Buning uchun 500 ml eritma tayyorlashga zarur bo'lgan efir miqdori hisoblab topiladi. Efir kerakli hajmda pipetka yordamida o'lchab olinadi (sirka etil efirning zichligi  $d=0,901\text{g/ml}$ ) va 500 ml'lik o'lchov kolbasiga solinib, ustiga belgisigacha distillangan suv solinadi va aralashtiriladi.

Boshqa hajmi 1 l dan pastroq bo'lgan idishga 500 ml tayyorlangan ishqordan solinadi. So'ng efir va ishqor solingan idishlar termostatga solinib, kerakli haroratda 15-20 *minut* saqlanadi. Keyin ishqorning idishiga efir eritmasi ham solinadi va aralashtiriladi. Ikki modda aralashtirilgan vaqt (1*minut* aniqlikda) reaksiyaning boshlanish vaqti hisoblanadi. Bu reaksiyon idish termostat ichida turishi kerak. Aralashma tarkibidagi ishqor havodagi CO<sub>2</sub> ni yutishi mumkin. Shu sababli idish og'zi mahkam berkitilgan bo'lib, faqat namuna olish maqsadida ochilishi kerak.

Hajmi 100-200 ml bo'lgan 4-5 ta konussimon kolbalar olinadi va har biriga aniq o'lchangan hajmdagi kislota solinadi (bu kislota reaksiyaga kirishmagan ishqorni to'la neytrallashtirish uchun zarur bo'lgan miqdordan ham ortiqcharoq bo'lishi kerak). Malum bir vaqt oralig'ida (har 3-5 minutda) ketma-ket bir necha namuna (50 ml) olinadi va tayyorlangan kislotalar eritmasi ustiga solinadi. Pipetkaga CO<sub>2</sub> o'tmasligi uchun uning ustiga ishqorga to'ldirilgan trubka o'rnatilgan bo'lishi kerak.

Reaksiya o'tgan sari uning tezligi pasayadi va oxirgi namunalarni 10-15 *minut* oralig'ida olish mumkin. Bu esa birinchi namunalarni titrlash imkonini beradi. Titrlash uchun kolbadagi aralashma deyarli qaynaguncha qizdirilib, fenolftaliyen qo'shilganda pushti rang paydo bo'lguncha ishqor bilan tez titrlash tavsiya etiladi. Odatda eritma soviganda uning rangi yo'qoladi. Bunga havodagi CO<sub>2</sub> ning ishqor bilan reaksiyaga kirishishi sabab bo'ladi va bunga ahamiyat berilmasligi kerak. Reaksiya o'tishi 1,5-2 *soat* davomida o'rganiladi.

Sovunlanish reaksiyasi oddiy haroratda taxminan 1 sutkada tugallanadi. Bu reaksiyani tezroq tugatish maqsadida reaksiyon aralashmaning muayyan ulushini (100-200 ml) 50-60°C da bir soat davomida qizdiriladi. Efir uchib ketmasligi uchun idishga sovutgich

teskari oʻrnatilishi kerak. Shundan keyin namunalar olinib, bir necha marta titrlanadi. Yoki reaksiyon kolbada qolgan aralashma kelasi darsgacha qoldirilib, keyin namunalar olinib titrlanadi.

**Ishdagi vazifalar:**

- 1.Reaksiya tezlik konstantasini topish. 50, 90, 99% efir yemirilishiga sarflanadigan vaqtlarni hisoblash.
2. Sovunlanish reaksiyasi tezlik konstantasini ikki haroratda topish.
- 3.Shu reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblash.

**Hisoblash tartibi.**

Tajriba olib borilgan harorat.....°C  
 Efir eritmasi (500 ml) tarkibida.....ml efir bor  
 Ishlatilgan kislota konsentratsiyasi.....mol/l  
 Kislota va ishqor eritmalari nisbati III.2-jadvalda kiritiladi.

**Jadval-III.2**

№	$V_k$	$V_i$	$C_u/C_k=V_k/V_i$
1			
2			
3			
Oʻrtacha			

$$V = 25 \frac{C_u}{C_k}$$

moddalarni aralashtirish vaqti:.....soat.....min.  
 Tajribada olingan natijalar III.3-jadvalga kiritiladi.

**Jadval-III.3**

Namuna lar tartib raqami	Vaqt	Kis lota miq dori $V_{t,k}$	Teskari titrlash		T vaqdan keyin sarflanadigan kislota hajmi $V_i = V_{t,u} - V_{t,u} \cdot C_u / C_k$			
			Ishqor miqdori					
			$V_{t,u}$	$V_{t,u} \cdot C_u / C_k$				
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
		$\infty$	1					
			2					
			3					
			$V_{\infty,u}$ oʻrtacha		$V_{\infty,u}$ oʻrtacha			$k_{oʻrtacha} \pm \Delta k$

## Nazorat savollari

1. Ikkinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasining integral ko'rishini keltirib chiqaring.
2. Ikkinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasining differensial ko'rishini keltirib chiqaring.
3. Ikkinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri nimaga teng?
4. Ikkinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri tezlik konstantasiga qanday bog'liq?
5. Reaksiya tartibini aniqlash uchun qanday tajribaviy natijalar kerak?
6. Monomolekulyar va bimolekulyar reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
7. Reaksiyaning xususiy va umumiy tartibi deb nimaga aytiladi va ular qanday hisoblanadi?
8. Murakkab reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
9. Ikkinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalariga bog'liqmi?
10. Ikkinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasini grafik ravishda aniqlashni ko'rsating.
11. Reaksiya tezligining vaqt bo'yicha o'zgarishi chiziqli bo'lishi uchun uchun qanday koordinatalarga olish kerak?
12. Ikkinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasining o'lchov birligini ko'rsating.

## §4. Reaksiya tartibini aniqlash usullari

Reaksiya tartibini aniqlash uchun tajribalarni reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari bir xil bo'lgan holda yoki barcha moddalarni mo'l miqdorda olib, faqat bittasini oz miqdorda olib bajarish kerak bo'ladi. Bunday vaqtda reaksiyaning borish jarayonida barcha moddalar konsentratsiyalari o'zgarishidan faqat oz miqdorda olingan modda konsentratsiyasi keskin o'zgaradi. Konsentratsiya o'zgarishini aniqlab, shu modda bo'yicha reaksiya tartibi topiladi. So'ngra xuddi shunday tajribalarni qolgan moddalar bilan bajarib, reaksiya tartiblari aniqlanadi. Reaksiyaning umumiy tartibi xususiy tartiblar yig'indisiga teng bo'ladi.

Quyida reaksiya tartibini aniqlash usullarining bir nechtasi keltirilgan.

1. O'rniga qo'yish usuli: tajribalardan olingan natijalarni birinchi, ikkinchi va h.z. tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalariga qo'yib,

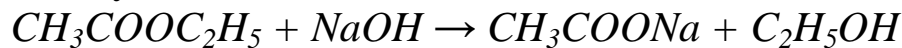
tezlik konstantasi qiymati aniqlanadi. Tezlik konstantasining qiymati qaysi tartibda o'zgarib bo'lsa, reaksiya o'sha tartibga teng bo'ladi.

Misol sifatida quyida 25<sup>0</sup>C haroratda saxaroza inversiyasining tezligini aniqlashda olingan natijalarni ko'rsatish mumkin.

t, min	a/a-x	$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	1	-
1435	1,081	5,43x10 <sup>-4</sup>
4315	1,266	5,47x 0 <sup>-4</sup>
7070	1,464	5,39x10 <sup>-4</sup>
11360	1,830	5,32x10 <sup>-4</sup>
14170	2,117	5,29x10 <sup>-4</sup>
16935	2,466	5,33x10 <sup>-4</sup>
19816	2,857	5,30x10 <sup>-4</sup>
29925	4,962	5,25x10 <sup>-4</sup>

Jadvaldan ko'rinadiki, reaksiya birinchi tartibli.

Boshqa bir misol sifatida sirka kislota etil efirining ishqoriy muhitda gidrolizlanish reaksiyasini ko'rsatish mumkin.

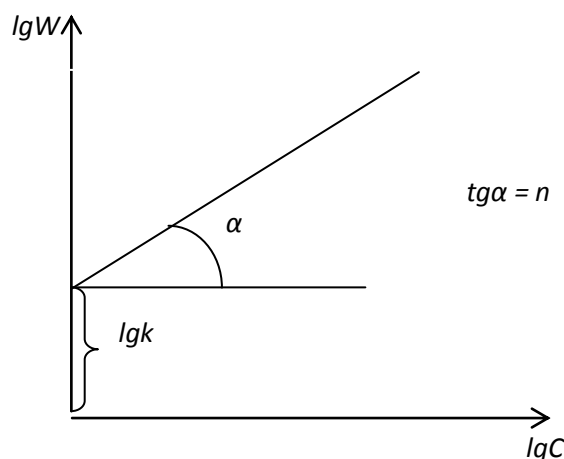


t, cek	$C_{ef} = C_{ishq}$	$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$k_{II} = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
0	C <sub>0</sub> =0,02	-	-
300	0,0128	0,00149	0,094
900	0,00776	0,00105	0,090
1380	0,00540	0,00093	0,090
2100	0,00426	0,00073	0,083
3300	0,00829	0,00058	0,090
7200	0,00138	0,00037	0,095

Jadvaldan ko'rinadiki reaksiya ikkinchi tartibli.

2) Grafik usul (Vant-Goff usuli).

Tajriba natijalariga asoslanib  $\lg W = f(\lg c)$  koordinatalarida grafik chiziladi (rasm-36).  $\lg W = \lg k + n \lg c$  ( $y = a + bx$  tenglamasiga o'xshab) tajriba natijalari hamma vaqt to'g'ri chiziqni beradi.



**Rasm-36.** Tezlik logarifmining konsentratsiya logarifmiga bog‘liqligi.

Grafikdagi to‘g‘ri chiziqqa absissa o‘qiga parallel o‘tkaziladi va hosil qilingan burchakning tangensi reaksiya tartibiga teng bo‘ladi.

3) Yarim yemirilish davri orqali reaksiya tartibini aniqlash.

Quyida turli tartibli reaksiyalarning yarim yemirilish vaqtlarining matematik ko‘rinishlari keltirilgan.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_I} = \frac{0,693}{k_I} \quad (\text{I -tartibli reaksiya yarim yemirilish vaqti}$$

konsentratsiyaga bog‘liq emas).

$$\tau_{II} = \frac{1}{k_{II} \cdot c_0} \quad (\text{II-tartibli reaksiya yarim yemirilish vaqti}$$

konsentratsiyaga teskari proporsional).

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k_{III} c_0^2} \quad (\text{III-tartibli reaksiya yarim yemirilish vaqti}$$

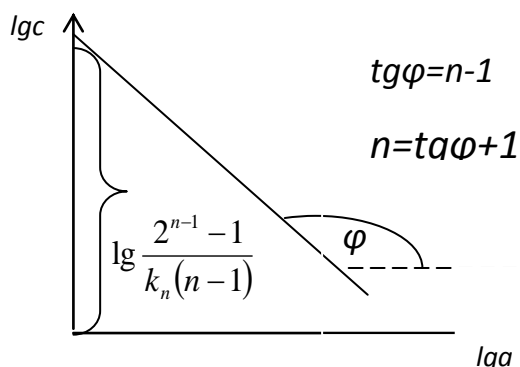
konsentratsiya kvadratiga teskari proporsional).

Tajriba natijalaridan foydalanib, yarim yemirilish vaqtining dastlabki modda miqdoriga bog‘liqlik grafigi chiziladi va reaksiya tartibi aniqlanadi. Buning uchun n-tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri logarifmlanadi. n-tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri quyidagiga teng:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_n} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}} \quad (\text{III.37})$$

$$\lg \tau - \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)} - (n-1)\lg a \quad (\text{III.38})$$

$\lg \tau = f(\lg a)$  koordinatasiga to'g'ri chiziq hosil qilinadi (rasm-37).



Rasm-37.  $\lg \tau = f(\lg a)$  ga bog'liqligi.

### Laboratoriya ish-24. Iodid ionining uch valentli temir ionlari bilan oksidlash reaksiyasining tartibini aniqlash

**Ishning maqsadi.**  $\text{Fe}^{3+} + \Gamma \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 1/2\text{I}_2$  reaksiyasining xususiy va umumiy tartibini o'rganish.

$\text{Fe}^{3+}$  va  $\Gamma$  ionlariga nisbatan xususiy tartiblarni aniqlash uchun Vant-Goffning differensial usuli qo'llaniladi. Reaksiyaning boshlang'ich tezligi quyidagi tenglama asosida topiladi.

$$\left(\frac{dc}{d\tau}\right)_{\tau=0} = KC_{\text{Fe}^{3+}} + n_1 C_1 - n_2$$

bu yerda  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  va  $C_1$  lar  $\text{Fe}^{3+}$  ionining boshlang'ich konsentratsiyasi,  $n_1$  va  $n_2$ - xususiy tartiblar.

Agar ba'zi tajribalarda  $\text{Fe}^{3+}$  ionlarining boshlang'ich konsentratsiyalarini o'zgartirib, iod ionlarining boshlang'ich konsentratsiyalarini esa o'zgarmas holda qoldirilsa, u holda oxirgi tenglamani quyidagicha yozish mumkin.

$$\lg\left(\frac{dc}{d\tau}\right)_{\tau=0} = A_2 + n_1 \lg C^0 \text{Fe}^{3+}$$

bu yerda  $A_2 = \lg K + n_2 \lg C_1^0$  - o'zgarmas kattalik.

Agar iod ionlarining boshlang'ich konsentratsiyalarini o'zgartirib,  $\text{Fe}^{3+}$  ionlarining boshlang'ich konsentratsiyalarini o'zgartirilmasa, u holda tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$\lg\left(-\frac{dc}{d\tau}\right)_{\tau=0} = A_1 + n_2 C_J^0$$

bu yerda:  $A_1 = \lg K + n_1 \lg C_{\text{Fe}^{3+}}$  - o'zgarmas kattalik.

Yuqoridagi tenglamalar reaksiyalar tartiblarini  $Fe^{3+}$  va  $I^-$  ionlariga nisbatan aniqlash uchun ishlatiladi.

**Ishning bajarish tartibi.**  $Fe^{3+}$  ioniga nisbatan xususiy tartibni aniqlash.

Jadval-III.4da keltirilgan qiymatlarga asoslanib, 4 ta kolbalarga distillangan suv va  $Fe(NO_3)_3$ ,  $HNO_3$ ,  $KNO_3$  eritmaları quyiladi.

Jadval-III.4

Eritma	Eritma hajmi, ml			
	1	2	3	4
1/60 $Fe(NO_3)_3$	10	20	30	40
0,1M $HNO_3$	10	10	10	10
0,1M $KNO_3$	40	30	20	10
$H_2O$	20	20	20	20

Birinchi kolbaga bir necha tomchi 1% li kraxmal eritmasi tomizilib, 0,025M KI qo‘shib, eritma aralashiriladi. KI eritmasining pipetkadan kolbaga quyilish daqiqasi reaksiyaning boshlanishi hisoblanadi (sekundamer yordamida). Reaksiyaning borishi natijasida ajralgan iod kraxmal bilan birikadi va reaksiyon aralashma ko‘k ranga bo‘yaladi. Reaksiya boshlanishidan 2 *minut* o‘tgandan so‘ng reaksiyon aralashmaga 0,01N.li  $Na_2S_2O_3$  dan to ko‘k rang yo‘qolguncha quyiladi. Byuretka orqali quyilgan tiosulfatning miqdori hamda qayta rangning paydo bo‘lishi o‘lchanadi. Quyilgan tiosulfat hajmi va rangning paydo bo‘lishi vaqti yoziladi. Bu jarayonni 5-6 marta qaytarish kerak. Ikkinchi, uchinchi va to‘rtinchi kolbalarda ham xuddi shunday tajribalar o‘tkaziladi. Ko‘k rangning paydo bo‘lish daqiqasigacha quyilgan tiosulfat miqdori ikki valentli temir miqdoriga ekvivalent hisoblanadi.

$$C_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3} = C_x V$$

bu yerda,  $C_{Na_2S_2O_3}$  – tiosulfat konsentratsiyasi,  $C_x$  – ikki valentli temir konsentratsiyasi,  $V_{Na_2S_2O_3}$  – reaksiya boshlanishidan to belgilangan vaqtgacha sarf bo‘lgan tiosulfatning umumiy hajmi,  $V$ - reaksiyon aralashma hajmi.

Olingan natijalar III.5- jadvalga yoziladi.

Jadval-III.5

$t, sek$	$V_{Na_2S_2O_3}$	$C_x, mol/l$	$1/C_x$	$1/t$

Boshlang‘ich vaqtdagi reaksiya tezligini topish uchun emperik tenglamadan foydalaniladi.

$$1/C_x = \alpha + \beta \frac{1}{\tau}$$

$\alpha$  va  $\beta$  o'zgaruvchan kattaliklar.

Yuqoridagi tenglamadan foydalanib, quyidagini ko'rsatish mumkin:

$$\left( -\frac{dC_x}{d\tau} \right)_{\tau} = \frac{1}{\beta}$$

$1/C_x = 1/\tau$  koordinatlariga berilgan to'g'ri chiziqning tangens burchagi orqali  $\beta$ - topiladi.  $1/\beta$  ning qiymati III.6-jadvalda yoziladi.

**Jadval-III.6**

№ kolbalar	1	2	3	4

$\lg 1/\beta - \lg C_{Fe^{3+}}$  koordinatlar o'qiga, 4 ta bajarilgan tajribalar natijalari asosida  $(dC_x/d\tau)=1/\beta$  grafigi chiziladi. Tenglamaga asosan to'g'ri chiziqning tangens burchagi temirga nisbatan xususiy tartib hisoblanadi.

### **I ionlariga nisbatan reaksiyaning xususiy tartiblarni aniqlash**

Jadval-III.7ga keltirilgan qiymatlarga asoslanib, 4 ta kolbalarga distillangan suv va KI, HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> eritmaları quyiladi. Birinchi kolbaga bir necha tomchi 1% li kraxmal eritmasi tomizilib, 20 ml 0,005M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eritmasidan qo'shib, eritma aralashtiriladi. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eritmasining pipetkadan kolbaga quyilish daqiqasi reaksiyaning boshlanishi hisoblanadi. Keyin tajribaning bajarilishi xuddi temir ionlariga nisbatan reaksiya tartibini topish uslubi kabidir. Tajribadan olingan va hisoblash natijalari jadvalga kiritiladi.  $\lg 1/\beta - \lg C_x^0$  grafigi orqali KI ga nisbatan reaksiya tartibi topiladi. Reaksiyaning umumiy tartibi Fe<sup>3+</sup> va I ionlariga nisbatan topilgan xususiy tartiblar yig'indisiga teng.

**Jadval-III.7**

Eritma	Eritma hajmi, ml			
	1	2	3	4
0,025 M KI	10	20	30	40
0,1M HNO <sub>3</sub>	10	10	10	10
0,1M KNO <sub>3</sub>	32,5	30	27,5	25
H <sub>2</sub> O	27,5	20	12,5	5

## Nazorat savollari

1. Reaksiya tartibini aniqlash usullarini ko'rsating.
2. O'rniga qo'yish usulining mohiyatini tushuntiring.
3. Vant-Goff usulining mohiyatini tushuntiring.
4. Yarim yemirilish davri orqali reaksiya tartibini aniqlashni tushuntiring.
5. Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usullarini ko'rsating.
6. Reaksiya tartibini aniqlashning integral usullarini ko'rsating.
7. Reaksiya tartibini aniqlashda bir xil konsentratsiyalar usulining mohiyatini ko'rsating.
8. n-tartibli reaksiya tezlik konstantasining matematik ifodasini yozing va mohiyatini tushuntiring.
9. Reaksiya tartibi kasr songa teng bo'lishi mumkinmi? Izohlab bering.
10. Molekulyarlik va tartib bir-biridan farq qiladimi?

### §5. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri. Aktivlanish energiyasi

Reaksiya tezligi harorat ko'tarilishi bilan ortadi. Harorat har 10 gradusga ko'tarilganda ko'pchilik reaksiyalarning tezligi 2-4 marta ortadi. Bu bog'liqlikni o'rganish uchun reaksiyaning harorat koeffitsiyenti degan tushuncha kiritilgan. Harorat koeffitsiyentining mohiyati quyidagicha:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (\text{III.39})$$

Harorat koeffitsiyentining qiymatidan foydalanib, turli haroratlarda boradigan reaksiyalarning tezlik konstantalarini hisoblash mumkin. Buning uchun yuqoridagi tenglamani logarifmlaymiz

$$\underbrace{\lg k_{T+10} - \lg k_T}_{\Delta \lg k} = \lg \gamma \quad (\text{III.40})$$

tenglamaning chap va o'ng tomonlarini  $\Delta T = 10^0$  ga bo'lamiz:

$$\frac{\Delta \lg k}{\Delta T} = \frac{\lg \gamma}{10} \quad (\text{III.41})$$

10 gradus atrofida harorat koeffitsiyenti o'zgarmas bo'ladi deb, tenglamani  $T_1$  dan  $T_2$  gacha integrallaymiz:

$$\frac{d \lg k}{dT} = \frac{\lg \gamma}{10} \quad (\text{III.42})$$

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\lg \bar{\gamma}}{10} (T_2 - T_1) \quad (\text{III.43})$$

$\bar{\gamma} - T_2$  va  $T_1$  oralig'idagi o'rtacha harorat koeffitsiyenti.

Kimyoviy reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalaridan foydalanib, reaksiya tezligiga haroratning ta'sirini o'rganish mumkin. Indekslerden foydalanmasa izobara tenglamasi quyidagicha yoziladi,

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \quad (\text{III.44})$$

$K = \frac{k_1}{k_2}$  – kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasi,  $k_1$ ,  $k_2$  – to'g'ri va teskari reaksiyalar tezlik konstantalari,  $Q$ –reaksiyaning issiqlik effekti.

(III.44) tenglamada  $K$  ning o'rniga  $\frac{k_1}{k_2}$  qo'yilsa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \quad (\text{III.45})$$

yoki

$$\frac{d \ln k_2 - d \ln k_1}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (\text{III.46})$$

bu ifodada issiqlik effekti ikki kattalik farqi sifatida yozilsa,

$$Q = E_a^2 - E_a^1 \quad (\text{III.47})$$

bu yerda:  $E_a^1$  va  $E_a^2$  lar aktivlanish energiyalari.

$$\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_a^2}{RT^2} - \frac{E_a^1}{RT^2} \quad (\text{III.48})$$

Tenglamaning chap va o'ng tomonidagi qo'shiluvchilarni o'xshashlari bilan tenglashtirsak, quyidagini hosil qilamiz.

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_a^2}{RT^2} + B \quad (\text{III.49})$$

va

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_a^1}{RT^2} + B \quad (\text{III.50})$$

indekslar tashlanib yozilsa,

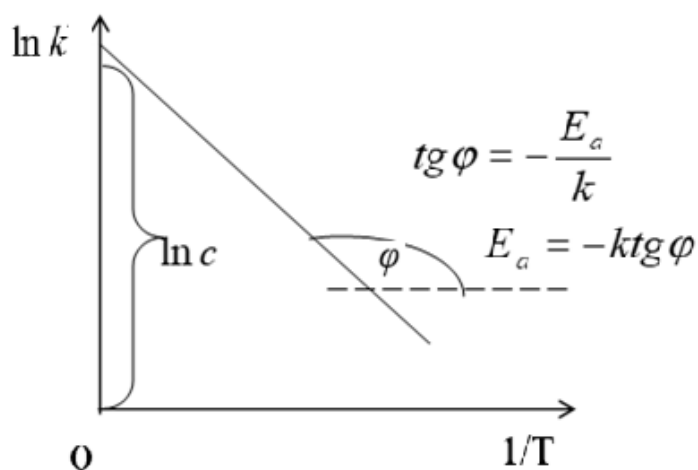
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{III.51})$$

tenglama kelib chiqadi. Bu tenglama Arrhenius tenglamasi bo‘lib, reaksiya tezlik konstantasining haroratga bog‘liqligini ko‘rsatadi.  $E_a$ -kattalik aktivlanish energiyasi bo‘lib, bu energiya reaksiyaga kirishayotgan barcha molekulalarning o‘rtacha energiyasidan ortiqcha miqdordagi energiyadir. Arrhenius tenglamasini integrallasak, quyidagi ifoda hosil bo‘ladi.

$$\int d \ln k = \int \frac{E_a}{RT^2} dT \quad (\text{III.52})$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{k_T} + \ln c \quad (\text{III.53})$$

Agar o‘zgaruvchilar sifatida  $\ln k$  va  $1/T$  lar olinib, ularni koordinata o‘qlariga qo‘yilsa, ularning o‘zaro bog‘liqligi to‘g‘ri chiziqni beradi. Bu to‘g‘ri chiziqning ordinata o‘qi bilan kesishgan o‘rni  $\ln c$  ga teng bo‘lib,  $tg$  burchagi yordamida esa aktivlanish energiyasi topiladi (rasm-38).



**Rasm-38.** Aktivlanish energiyasining qiymatini grafik usulda aniqlash.

Bu tenglama orqali aktivlanish energiyasining qiymati tajribada aniqlanadi. Arrhenius tenglamasini potensrlasak

$$k = c \cdot e^{-\frac{E_a}{k_T}} \quad (\text{III.54})$$

hosil bo‘ladi. Demak, reaksiyani xarakterlaydigan sonlar eksponenta oldi ko‘paytuvchisi va aktivlanish energiyasidir. Tenglamadan ko‘rinadiki aktivlanish energiyasi qancha katta bo‘lsa, reaksiya tezligi shunchalik kichik bo‘ladi. Tenglamani  $T_1$  dan  $T_2$  gacha integrallasak,

$$\ln \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} \quad (\text{III.55})$$

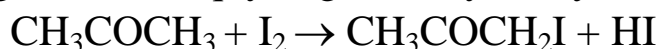
hosil bo'radi. Bu yerda:  $k_1, k_2$  –lar  $T_1$  va  $T_2$  haroratlardagi tezlik konstantalari. Turli haroratlardagi reaksiyaning tezlik konstantalarini bilgan holda aktivlanish energiyasining qiymatini hisoblash mumkin. Buning uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi.

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (\text{III.56})$$

Aktivlanish energiyasi bilan reaksiyaning issiqlik effekti orasida bog'lanish bor.

### Laboratoriya ish-25. Atsetonning iodlanishi. Avtokataliz

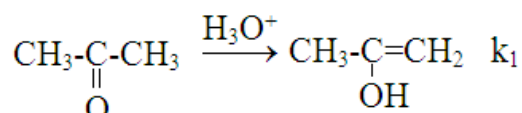
Atsetonning iodlanishi quyidagi reaksiya bo'yicha boradi:



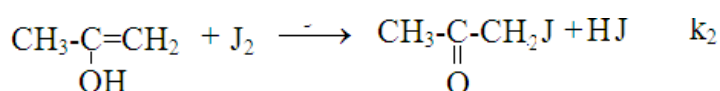
Bu reaksiya kislotali-asosli katalizga misol bo'lib, bu yerda Brensted kislotasi va asosi katalizator vazifasini bajaradi.

**Ishning maqsadi.** Kuchli mineral kislota yordamida katalizni aniqlash.

Yuqoridagi reaksiyadan ko'rinadiki, mahsulotlardan biri kuchli kislota- iodid kislotasidir. Shuning uchun reaksiya davomida katalizator konsentratsiyasi oshadi. Bunday jarayonlar avtokatalitik jarayonlar deb aytiladi. Reaksiya jarayoni ikki bosqichda bo'lishi mumkin. Birinchi bosqichda ketonning yenolga aylanishi bo'lib, katalizator vazifasini gidroksoniy ionii bajaradi.



Ikkinchi bosqichda yenol iod bilan reaksiyaga kirishadi.



Bu reaksiyalarda ikkinchi bosqich tez boradi, shuning uchun Bodenshteynning turg'unlik prinsipiga asosan, birinchi bosqich reaksiya tezligini aniqlovchi hisoblanadi.

$$\frac{dC_{ay}}{dt} = k_1 \cdot C_{ay} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

bu yerda:  $k_1$  - birinchi bosqich reaksiyasi tezlik konstantasi,  $C_{ats}$  – atseton konsentratsiyasi,  $C_{H_3O^+}$  - gidroksoniy ion konsentratsiyasi, iod konsentratsiyasi reaksiya tezligiga bog‘liq emas.

Eritmaning  $V$ -hajmida  $a$  va  $b$  lar bilan atseton va gidroksoniy ionlari mol miqdorlarini belgilanib,  $t$  vaqt davomida  $x$  mol atseton va iod reaksiyaga kirishgan bo‘lsa, u holda

$$C_{ats} = \frac{a-x}{V} \qquad C_{H_3O^+} = \frac{b+x}{V}$$

bo‘ladi.

bu ifodadan

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{V} (a-x)(b+x)$$

kelib chiqadi.

Integrallangan so‘ng,

$$k_1 = \frac{1}{(a+b) \cdot t} \ln \frac{(b+x)a}{(a-x)b}$$

bo‘ladi. Agar  $V = 1l$  bo‘lsa, u holda

$$k_1 = \frac{1}{t(a+b)} \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$$

bo‘ladi.  $a$  va  $b$  larning miqdori o‘qituvchi tomonidan beriladi.  $x$  ning qiymati  $t$  vaqt davomida iodni natriy tiosulfat yordamida titrlab aniqlanadi.  $k_1$  ning qiymati reaksiya tezligini bildiradi.

**Ishning bajarish tartibi.** 250 ml li o‘lchov kolbasiga 0,1N li 20 ml iod eritmasi solinib, uning ustiga 15 dan 30 ml gacha 1N li xlorid kislota eritmasi quyiladi va kolbaning chizig‘igacha taxminan 10 ml qolguncha distillangan suv bilan to‘ldiriladi. Kolbani tiqin bilan yopib, termostatga joylashtiriladi. 15-20 min o‘tgandan so‘ng kolba termostatdan olinib, mikrobyuretkada yordamida 1,5 dan 4 g gacha (atseton zichligi 20°C da 0,79g/ml ga teng) quyiladi. Atsetonning quyilish vaqti reaksiya boshlanishini bildiradi. Suv bilan qolgan hajmni to‘ldirib, yaxshilab aralashtirib, kolbani yana termostatga joylashtiriladi. Qo‘shilgan katalizator va atseton miqdorlarini hamda tajribaning borish haroratini o‘qituvchi ko‘rsatadi. Termostatdan kolbani olmasdan turib analiz uchun namunalar olinadi. Birinchi namuna reaksiya boshlangandan 10 min o‘tgandan so‘ng olinadi, keyin 2-3 soat davomida har 20 min oralig‘ida olinadi. Namuna tarkibidagi kislota miqdoriga ekvivalent miqdorda titrlash uchun kolbaga 0,1N li NaHCO<sub>3</sub> eritmasi olinib, reaksiya idishdan pipetka yordamida 20 ml aralashma olinadi, NaHCO<sub>3</sub> li kolbaga

quyiladi va  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eritmasi bilan titrlanadi. Titrlashning oxirida kolbaga kraxmal qoʻshiladi. Titrlashda xatoni kamaytirish maqsadida, tiosulfatning oxirgi tomchilarini 15-20 *sek* oraligʻida tomiziladi, chunki kraxmal va iod oʻrtasida hosil boʻladigan kompleksning buzilishi tezda sodir boʻlmaydi. Titrlash natijalari III.8-jadvalga kiritilib, tezlik konstantasining qiymati hisoblaniladi.

Jadval-III.8

№ namuna	$t$ <i>min</i>	$V_t$ <i>ml</i>	$x=1/2(V_0-V_t) \cdot C \cdot 10^{-3}$ <i>mol</i>	$k_1$ <i>mol<sup>l</sup>min<sup>-1</sup></i>

Bu yerda C-natriy tiosulfat konsentratsiyasi. Hisoblashlarni yozishda tajriba harorati, xlorid kislota konsentratsiyasi, atseton va iodlar miqdorlari, namunadagi gidroksoniy ioni miqdori koʻrsatiladi.  $V_t$  ning  $t$  ga bogʻliqlik grafigi chiziladi. Bu yerda  $V_t$  -20 *ml* li namunani titrlash uchun sarflangan tiosulfat hajmi.  $t=0$  vaqtda grafikka ekstrapolyatsiya qilinib,  $V_0$  ning qiymati aniqlanadi.  $V_0$  hajm  $t=0$  vaqtda titrlash uchun sarflangan tiosulfat hajmiga toʻgʻri keladi. Hisoblashning oxirida  $k_{oʻr}$  topiladi. Tajribani ikki xil haroratda bajarib,

$$\ln \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$

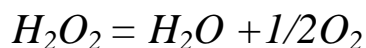
tenglama yordamida aktivlanish energiyasining qiymati aniqlanadi.

### Nazorat savollari

- 1.Reaksiya tezligiga harorat qanday taʼsir etadi?
- 2.Vant-Goff qoidasini tushuntirib bering.
- 3.Arrenius tenglamasining differensial koʻrinishini keltirib bering.
- 4.Arrenius tenglamasining integral koʻrinishini keltirib bering.
- 5.Qanday energiyaga aktivlanish energiyasi deyiladi?
6. Aktivlanish energiyasini hisoblash tenglamasini keltirib chiqaring.
- 7.Kataliz deb nimaga aytiladi?
- 8.Gomogen katalizga misollar keltiring.
- 9.Geterogen katalizga misollar keltiring.
- 10.Avtokataliz deb nimaga aytiladi?

## Laboratoriya ish-26. Vodorod peroksidning parchalanish reaksiyasi tezligini gazometrik usulda o'rganish

Vodorod peroksid suvli eritmalarida quyidagi reaksiya bo'yicha parchalanadi:



Bu yerda katalizator vazifasini  $Fe^{2+}$ ;  $Fe^{3+}$ ;  $Cr_2O_7^{-2}$ ,  $CrO_4^{-2}$ ;  $MoO_4^{-2}$   $CuSO_4 + MoO_4^{-2}$ ;  $CuSO_4 + NiSO_4$  va boshqalar bajarishi mumkin. Reaksiya borishining maqbul sharoiti tanlansa, reaksiya birinchi tartibli yoki birinchi tartibga yaqin bo'lishi mumkin. Reaksiya boshlanishidan keyin muayyan vaqt oraliqlarida ajralib chiqayotgan kislorod hajmini o'lchash bilan, reaksiya tezligini o'rganish mumkin.

**Ishning bajarish tartibi:** berilgan haroratga keltirilgan termostatga 90-95 ml katalizator eritmasi bo'lgan 200 ml li kolbani joylashtiriladi. Bir vaqtning o'zida reaksiyon idishni ham berilgan haroratga keltiriladi. 30 min dan so'ng katalizatorli idishga muayyan miqdorda vodorod peroksid quyiladi. Hosil bo'lgan eritma yaxshilab aralashtirilib, termostatlantirilgan idishga joylashtiriladi. Idishning tiqini va quyilgan eritma orasidagi havo qatlami 2 sm dan oshmasligi kerak. Keyin reaksiyon aralashmaga ega bo'lgan idish termostatga joylashtiriladi. So'ngra reaksiyon aralashma va byuretkada suv to'ldirilgan shlang bilan tutashtiriladi va uning germetik holati tekshiriladi. Buning uchun tutashtiruvchi idishni byuretkadagi suv sathidan past holatga keltiriladi (3min davomida). Keyin byuretkadagi suv sathini asbobdagi jo'mrakning yuqori qismi bilan tenglashtiriladi. Yuqoridagi jo'mrakni 1-2 min ochiq holatda ushlab turiladi (reaksiyon idish ichidagi havoning kislorod tomonidan siqib chiqarish uchun). So'ngra jo'mrakni yopib, reaksiyon aralashma byuretkada bilan tutashtiriladi. Byuretkadagi va tenglashtiruvchi idishdagi suyuqliklarning sathlari bir xil qilinib, tajriba boshlanadi va olingan natijalar qayd etiladi. Sarflangan vaqt va suyuqlikning byuretkada egallagan hajmi yoziladi. Keyin har 2-5 min oraliqlarda byuretkadagi eritma sathi kuzatib boriladi. Vaqt davomida byuretkada ichidagi gazning hajmi o'zgarmay qolsa, reaksiya oxirigacha davom etganligini bildiradi.

Reaksiya boshlanishida byuretkada ichidagi suyuqlik hajmi sekin o'zgaradi, chunki ajralib chiqayotgan kislorod suyuqlikda eriydi. So'ngra ajralib chiqayotgan kislorod hajmi parchalanayotgan vodorod peroksid miqdoriga proporsional bo'ladi. Shuning uchun tajriba natijalarini hisoblashda reaksiya boshlanish vaqtini uchinchi yoki

to'rtinchi o'lchashdagi vaqtni olish maqsadga muvofiqdir. Tajriba natijalariga asoslanib, quyidagi grafiklarni chizish kerak:

- 1) Kislorod hajmlari farqining vaqtga bog'liqligi. Absissa o'qiga vaqt qo'yiladi (min).

$$f(t) = V_{\infty} - V_t$$

- 2) Turli vaqt oraliqlarida hisoblangan reaksiya tezliklari logarifmining ajralgan kislorod hajmlari farqining logarifmiga bog'liqligi.

$$\lg w_t = f[\lg(V_{\infty} - V_t)]$$

$V_{\infty} - V_t = f(t)$  chizig'ining tangens burchagi orqali reaksiya tezligi aniqlanadi.

- 3) Kislorod hajmlari farqlari logarifmining vaqtga bog'liqligi.

$$\lg(V_{\infty} - V_t) = f(t)$$

Oxirgi ikki grafik reaksiya tartibini aniqlashda foydalaniladi. So'ngra reaksiyaning tezlik konstantasi hisoblanadi. Shuningdek,

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

tenglama yordamida tajribada olingan natijalar asosida reaksiya tezlik konstantasi topiladi. Bu yerda  $\lg(c) = f(t)$  vodorod peroksidning butunlay parchalanishida ajralgan kislorod hajmi. Hisoblashda olingan qiymatlar asosida reaksiyaning birinchi tartibli ekanligini ta'kidlang. Agar hisoblashlar birinchi tartibidan farq qilsa, tezlik konstantasini grafik ravishda aniqlang. Olingan natijalarni III.9-jadvalga kiriting.

Jadval-III.9

T/r №	O'lchash vaqtlari	Reaksiya boshlangan vaqt, min	Byuretkadagi eritma hajmi ml	Ajralib chiqqan gaz hajmi, ml	Reaksiya tezligi	$\lg(V_{\infty} - V_t)$	$\lg W_t$	$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	$k_{o'r}$

Tajriba harorati, ..... °C, katalizator....., vodorod peroksid miqdori .....

Tajriba o'qituvchi tomonidan ko'rsatgan haroratda qayta bajarilib, reaksiyaning aktivlanish energiyasi quyidagi tenglama yordamida hisoblanadi.

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

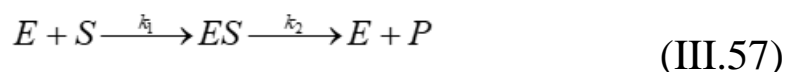
## Nazorat savollari

1. Kimyoviy kinetikaning asosiy postulatini izohlang.
2. Reaksiya tartibi va molekulyarligi deb nimaga aytiladi?
3. Nolinchi, birinchi, ikkinchi tartibli kinetik tenglamalarga misollar keltiring.
3. Reaksiya tezligiga haroratning ta'sirini tushuntiring.
5. Vant-Goff qoidasini tushuntirib bering.
6. Arrenius tenglamasining differensial ko'rinishini keltirib chiqaring.
7. Arrenius tenglamasining integral ko'rinishini keltirib chiqaring.
8. Aktivlanish energiyasini hisoblash tenglamasini keltirib chiqaring.
9. Kataliz deb nimaga aytiladi?
10. Avtokataliz deb nimaga aytiladi?

### §6. Fermentativ kinetika Nazariy qism

Fermentlar, yoki enzimlar bular jonli sistemalarda sodir bo'ladigan katalitik kimyoviy reaksiyalardagi oqsil yoki RNK molekulari va ularning komplekslaridir. Reaksiyalarda ishtirok etayotgan reagentlar substratlar deb, hosil bo'layotgan moddalar mahsulotlar deb ataladi.

Fermentativ jarayonlar kinetikasining negizida ferment-E va substrat-S orasida qaytar oraliq mahsulot - ferment substrat-ES kompleksining hosil bo'lishi va bu kompleksning qaytmas birinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasi orqali mahsulotga-P aylanishi yotadi va bu o'zgarish quyidagicha ifodalanadi:



bu yerda:  $k_1$  va  $k_2$  – elementar bosqichlarning tezlik konstantalari.

Odatda fermentativ reaksiyalar fermentga nisbatan substratni mo'l miqdorda olib boriladi. Shuning uchun ferment to'liq ferment-substrat kompleksi tarkibida kiradi. Natijada reaksiya davomida kompleksning konsentratsiyasi deyarli o'zgarmaydi, boshqacha qilib aytganda vaqtga bog'liq bo'lmaydi va jarayon kvazistatsionar holatda boradi. Reaksiya kinetikasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (\text{III.58})$$

Ferment dastlab erkin holda, reaksiya davomida ferment-substrat

kompleksi tarkibida va erkin holda mavjudligini hisobga olinsa quyidagi ko‘rinishga ega bo‘ladi:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (III.59)$$

Bu ifodadan ferment konsentratsiyasi

$$[E] = [E]_0 - [ES] \quad (III.60)$$

ko‘rinishga ega bo‘ladi va bu qiymatni kvazistatsionarlik prinsipiga qo‘yilsa quyidagicha bo‘ladi:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1([E]_0 - [ES])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = k_1[E]_0[S] - (k_1[S] + k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (III.61)$$

bu tenglamadan ferment-substrat kompleksining konsentratsiyasi

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \quad (III.62)$$

ega bo‘ladi. Bundan mahsulotning hosil bo‘lish tezligi ferment-substrat kompleksining parchalanish tezligi orqali ifodalanadi:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2} \quad (III.63)$$

ifodaning surat va maxrajini  $k_1$  ga bo‘lib, quyidagi hosil qilinadi

$$r = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]} \quad (III.64)$$

bu ifodadagi  $k_{-1} + k_2 / k_1$  nisbat Mixaelis konstantasi  $K_M$  deyiladi. Bu kinetik konstantaning o‘lchov birligi konsentratsiya o‘lchov birligi bilan bir xil bo‘ladi.  $K_M$  ning son jihatdan qiymati  $pH$ , harorat, ingibitor yoki aktivatorlarning borligi kabi omillarga bog‘liq bo‘lib, 1 dan  $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  gacha oraliqqa o‘zgaradi.

Reaksiyaning boshlang‘ich bosqichida ( $[P] \rightarrow 0$  bo‘lgan holatda), fermentga nisbatan substrat mo‘l bo‘lganda ( $[S]_0 \gg [E]_0$ ), substrat konsentratsiyasining kamayishi hisobga olinmaydi va substrat uchun material balans tenglamasi quyidagicha bo‘ladi:

$$[S]_0 = [S] + [ES] + [P] \approx [S] \quad (III.65)$$

Reaksiyaning boshlang‘ich tezligi quyidagicha ko‘rinishga ega bo‘ladi:

$$r_0 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (III.66)$$

Agar  $k_{-1} \gg k_2$  bo'lsa, u holda fermentativ reaksiyaning birinchi bosqichida vaqt davomida kvazimuvozanat holati vujudga keladi va fermentativ reaksiya tezligini ifodalovchi tenglamada Mixaelis konstantasi o'rniga substrat konstantasi qo'llaniladi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$r_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]_0} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_S + [S]_0}, \quad K_S = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} \quad (\text{III.67})$$

bu yerda:  $K_S$ -substrat konstantasi. Bundan substratning turlicha boshlang'ich konsentratsiyalarida reaksiyaning boshlang'ich tezligi turlicha ko'rinishlarga ega bo'ladi.

1) Agar substratning boshlang'ich konsentratsiyasi Mixaelis konstantasidan kichik bo'lsa, u holda  $[S]_0 \ll K_M$  va

$$r_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M} \quad (\text{III.68})$$

bo'ladi. Fermentativ reaksiya ferment bo'yicha ham, substrat bo'yicha ham birinchi tartibli bo'ladi.

2) Agar substratning konsentratsiyalari yuqoriroq bo'lsa  $[S]_0 \gg K_M$

u holda reaksiyaning boshlang'ich tezligi  $r_0 = k_2[E]_0$  substrat konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi va fermentativ reaksiyaning maksimal tezligi deb aytiladi va  $r_{max}$  bilan belgilanadi. Reaksiyaning boshlang'ich tezligi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$r_0 = \frac{r_{max}[S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (\text{III.69})$$

bu Mixaelis-Menten tenglamasi deyiladi.

### Amaliy qism

#### Laboratoriya ish-27. Peroksidaza fermenti yordamida Mixaelis konstantasi va reaksiyaning maksimal tezligini aniqlash

**Ishning maqsadi:** Peroksidaza fermenti yordamida kaliy iodidni vodorod peroksid bilan oksidlanish reaksiyasining kinetikasi o'rganish va fermentativ reaksiyaning effektiv kinetik parametrlarini aniqlash.

**Ishni bajarish:** Iodid ionlarini vodorod peroksid bilan fermentativ oksidlanish reaksiyasi kislotaviy muhitda  $\text{pH} = 4-5$  bo'lganda olib boriladi. Peroksidaza fermenti va substratlar: kaliy iodid bilan vodorod peroksidlarning eritmalari  $0,1\text{M}$  li atsetat buferida tayyorlanadi. Dastlabki moddalar eritmalari konsentratsiyalari kaliy iodidniki  $6 \cdot 10^{-2}\text{M}$

va vodorod peroksidniki  $4 \cdot 10^{-3}$  M teng bo‘ladi. Ishchi eritmalar bufer eritma yordamida suyultirish yo‘li bilan hosil qilinadi. Ferment preparati och-qo‘ng‘ir rangli kukunsimon modda bo‘lib, atsetatli buferda yaxshi eriydi. Peroksidaza fermentining o‘rtacha molekulyar massasi  $44100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ga teng.  $\text{pH} = 4.6-4.7$  ga teng bo‘lgan atsetatli bufer quyidagicha tayyorlanadi: 100 ml 1 M li sirka kislota eritmasiga 50 ml 1 M li natriy gidroksid eritmasi quyilib, distillangan suv yordamida 500 ml ga yetkaziladi.  $\text{pH}$  ko‘rsatkich  $\text{pH}$ -metr yordamida aniqlanadi. Reaksiyaning borish kinetikasi fotokolorimetr yoki spektrofotometr bilan aniqlanadi. Reaksiya bevosita qalinligi 1 sm bo‘lgan kyuveta yordamida olib boriladi. Reaksiya natijasida ajralib chiqayotgan iodning konsentratsiyasini 400 nm to‘lqin uzunligida yutilish spektrini o‘lchash orqali aniqlanadi.

### 1. Kaliy iodid bilan Mixaelis konstantasi va reaksiyaning maksimal tezligini aniqlash

Fermentning va ikkinchi substrat-vodorod peroksidning konsentratsiyalarini o‘zgarmas holda ushlab, turli konsentratsiyali kaliy iodid eritmalarini bilan fermentativ reaksiyaning boshlang‘ich tezligi aniqlanadi. III.10-jadvalda reaksiyon aralashma tayyorlash uchun kerak bo‘ladigan eritmalarining boshlang‘ich konsentratsiyalari keltirilgan. Aralashmaning umumiy hajmi o‘zgarmas bo‘lib, 4 ml ni tashkil etadi.

*Jadval-III.10*

#### *Reaksiyon aralashma tayyorlash uchun kerak bo‘ladigan eritmalarining boshlang‘ich konsentratsiyalari (ml)*

KI	Atsetatli bufer	Peroksidaza	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0.1	3.3	0.1	0.5
0.2	3.2	0.1	0.5
0.3	3.1	0.1	0.5
0.5	2.9	0.1	0.5
1.0	2.4	0.1	0.5
1.5	1.9	0.1	0.5

Tajribadan oldin aniqlanayotgan eritmalarining optik zichliklari o‘lchanadi. Kyuvetaga bufer eritma, kaliy iodid va peroksidaza eritmalarini (jadval-III.10 dagi nisbatda olib) quying va spektrofotometrning (fotokolorimetr) kyuveta bo‘limiga joylashtiring. Dozator yordamida vodorod peroksid eritmasi yuborib, fermentativ reaksiyani boshlang. So‘ngra reaksiyon aralashmaning optik zichligini o‘lchab oling. Buger–Lambert–Ber qonuni asosida eritmalarining optik

zichliklaridan foydalanib,  $I_2$  konsentratsiyasini hisoblang.

$$D = \varepsilon l C$$

bu yerda:  $D$ -optik zichlik,  $\varepsilon$  -molyar yutiliish koeffitsiyenti,  $l$ -kyuveta qalinligi.

Har bir kinetik tajriba 5-10 minut davom etadi. Tajriba tugagandan so'ng kyuvetani suv bilan yuvib, navbatdagi tajribalar uchun unga yangi eritma namunasi quyding va tajriba o'tkazing. Shunday usulda  $H_2O_2$  konsentratsiyasini o'zgarmas holda saqlab, KI ning oltita turli konsentratsiyali eritmalarini bilan tajribalar o'tkazing va jadval-III.11 ga o'xshash oltita jadvalni to'ldiring.

*Jadval-III.11*

### **Tajriba natijalari**

Tajriba	Substrat eritmasi hajmi vaqt davomida o'zgaradi,... ml							
	Tajriba vaqti, s	0						
Optik zichlik								
$I_2$ konsentratsiyasi, M	0							

## **2. Vodorod peroksid bilan Mixaelis konstantasi va reaksiyaning maksimal tezligini aniqlash**

Fermentning va ikkinchi substrat-kaliy iodidning konsentratsiyalarini o'zgarmas holda ushlab, turli konsentratsiyali vodorod peroksid eritmalarini bilan fermentativ reaksiyaning boshlang'ich tezligi aniqlanadi. III.12-jadvalda reaksiyon aralashma tayyorlash uchun kerak bo'ladigan eritmalarining boshlang'ich konsentratsiyalari keltirilgan. Aralashmaning umumiy hajmi o'zgarmas bo'lib, 4 ml ni tashkil etadi.

Kyuvetaga bufer eritma, kaliy iodid va peroksidaza eritmalarini (jadval-III.12dagi nisbatda olib) quyding va spektrofotometrning (fotokolorimetr) kyuveta bo'limiga joylashtiring. Dozator yordamida yetarli miqdorda vodorod peroksid eritmasi yuborib, fermentativ reaksiyani boshlang. Reaksiyon aralashmaning optik zichligini o'lchab oling. Buger–Lambert–Ber qonuni asosida eritmalarining optik zichliklaridan foydalanib,  $I_2$  konsentratsiyasini hisoblang.

Har bir kinetik tajriba 5-10 minut davom etadi. Tajriba tugagandan so'ng kyuvetani suv bilan yuvib, navbatdagi tajribalar uchun unga yangi eritma namunasi quyding va tajriba o'tkazing. Shunday usulda  $H_2O_2$

konsentratsiyasini o'zgarmas holda saqlab, KI ning oltita turli konsentratsiyali eritmaları bilan tajribalar o'tkazing va jadval-III.11ga o'xshash oltita jadvalni to'ldiring.

*Jadval-III.12*

***Reaksiyon aralashma tayyorlash uchun kerak bo'ladigan eritmaların boshlang'ich konsentratsiyalari (ml)***

KI	Atsetatli bufer	Peroksidaza	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1.5	2.3	0.1	0.1
1.5	2.2	0.1	0.2
1.5	2.1	0.1	0.3
1.5	1.9	0.1	0.5
1.5	1.6	0.1	0.8
1.5	1.4	0.1	1.0

**Tajriba natijalarini hisoblash**

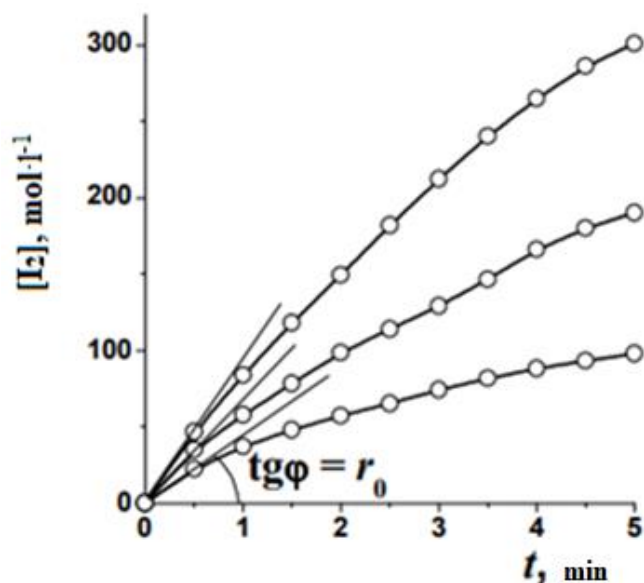
Tajribalarning o'lchash natijalaridan foydalanib kinetik egri chiziqlarni tuzing (reaksiya natijasida ajralib chiqqan iod konsentratsiyasining vaqtga bog'liqligi) va grafikning boshlang'ich to'g'ri chiziqli sohasi yordamida reaksiyaning boshlang'ich tezligini aniqlang. Misol sifatida 39-rasmda boshlang'ich tezlikni topish keltirilgan. Olingan natijalarni III.13-jadvalga kirgizing va o'lchov birliklarini ko'rsating. Har bir tajribadagi substratning boshlang'ich konsentratsiyasini hisoblang va ularni ham III.13-jadvalda ko'rsating.

*Substrat konsentratsiyasini hisoblashga misol.* Kaliy iodidning boshlang'ich konsentratsiyasi  $[KI]_0 = 6 \cdot 10^{-2} M$ . Ishchi eritmaning hajmi 4 ml bo'lib, misol sifatida unda 1 ml KI bor deb olamiz. Kaliy iodid eritmasi to'rt marta suyultirilganligi uchun reaksiyon aralashmada uning konsentratsiyasi  $6 \cdot 10^{-2} : 4 = 1.5 \cdot 10^{-2} M$  ga teng bo'ladi.

*Jadval-III.13*

***Reaksiya boshlang'ich tezligining substrat boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liqligi***

Tajriba tartibi	Substratning boshlang'ich konsentratsiyasi $[S]_0$	Reaksiyaning boshlang'ich tezligi $r_0$



**Rasm-39.** Vodorod peroksidning uchta turli boshlang'ich konsentratsiyalarida reaksiya mahsuloti iodning ajralib chiqish kinetik egri chiziqlari.

### Nazorat savollari

1. Fermentlar deb qanday moddalarga aytiladi?
2. Fermentativ reaksiyalar nechanchi tartibli reaksiyalarga misol bo'ladi?
3. Qanday moddalarga substratlar deb aytiladi?
4. Oddiy fermentativ reaksiyalar uchun Mixaelis-Menten tenglamasini keltirib chiqaring.
5. Mixaelis konstantasining o'lchov birligi nimaga teng?
6. Reaksiya maksimal tezligining o'lchov birligi nimaga teng?
7. Substrat konsentratsiyasining oshishi bilan reaksiya tartibi qanday o'zgaradi?
8. Substrat konsentratsiyasining oshishi bilan substrat bo'yicha reaksiya tartibi qanday o'zgaradi?
9. Fermentativ katalizga misollar keltiring.
10. Fermentativ reaksiyalar borish mexanizmini tushuntiring.
11. Fermentativ reaksiyalar oddiy yoki murakkab reaksiyalarga mansub izohlab bering.

### III-bobga doir masalalar Namunaviy masalalar yechimi

**Masala-1.**  $\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  reaksiyasi uchun quyidagi natijalar olindi:

t, min	5	10	25
$\text{CuSO}_4$ mol/l	0,010	0,020	0,048

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ning boshlang'ich konsentratsiyasi 0,219 mol/l ga teng bo'lsa, reaksiya tartibini aniqlang.

**Yechimi:** Reaksiyani birinchi tartibli deb faraz qilib, tezlik konstantasining qiymatini aniqlaymiz. Buning uchun

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

formuladan foydalanamiz.

$$k_1 = \frac{2.303}{5} \lg \frac{0.219}{0.209} = \frac{2.303}{5} \lg 1.048 = \frac{2.303}{5} * 0.0203 = 9.4 * 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{2.303}{10} \lg \frac{0.219}{0.199} = \frac{2.303}{10} \lg 1.1 = \frac{2.303}{10} * 0.0416 = 9.6 * 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

tezlik konstantalarining qiymatlaridan ko'rinadiki reaksiya birinchi tartibli emas. Shuning uchun reaksiya tartibini aniqlashda Vant-Goff usulidan foydalanamiz.

$$n = \frac{\lg k_1}{k_2} \bigg/ \lg \frac{C_1}{C_2} \approx \lg \left( \frac{\Delta C_1}{\Delta t_1} \bigg/ \frac{\Delta C_2}{\Delta t_2} \right) \bigg/ \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Buning uchun konsentratsiyalar farqi va reaksiyaning davom etish vaqtidan foydalanamiz.

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = (0.020 - 0.010) / 10 : \quad (0.048 - 0.020) / 15 :$$

$$C = (0.219 + 0.199) / 2 : \quad (0.171 + 0.199) / 2$$

Hisoblashlar natijasida olingan qiymatlarni quyidagi formulaga qo'yib tartib aniqlanadi.

$$n = \frac{\lg \frac{0.0020}{0.00187}}{\frac{0.209}{0.185}} = \frac{\lg 1.0695}{\lg 1.1297} = \frac{0.0292}{0.0529} \approx 0.55$$

Demak, reaksiya tartibi 0,55 ga teng.

**Masala-2.** Boshlang'ich konsentratsiyaci 1 mol/l dan 3 mol/l gacha o'zgarganda reaksiyaning yarim yemirilish davri 3 soatdan 20 min ga kamaydi. Tezlik konstantasini hisoblang.

**Yechimi:** Yarim yemirilish davri konsentratsiyaga bog'liq bo'lganligi sababli reaksiya birinchi tartibli emas. Reaksiya ikkinchi yoki uchinchi tartibli deb faraz qilinsa, quyidagi tenglamalar yoziladi: ikkinchi tartibli uchun uchinchi tartibli uchun

$$\frac{\tau_{1/2}(C_1)}{\tau_{1/2}(C_2)} = \frac{C_1}{C_2} \qquad \frac{\tau_{1/2}(C_1)}{\tau_{1/2}(C_2)} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2$$

bundan ko'rinadiki  $\tau_{1/2}$  9 marta kamaygan. Shuning uchun reaksiya uchinchi tartibli.

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2C^2k_3}$$

$$k_3 = \frac{3}{2C^2} = \frac{3}{2 \cdot 1^2 \cdot 3 \cdot 3600} = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ sek}^{-1}$$

**Masala-3.** Bromning etanol bilan reaksiyasida quyidagi natijalar olindi.

t, min	0	4
C <sub>1</sub> , mol/l	0,00814	0,00610
C <sub>2</sub> , mol/l	0,00424	0,00314

Reaksiya tartibini aniqlang.

**Yechimi:**

$$n = \frac{\lg\left(\frac{\Delta C_1}{\Delta t_1}\right) - \lg\left(\frac{\Delta C_2}{\Delta t_2}\right)}{\lg C_1 - \lg C_2}$$

tenglama asosida reaksiya tartibini aniqlaymiz.

$$C_1 = \frac{0.00814 + 0.00610}{2} = 0.00712$$

$$C_2 = \frac{0.00424 + 0.00314}{2} = 0.00369$$

$$n = \frac{\lg(0.00814 + 0.00610) - \lg(0.00424 - 0.00314)}{\lg 0.00712 - \lg 0.00369} = 0.964 \approx 1$$

Demak, reaksiya birinchi tartibli.

**Masala-4.** Monomolekulyar qaytmas reaksiya oxirigacha borishi uchun qancha vaqt talab etiladi? Reaksiya oxirigacha borishi uchun 50% ga o'tishga nisbatan necha marotaba ko'p vaqt talab qilishini hisoblang.

**Yechimi:** Quyidagi formulalardan foydalanamiz.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \qquad k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \qquad t = \frac{2.303}{k} \lg \frac{C_0}{0} = \infty$$

Shunday qilib, nazariy jihatdan reaksiyaning borishi uchun cheksiz vaqt kerak.

Agar reaksiya 99,9 % ga o'tsa,  $a - x = 0,001a$  ga teng bo'ladi. Agar reaksiya 50 % ga o'tsa, sarflangan modda miqdori  $a - x = 0,5a$  ga teng bo'ladi. Bundan

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{0.5a} = \frac{2.303}{t_1} \lg 2$$

$$k_1 = \frac{2.303}{k} \lg \frac{a}{0.001a} = \frac{2.303}{t_2} \lg 1000$$

kelib chiqadi. Agar tenglamalarning chap tomonlari teng bo'lsa, u holda o'ng tomonlarini tenglashtirish mumkin.

$$\frac{2.303}{t_1} \lg 2 = \frac{2.303}{t_2} \lg 1000$$

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\lg 1000}{\lg 2} = \frac{3}{0.301} \approx 10 \text{ marta}$$

**Masala-5.** Formaldegid vodorod bilan reaksiyaga kirib chumoli kislota hosil qiladi.  $\text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$  reaksiya II – tartibli. Agar dastlabki moddalarning molyar eritmalaridan teng miqdorlarda aralashtirgan bo'lsa,  $60^\circ\text{C}$  da 2 soatdan keyin HCOOH ning konsentratsiyasi 0,215 mol/l bo'ladi. Reaksiyaning tezlik konstantasini va dastlabki moddalarning 90 % qancha vaqtda reaksiyaga kirishishini aniqlang. Agar dastlabki moddalar 10 marta suyultirilsa, reaksiyaga qancha vaqt kerak bo'ladi?

**Yechimi:** Dastlabki moddalar teng miqdorda olinganligi uchun reaksiyaning tezlik konstantasi quyidagi formula orqali aniqlanadi.

$$k_{II} = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

Eritmalar aralashtirilgandan so'ng  $C = \frac{C_0}{2}$   $C_A = C_B = 0,5 \text{ mol/l}$  bo'ladi, mahsulot konsentratsiyasi  $x = 0,215 \text{ mol/l}$  ga teng.

$$k_{II} = \frac{1}{20,5} \frac{0,215}{0,5(0,5 - 0,215)} = 0,7544$$

boshlang'ich konsentratsiya 0,5 mol/l 90% sarflangandan keyin  $0,5 \cdot 0,9 = 0,45 \text{ mol/l}$  ga teng bo'ladi. Sarflangan vaqt esa quyidagiga teng bo'ladi.

$$t_{II} = \frac{1}{k} \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{0,794} \frac{0,45}{0,5 \cdot 0,05} = 23,83 \text{ soat}$$

Agar 10 marta suyultirilsa  $a = b = 0,05 \text{ mol/l}$   $x = 0,045 \text{ mol/l}$

$$t = \frac{1}{0,7544} \cdot \frac{0,045}{0,05 \cdot 0,005} = 238,5 \text{ soat.}$$

Demak II – tartibli reaksiya tezligi suyultirishga bog‘liq ekan.

**Masala-6.** Agar aktivlanish energiyasi  $126,610 \cdot 10^6$  J/kmol bo‘lsa, harorat 298K dan 373K gacha ko‘tarilganda reaksiya tezligi necha marta ortadi.

**Yechimi:** Arrenius tenglamasidan foydalanib  $\frac{k_{t_2}}{k_{T_1}}$  nisbatni topamiz.

$$\lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{E}{2,303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{126,610 \cdot 10^6 \cdot 75}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 298 \cdot 373} = 4,43$$

Bundan  $\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = 2,692 \cdot 10^4$  ga teng.

**Masala-7.**  $10^0\text{C}$  haroratda 0,025 n li etilatsetat va 0,0125 n li natriy gidroksid orasidagi reaksiya 1-tartibli bo‘lib, efirning yarmi 16,8 min ichida sarflanadi. Agar  $\gamma = 2$  bo‘lsa  $25^0\text{C}$  haroratda efirning yarmi sarflanishi uchun kerak bo‘ladigan vaqtni hamda aktivlanish energiyasini aniqlang.

**Yechimi:** Vant-Goff qoidasiga asosan

$$\frac{k_{25^0\text{C}}}{k_{10^0\text{C}}} = \gamma^{1.5}$$

va reaksiya 1- tartibli bo‘lgani uchun  $\tau_{1/2} = \ln 2/k_1$  lardan foydalanib

$$\frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}} = \frac{k_{10^0\text{C}}}{k_{25^0\text{C}}}$$

bo‘ladi.  $\tau'_{1/2} = 25^0\text{C}$   $\tau''_{1/2} = 10^0\text{C}$

Bundan  $\tau_{1/2, 25^0} = \frac{\tau_{1/2, 10^0\text{C}}}{\gamma^{1.5}} = \frac{16,8}{2^{1.5}} = 5,94$  min

Aktivlanish energiyasini Arrenius tenglamasidan foydalanib topamiz.

$$\ln \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1} T_1 T_2}{\Delta T} = \frac{4,576 \cdot \lg 2^{1.5} \cdot 283 \cdot 298}{15} = 11617 \text{ kal/mol} = 48,16 \text{ kJ/mol}$$

**Masala-8.** Birinchi tartibli qaytmas reaksiya 30% ga sarflanishi uchun  $25^0\text{C}$  haroratda 30 min,  $40^0\text{C}$  haroratda esa 4 min davom etadi. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

**Yechimi:**

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

formuladan foydalanib turli haroratlar uchun tezlik konstantalarini quyidagicha ifodalaymiz.

$$1) T_1 = 25^0 + 273 = 298K$$

$$k_{298} = \frac{2,303}{t_1} \lg \frac{100}{70}$$

$$2) 40^0 + 273 = 313 K$$

$$k_{313} = \frac{2,303}{t_2} \lg \frac{100}{70}$$

Bu ikkala tenglamadan

$$\lg k_{313}/k_{298} = \lg \frac{t_1}{t_2}$$

kelib chiqadi. Tezlik konstantalari va aktivlanish energiyasi orasidagi bog'lanishdan foydalanib, hisoblaymiz.

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}$$

$$2.303 \lg \frac{t_1}{t_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}$$

bundan

$$E_a = \frac{2.303 \lg t_1 - \lg t_2 RT_1 T_2}{T_2 - T_1} = \frac{2,303 \cdot 0,772 \cdot 1,987 \cdot 313 \cdot 298}{15} =$$

$$22144 \text{ kal/mol} = 92.65$$

kJ/mol

**Masala-9.** 300 K haroratda reaksiyaning tezlik konstantasi 0,02 ga, 350 K haroratda esa 0,6 ga teng. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini toping.

**Yechimi:** Yechimi: Arrenius tenglamasidan foydalanib  $T_1$  va  $T_2$  haroratlar uchun tenglamalar sistemasini yozamiz.

$$\lg k_1 = \lg k_0 - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_1}$$

$$\lg k_2 = \lg k_0 - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_2}$$

2-tenglamadan 1-tenglamani ayirsak,

$$\lg k_2 - \lg k_1 = \frac{E_a}{2.303 R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

deb belgilab,

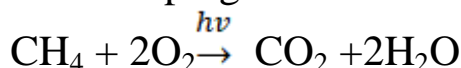
$$E_a = \frac{2.303 R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$T_1 = 300 \text{ K}$ ,  $T_2 = 350 \text{ K}$  va  $k_1 = 0,02$ ,  $k_2 = 0,6$  deb belgilab, aktivlanish energiyasini topamiz.

$$E_a = \frac{2.303 \cdot 8.14 \lg \frac{0.6}{0.2}}{\frac{1}{300} - \frac{1}{350}} = 59400 = 59,4 \text{ kJ/mol}$$

Javob: 59.4 kJ/mol

**Masala-10.** Metanning kislorod yordamida oksidlanishi fotokimyoviy reaksiya bo'lib, reaksiya harorati 298 K, to'liq uzunligi 253,7 nm, nurlanish energiyasi  $8,7 \cdot 10^{14} \text{ J/sek}$  ga teng. Agar reaksiya natijasida  $6,1 \cdot 10^4$  molekula/sek miqdorda metan reaksiyaga kirishgan bo'lsa, kvant hosil qiymatini toping.



**Yechimi:** Kvant hosilini quyidagi formula yordamida hisoblaymiz:

$$\gamma = \frac{N}{\varepsilon} = \frac{Nhc}{h\nu\omega}$$

bu yerda:  $N$ -reaksiyaga kirishgan molekular soni,  $\varepsilon$ -yutilgan yorug'lik energiyasi miqdori,  $h\nu$  – bir kvant yutilgan energiya miqdori,  $h$  – Plank soni,  $c$  – yorug'lik tezligi.

$$\frac{1}{\omega} = \lambda \quad \gamma = \frac{6.1 \cdot 10^4 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{8,7 \cdot 10^{14} \cdot 253,7 \cdot 10^{-9}} = 0,55$$

Demak, har 100 kvant yorug'lik yutilganda 55 molekula  $\text{CH}_4$  reaksiyaga kirishadi.

**Masala-11.** Quyidagi jadvaldan foydalanib uraniloksalatning fotokimyoviy parchalanish reaksiyasi har bir to'liq uzunligidagi kvant hosilini aniqlang.

To'liq uzunligi, nm	Oksalatning parchalangan qismi	Parchalangan molekular soni, $10^{-18}$	Yutilgan fotonlar soni
365,5	0,0592	5,18	10,58
365,5	0,0498	4,32	8,93
435,8	0,0242	2,10	3,64
435,8	0,0208	1,79	310

**Yechimi:** Turli to‘lqin uzunliklar uchun kvant hosilini quyidagi tenglama yordamida hisoblaymiz.

$$\gamma = \frac{\text{parchalangan molekular soni}}{\text{yutilgan fotonlar soni}}$$

1) 365,5 nm to‘lqin uzunligi uchun

$$\gamma = \frac{5,18 \cdot 10^{-18}}{10,58 \cdot 10^{-18}} = 0,49$$

$$\gamma = \frac{4,32 \cdot 10^{-18}}{8,93 \cdot 10^{-18}} = 0,483$$

2) 435,8 nm to‘lqin uzunligi uchun

$$\gamma = \frac{2,10 \cdot 10^{-18}}{3,64 \cdot 10^{-18}} = 0,576$$

$$\gamma = \frac{1,79 \cdot 10^{-18}}{3,10 \cdot 10^{-18}} = 0,577$$

**Masala-12.** 900 sek davomida 436 nm to‘lqin uzunligiga ega bo‘lgan nur dolchin kislotasi va brom eritmasi ( $\text{CCl}_4$  dagi eritma) orqali o‘tdi. Yutilgan energiya miqdori  $1,919 \cdot 10^{-3}$  J/sek ga teng. Fotokimyoviy reaksiya natijasida bromning miqdori  $3,83 \cdot 10^{19}$  molekulaga kamaygan bo‘lsa, kvant hosili qanday qiymatga ega bo‘ladi? Reaksiya mexanizmini yozing.

**Yechimi:** Reaksiya natijasida yutilgan yorug‘lik energiyasini topamiz.  $1,919 \cdot 10^{-3} \cdot 900 = 1,73$  J

Bir mol kvant energiyasi quyidagiga teng.

$$E = \frac{N_A \cdot hc}{\lambda} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,624 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{436 \cdot 10^{-9}} = 2,74 \cdot 10^5 \text{ J}$$

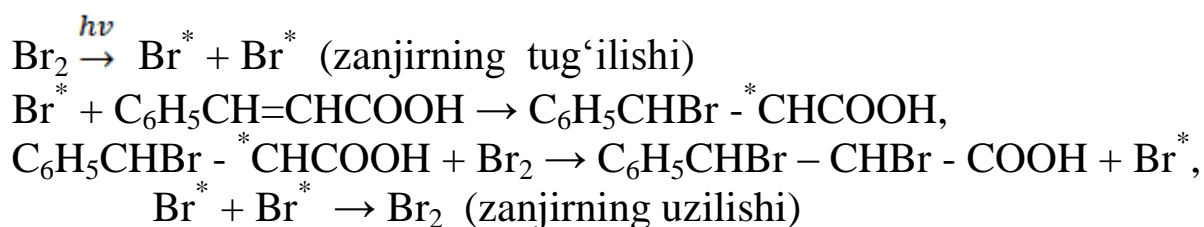
Kvant nurlarini yutgan molekular soni

$$n(h\nu) = \frac{1,73}{2,74 \cdot 10^5} = 6,29 \cdot 10^{-6}$$

ga teng. Bundan reaksiyaning kvant hosili quyidagiga teng bo‘ladi.

$$\gamma = \frac{n(\text{Br}_2)}{n(h\nu)} = \frac{3,83 \cdot 10^{19}}{6,29 \cdot 10^{-6}} = 10$$

Reaksiya zanjir mexanizmi bo‘yicha boradi.



### Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Kimyoviy reaksiyada boshlang'ich konsentratsiyani 0,502 mol/l dan 1,007 mol/l gacha o'zgartirilganda yarim yemirilish davri 51 sek dan 26 sek gacha kamaydi. Reaksiya tartibi va tezlik konstantasini aniqlang.

2. 323K haroratda  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$  fenildiazokloridning parchalanishida quyidagi natijalar olindi. Agar boshlang'ich konsentratsiya 10 g/l bo'lsa, reaksiyaning tartibi va tezlik konstantasini aniqlang.

t, min	6	9	12	14	18	22	24	26	30	$\infty$
$V_{\text{N}_2}$ , ml	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

3. Saxarozaning gidrolizlanish jarayonida quyidagi natijalar olingan:

t, min	0	30	90	130	180
Saxaroza, M	0,500	0,451	0,363	0,315	0,267

Reaksiya tartibi va tezlik konstantasini aniqlang.

4. Vodorod peroksidning avtokatalitik parchalanishida quyidagi natijalar olindi.

$t \cdot 10^2$ , sek	0	5	8,4	12,84	19,50	31,08	39,3
Peroksid, M	0,350	0,227	0,160	0,110	0,061	0,025	0,0114

Reaksiya tartibi va tezlik konstantasini aniqlang.

5. Nitrozid bromidning parchalanishida quyidagi natijalar olingan.

Vaqt, sek	0	6	12	18	24
NOBr mol/l	0,0286	0,0253	0,0229	0,0208	0,0190

Reaksiya tartibi va tezlik konstantasini aniqlang.

6.  $2A \rightarrow B$  reaksiyaning kinetikasini spektrofotometrik usulda o'rganilib, quyidagi natijalar olindi.

t, min	0	10	20	30	40	$\infty$
B mol/l	0	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312

Reaksiya tartibi va tezlik konstantasini aniqlang.

7. ClO radikalining  $2\text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2$  reaksiyasida quyidagi natijalar olindi.

$t \cdot 10^3$ , sek	0,12	0,62	0,96	1,6	3,2	4,00	5,75
$[\text{ClO}] \cdot 10^6$ , mol/l	8,49	8,09	710	5,79	5,20	4,77	3,95

Reaksiya tartibi va tezlik konstantasini aniqlang.

8. Quyidagi jadvaldan foydalanib, 687,7K haroratda etilenoksid parchalanish reaksiyasining tartibi va tezlik konstantasini toping.

Vaqt, min	0	5	7	9	12	18
P, mm Hg us	116,5	122,6	125,7	128,7	133,2	141,4

9. 298K haroratda metilatsetatning sovunlanish reaksiyasida efir va ishqor eritmalarining boshlang'ich konsentratsiyalari bir xil bo'lib, 0.01 mol/l ga teng. Reaksiya natijasida quyidagi qiymatlar olindi.

Vaqt, min	3	5	7	10	15	25
[NaOH] mol/l	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54

Reaksiya tartibini va tezlik konstantasini aniqlang.

10. Quyidagi jadvaldan foydalanib, 923K haroratda gaz fazasida boradigan  $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$  reaksiyaning tartibini aniqlang.

p, Torr	50	100	200	400
$\tau_{1/2}$ , sek	648	450	318	222

11. Dimetilefirning  $CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + CO + H_2$  parchalanishida quyidagi natijalar olindi.

p, Torr	28	58	150	171	261	321	394	422
Vaqt, sek	1980	1500	900	824	670	625	590	508

Boshlang'ich bosim ikki marta oshirilganligini hisobga olgan holda reaksiya tartibini aniqlang.

12. Azot (V) oksidining termik parchalanishida  $\tau_{1/2}$  vaqtining boshlang'ich bosimga bog'liqligi o'rganildi va natijada quyidagi qiymatlar olindi.

p, Torr	52.5	139	290	360
$\tau_{1/2}$ , sek	860	470	255	212

Reaksiya tartibini aniqlang.

13. 67<sup>0</sup>C haroratda azot(V)oksidi  $2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$  reaksiya bo'yicha parchalanadi. Tajribada quyidagi natijalar olindi.

t, min	0	1	2	3	4	5
[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] mol/l	1,000	0,705	0,497	0,349	0,246	0,173

Reaksiya tartibini, tezlik konstantasini va yarim yemirilish davrini toping.

14. 1- tartibli reaksiya 6 minutda 30 % ga sarflanadi. Reaksiya 99,8 % ga o'tishi uchun qancha vaqt talab etiladi?

15. <sup>137</sup>Sc radioaktiv izotopining yarim yemirilish davri 29,7 yil. Bu izotopning 99,8 % parchalanishi uchun qancha vaqt talab etiladi?

16. A, B va C moddalar bir xil konsentratsiyada olingan ( $C_0=1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). 1000 sekund vaqt oralig'ida reaksiya davomida A modda 50% sarflangan. Reaksiya tezlik konstantasini aniqlang. Agar reaksiya birinchi tartibli bo'lsa 2000 sekund davomida A moddaning qancha qismi sarflanadi?

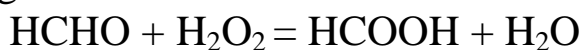
17. 0,05N etilatsetat eritmasining 0,10N NaOH eritmasi bilan sovunlanish reaksiyasi tezlik konstantasi  $3,19 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ga teng. Efirning 25 va 75 % lari sarflanishlari uchun qancha vaqt talab etiladi?

18.  $C_A = C_B$  tarkibli bimolekulyar reaksiya 10 min davomida 25 % o'tadi. Xuddi shunday haroratda reaksiya 50 % ga o'tishi uchun qancha vaqt talab etiladi?

19. 300K haroratda 1 – tartibli  $A \rightarrow B$  reaksiya 34,5% ga o'tadi. Reaksiyaning tezlik konstantasini toping.

20. 25<sup>0</sup>C haroratda  $A \rightarrow B + C$  reaksiya A modda bo'yicha birinchi tartibli. A moddaning yarmi 120 sekundda parchalanadi. 6 minut davomida A moddaning qancha foizi sarflanadi?

21. Quyida birinchi tartibli qaytmas reaksiya tezlik konstantasi qiymatlari bir necha haroratlarda berilgan. Bu reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.



k, sek <sup>-1</sup>	$4,92 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,326	1,15
T <sup>0</sup> C	5,0	15	25	35	45

22. 25<sup>0</sup>C harorat birinchi tartibli reaksiya 30 minut davomida, 40<sup>0</sup>C haroratda esa 5 minut davomida 30% ga sarflanadi. Aktivlanish energiyasini hisoblang.

23. Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 3,5 ga teng. 15<sup>0</sup>C haroratda bu reaksiyaning tezlik konstantasi  $0,2 \text{ sek}^{-1}$  ga teng bo'lsa, 40<sup>0</sup>C haroratda tezlik konstantasi qanday bo'ladi?

24. 300K haroratda reaksiyaning tezlik konstantasi 0,02 ga teng. 350K haroratda esa 0,6 ga teng. Aktivlanish energiyasini hisoblang.

25. Vodorod iodid parchalanish reaksiyasi tezlik konstantasi 356K haroratda  $8,09 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cek}^{-1}$  ga, 289K haroratda esa  $5,88 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cek}^{-1}$  ga teng. Reaksiya aktivlanish energiyasini va 374K haroratdagi tezlik konstantasini hisoblang.

26. Etilatsetatning natriy gidroksid bilan sovunlanish reaksiyasining tezlik konstantasi 9,4<sup>0</sup>C da  $2,37 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ga teng, 14,4<sup>0</sup>C haroratda esa  $3,204 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ga teng. Reaksiya aktivlanish energiyasini va 45<sup>0</sup>C haroratdagi tezlik konstantasini hisoblang.

27. Quyidagi jadvaldan foydalanib  $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  qaytar reaksiya uchun to'g'ri ( $k_1$ ) va teskari ( $k_2$ ) reaksiyalarning aktivlanish energiyalarini hisoblang.

T, K	$k_1, \text{sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cek}^{-1}$	$k_2, \text{sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cek}^{-1}$
66,8	0,259	15,59
698,6	1,242	67,00

28. Quyidagi uchinchi tartibli  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  reaksiyaning tezlik konstantasi  $0^\circ\text{C}$  haroratda  $3,63 \cdot 10^{-3}$  ga,  $86^\circ\text{C}$  haroratda esa  $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  ga teng. Shu reaksiyaning aktivlanish energiyasini va  $50^\circ\text{C}$  haroratdagi tezlik konstantasini hisoblang.

29.  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$  reaksiyasining tezlik konstantalari mos ravishda  $0^\circ\text{C}$  haroratda  $5,5 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{cek}^{-1}$  va  $60^\circ\text{C}$  haroratda esa  $19,4 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{cek}^{-1}$  ga teng. Shu reaksiyaning tezlik konstantasi qanday haroratda  $1,0 \cdot 10^7 \text{ sm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{cek}^{-1}$  ga teng bo'ladi.

30. Quyidagi jadvaldan foydalanib, dibromqahrabo kislotasining monobromqahrabo kislotasiga aylanishi reaksiyasining aktivlanish energiyalarini hisoblang.

T, $^\circ\text{C}$ ,	15	40	89	101
Tezlik konstantasi, $\text{min}^{-1}$	$9,67 \cdot 10^{-6}$	$8,63 \cdot 10^{-5}$	$4,56 \cdot 10^{-2}$	$3,18 \cdot 10^{-2}$

31. Jadvaldan foydalanib,  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  reaksiya tartibini, tezlik konstantasini va aktivlanish energiyalarini hisoblang.

t, min	0	3	7	15	30	60
$C_A, \text{mol/l}$ ( $27^\circ$ )	3,00	2,97	2,93	2,85	2,70	2,40
$C_A, \text{mol/l}$ ( $77^\circ$ )	3,00	2,71	2,33	1,57	0,13	-

32. Agar A moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi  $7,04 \text{ mol/l}$  ga teng bo'lsa, quyidagi jadvaldan foydalanib  $2\text{A} \rightarrow \text{B}$  reaksiya tartibi, tezlik konstantasi, aktivlanish energiyasi va yarim yemirilish davrini hisoblang.

t, min	0,5	1,0	3,0	5,0	8,0	20
$C_B, \text{mol/l}$ ( $12^\circ$ )	0,0084	0,0167	0,045	0,0828	0,132	0,320
$C_B, \text{mol/l}$ ( $17^\circ$ )	0,328	0,627	1,565	2,199	2,786	3,45

33. Birinchi tartibli qaytmas reaksiyada dastlabki modda 60% parchalanishi uchun  $125^\circ\text{C}$  haroratda 20 min vaqt sarflanadi,  $145^\circ\text{C}$  haroratda esa 5,5 min vaqt sarflanadi. Reaksiya tezlik konstantasi va aktivlanish energiyasini hisoblang.

34.  $363\text{K}$  haroratda bimolekulyar reaksiyaning tezlik konstantasi  $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cek}^{-1}$  ga, aktivlanish energiyasi  $127,49 \text{ kJ/mol}$  ga teng. Shu kattaliklardan foydalanib  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  va  $\Delta S$  larni hisoblang.

35. Harorat  $10^\circ\text{C}$  ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 3 marta ortishi uchun aktivlanish energiyasi qanday qiymatni qabul qiladi. Boshlang'ich harorat  $300\text{K}$  ga teng.

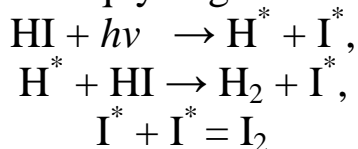
36. Arreniusning differensial tenglamasidan foydalanib, to'g'ri va teskari reaksiyalarning aktivlanish energiyalari orasidagi bog'liqlikni ko'rsating.

37. Birinchi tartibli qaytmas reaksiyaning aktivlanish energiyasi 25 kkal\* $\text{mol}^{-1}$  ga, eksponenta oldi ko'paytuvchisi  $5 \cdot 10^{13} \text{sek}^{-1}$  ga teng. Qanday haroratda reaksiyaning yarim yemirilish davri 1 min ga teng bo'ladi.

38.  $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$  reaksiyaning aktivlanish energiyasi 140 kJ\* $\text{mol}^{-1}$  ga, 227 $^{\circ}\text{C}$  haroratda tezlik konstantasi  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{l} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1}$  ga teng. 310 $^{\circ}\text{C}$  haroratdagi tezlik konstantasini hisoblang.

39. Fotokimyoviy reaksiya aktivlanish energiyasi 30 kkal/mol ga teng. Bu reaksiyaning boshlanishi uchun nurning to'liq uzunligi qanday minimal qiymatga ega bo'lishi kerak? Bu nurning chastotasi qanchaga teng?

40. Iodovodorodning fotolizi quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



Reaksiyaning kvant hosilini toping.

41.  $\text{CH}_3\text{I}$  molekulasida C-I bog'ining energiyasi 50 kkal/mol ga teng.  $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{I}^*$  reaksiyasiga 253,7 nm to'liq uzunligiga teng bo'lgan UB nur yuborilganda mahsulotlarning kinetik energiyasi qanchaga teng bo'ladi?

42. To'liq uzunligi 200 nm ga, kvant hosili 0,14 ga teng bo'lgan UB (ultrabinafsha) nur ostida ammiak parchalanadi. 1 g ammiak parchalanishi uchun kerak bo'ladigan energiyani kaloriyada hisoblang.

43.  $\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{C}$  fotokimyoviy reaksiyaning kvant hosili 210 ga teng. Reaksiya natijasida 0,300 mol A moddadan  $2,28 \cdot 10^{-3}$  mol B modda hosil bo'ldi. Bunda A modda qancha foton yutadi?

44.  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  fotokimyoviy reaksiyaning kvant hosili 15000 ga teng. Reaksiya natijasida 0,240 mol  $\text{Cl}_2$  dan  $2,98 \cdot 10^{-2}$  mol HCl hosil bo'ldi. Bunda xlor molekulasini qancha foton yutadi?

45. Fosgenning UB nur yordamida fotokimyoviy oksidlanishi quyidagicha boradi:  $2\text{COCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$  to'liq uzunligi  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$  bo'lgan nurdan  $4,40 \cdot 10^{18}$  kvant yutilganda  $1,31 \cdot 10^{-5}$  mol fosgen sarflanadi. Reaksiyaning kvant hosilini hisoblang.

46. Agar idishning hajmi 59 ml, nurlanish vaqti 7 soat, yutilgan energiya miqdori  $4,40 \cdot 10^{-3} \text{ J/sek}$ , reaksiya harorati 56,7 $^{\circ}\text{C}$ ,

boshlang'ich bosim 766,3 kPa, oxirgi bosim 783,2 kPa bo'lsa, to'lqin uzunligi 313 nm li UB nur ostida boradigan quyidagi  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$  fotokimyoviy reaksiyaning kvant hosilini aniqlang.

47.  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$  fotokimyoviy reaksiya 400 nm to'lqin uzunligiga teng bo'lgan nur orqali borganda 100 g fosgen hosil bo'ldi. Yutilgan energiya miqdori  $3 \cdot 10^2$  J ga teng. Kvant hosilini aniqlang.

## FIZIKAVIY KIMYO FANIDAN TEST SAVOLLARI

### 1. Tashqi muhit deb - ... ga aytiladi.

1. Moddiy dunyoning undan ajratilgan qismidan qolgan barcha qismi.
2. Moddiy dunyoning ajratilgan qismi.
3. Yer atmosferasi.
4. Reaksiya boradigan idish devori.

### 2. Tashqi muhitdan izolyastiyalangan sistema deb - ... sistemaga aytiladi.

1. Energiya ham, modda ham almashmaydigan.
2. Energiya almashadigan, lekin modda almashmaydigan.
3. Energiya almashmaydigan, lekin modda almashadigan.
4. Energiya ham, modda ham almashadigan

### 3. Termodinamik yopiq sistema deb - ... sistemaga aytiladi.

1. Energiya almashadigan, lekin modda almashmaydigan.
2. Energiya ham, modda ham almashmaydigan.
3. Energiya almashmaydigan, lekin modda almashadigan.
4. Energiya ham, modda ham almashadigan.

### 4. Termodinamik ochiq sistema deb - ... sistemaga aytiladi.

1. Energiya ham, modda ham almashadigan.
2. Energiya almashadigan, lekin modda almashmaydigan.
3. Energiya ham, modda ham almashmaydigan.
4. Energiya almashmaydigan, lekin modda almashadigan

### 5. Ideal gaz deb ... ga aytiladi.

1. Xarakteristiklari ideal gazning holat tenglamasi bilan ifodalanadigan gaz.
2. Yengil qisilgan gaz.
3. Molekulari orasida o'zaro ta'sir kuchlari mavjud bo'lgan gaz.
4. 1000 K yuqori temperaturada qizdirilgan gaz.

### 6. Klapeyron-Mendeleev tenglamasidagi R ga ... deyiladi.

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| 1. Universal gaz doimiysi. | 2. Avogadro doimiysi.     |
| 3. Bolstman konstantasi.   | 4. Faollanish energiyasi. |

### 7. Universal gaz doimiysining xalqaro o'lchov birliklari (SI) tizimidagi qiymati ... ga teng.

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 1. 8,314J/(mol·K). | 2. 0,0821 * atm/K. |
| 3. 22,4 l.         | 4. 101,3 kPa.      |

### 8. Barcha qattiq moddalar ikki holat bo'yicha farqlanadi:

- |                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| 1. Amorf va kristall. | 2. Mo'rt va yumshoq. |
|-----------------------|----------------------|

3. Oddiy va murakkab.

4. Allotrop va polimorf.

**9. Bir mol gaz izoxorik holda  $T_1$  dan  $T_2$  gacha qizdirildi. Shu gaz ichki energiyasi o'zgarishining umumiy ifodasini ko'rsating.**

1.  $\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$

2.  $\Delta U = -\int_{T_1}^{T_2} C_v dT$

3.  $\Delta U = \int_{T_2}^{T_1} dC_v dT$

4.  $\Delta U = (C_p - C_v)(T_2 - T_1)$

**10. Izotermik jarayonda sistema bajargan ishning tenglamasini tanlang.**

1.  $A = \int_{V_1}^{V_2} (RT/V) dV = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

2.  $A = \int_{V_1}^{V_2} (RT/P) dV = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

3.  $A = \int_{V_1}^{V_2} (RV/V) dT = RT \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

4.  $A = \int_{V_1}^{V_2} (RT/T) dV = RT \ln\left(-\frac{T_2}{T_1}\right)$

**11. Izoxorik jarayonda sistema bajargan ishning tenglamasini tanlang.**

1.  $A = 0$

2.  $Q_v = \Delta U$

3.  $A = \int_{V_1}^{V_2} (RT/V) dV = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

4.  $A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$

**12. Izobarik jarayonda sistema bajargan ishning tenglamasini tanlang.**

1.  $A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$

2.  $A = \int_{V_1}^{V_2} (RT/V) dV = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

3.  $A = \int_{V_1}^{V_2} P dT = P(T_2 - T_1) = P\Delta T$

4.  $A = 0$

**13. Sistemaning entalpiyasi deganda nima tushuniladi?**

1. Entalpiya bu  $H=U+PV$  funksiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmay, balki sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'lgan sistemaga aytiladi.

2.  $H=U+PV$  holat funksiyasining o'zgarishiga sistemaning O'zgarmas bo'lganda issiqlik miqdoriga entalpiya deyiladi.

3.  $H=U+PV$  holat funksiyasining o'zgarishiga bosim O'zgarmas bo'lganda berilgan issiqlik miqdoriga entalpiya deyiladi.

4.  $H=U+PV$  holat funksiyasi sistemaning temperaturasi va bosimi O'zgarmas bo'lgan jarayonni o'zgarishiga entalpiya deyiladi.

**14. Agar bir litr hajmdagi berk idishda 2 mol geliyni  $1^{\circ}\text{C}$  qizdirilganda jarayonning bajargan ishi nimaga teng bo'ladi?**

1. 0

2. RT

3. R

4. 2RT

**15. Entalpiya uchun matematik ifodani tanlang.**

1.  $H = U + pV$

2.  $H = U - TS.$

3.  $H = G - TS.$

4.  $H = F - TS.$

**16. Bir mol gaz izobrik jarayonda  $T_1$  dan  $T_2$  temperaturagacha qizdirildi. Shu gaz entlpiyasi o'zgarishining umumiy ifodasini ko'rsating.**

1.  $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$

2.  $\Delta H = \int_{T_2}^{T_1} \Delta C_V dT$

3.  $\Delta H = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT$

4.  $\Delta H = (C_p - C_v)(T_2 - T_1)$

**17. Bir mol gaz izobarik holda  $T_1$  dan  $T_2$  temperaturagacha qizdirildi. Jarayon gaz entalpiyasining o'zgarishi issiqlik sig'imi temperatura oralig'ida o'zgarish bo'lganda hisoblash formulasini ko'rsating.**

1.  $\Delta H = Cp(T_2 - T_1)$

2.  $\Delta H = \Delta Cp(T_2 - T_1)$

3.  $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + Cp(T_2 - T_1)$

4.  $\Delta H = \Delta C_V T + const$

**18. A, B va C moddalarning yonish va hosil bo'lish issiqliklari qiymati ma'lum. Bu qiymatlar bir xil aniqlikda olingan (masalan  $\pm 5\%$ ). A, B, C moddalar orasidagi reaksiya issiqlik effektini topish uchun qanday qiymatlar olib ishlatiladi?**

1. Hosil bo'lish issiqligi qiymatlari ishlatiladi, chunki hosil bo'lgan issiqlikning qiymati yonish issiqligi qiymatidan kam bo'lgani sababli hosil bo'lish issiqligi farqini hisoblaganda kam xatolikka yo'l qo'yiladi.

2. Yonish issiqligi qiymatlari ishlatiladi, chunki bu qiymatlar yonayotgan modda uchun bir muncha aniq qiymatdir.

3. Ikkalasining ham qiymati ishlatilishi mumkin, chunki buning farqi yo'q.

4. Hosil bo'lish issiqligi qiymatlarini ishlatish mumkin, chunki bu usul keng tarqalgan.

**19. Temperatura ortishi bilan kimyoviy reaksiya issiqlik effekti qanday o'zgaradi va bu o'zgarish xarakteri nima bilan aniqlanadi?**

1. Ortadi yoki kamayadi. Dastlabki va oxirgi moddalar issiqlik sig'imiga bog'liq.

2. Temperaturaga bog'liq bo'lmaydi.

3. Temperatura qanday ortib borsa shunday kamayadi.

4. Temperaturaga bog'liq bo'lmaydi, ortadi.

**20. Qanday jarayonga qaytar jarayon deyiladi?**

1. Reaksiya yo'nalishi teskari tomonga borishi mumkin bo'lgan, ammo bosim, hajm va temperatura o'zgarishidan qolgan jarayonga aytiladi.

2. Reaksiya o'z yo'nalishini teskari tomonga o'zgartirib, hajm o'zgarib, temperatura va bosim o'zgarimasdan qolgan jarayonga aytiladi.
3. O'z yo'nalishini teskari tomonga o'zgartirganda bosim, temperatura o'zgarib, hajm o'zgarimasdan qolgan sistemaga aytiladi.
4. Reaksiya yo'nalishini istalgan bosqichda teskari tomonga borishda parametrlarning birortasi (ayni paytda bosim) cheksiz kichik qiymatga o'zgarishiga aytiladi.

**21. Kimyoviy reaksiya issiqlik sig'iminin o'zgarishi temperatura o'zgarishiga bog'liq bo'lib  $\Delta C_p = \Delta a + b + \Delta cT^2$  tenglama bilan ifodalanadi va  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  koeffisientlar noldan katta. Koeffisientlar qanday fizikaviy ma'noga ega?**

1. Ma'noga ega emas
2. Moddalarning solishtirma issiqlik sig'imi
3. Moddalarning molyar issiqlik sig'imi
4. Issiqlik effektining o'zgarishi

**22. Kimyoda normal sharoit (n.sh.) deganda bosim va temperaturaning qanday qiymatlari tushuniladi?**

1.  $p = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $T = 273\text{K}$ .
2.  $p = 101,3 \text{ atm}$ ;  $T = 298\text{K}$ .
3.  $p = 760 \text{ mm sm.us.}$ ;  $T = 100^\circ\text{C}$ .
4.  $p = 1,013 \text{ Pa}$ ;  $T = 0^\circ\text{C}$ .

**23. Endotermik reaksiyalarda ...**

1. Reaksiya aralashma entalpiyasi oshadi
2. Kimyoviy reaksiya tezligi temperatura pasayishi bilan oshadi.
3. Reaksiyaning issiqlik effekti musbat.
4. Muvozanat tez o'rnatiladi.

**24. Termodinamika birinchi qonunini shakllantirishda ishtirok etadigan kattaliklar qaysi birliklarda ifodalanadi?**

1. Energiya birliklarida, masalan, joullarda.
2. Zaryad birliklarida, masalan, kulonlarda.
3. Bosim birliklarida, masalan, paskallarda.
4. Miqdor birliklarida, masalan, mollarda.

**25. Ekzotermik reaksiyalarda .....**

1. Reaksiya aralashma entalpiyasi kamayadi.
2. Reaksiya aralashma entalpiyasi oshadi.
3. Reaksiya issiqlik effekti manfiy.
4. Reaksiya aralashma bosimi oshadi.

**26. Termodinamik standart sharoit:**

1. Bosim  $101325 \text{ Pa}$  va  $298 \text{ K}$ .

2. Bosim 1 atm va temperatura 0 °C.
3. Bosim 101325 Pa va temperatura 273K.
4. Bosim 100 Pa va temperatura 100K.

**27. Oddiy moddalarning standart hosil bo'lish issiqligi nimaga teng?**

1. Nol
2. 1 kJ
3. 298 J
4. 273 J.

**28. Energiyaning o'lchov birliklari bo'lgan joul bilan kaloriya o'rtasida qanday bog'liqlik bor?**

1. 1 kal = 4,184 J
2. 1 kal = hcv J
3. 1 J = 8,314 kkal
4. 1 J = 22,4 kal.

**29. Gess qonunidan kelib chiqadigan eng muhim xulosa: reaksiyaning issiqlik effekti ... ga teng.**

1. Hosil bo'lgan moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan dastlabki moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayirmasi.
2. Dastlabki moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi.
3. Hosil bo'lgan moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi.
4. Dastlabki moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan hosil bo'lgan moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayirmasi.

**30. Moddalarning yonish issiqligi qaysi asbob yordamida aniqlanadi?**

1. Kalorimetr.
2. Spektrofotometr.
3. Kolorimetr.
4. Derivatograf.

**31. Termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasini ko'rsating.**

1.  $Q = \Delta U + A$ ;
2.  $\Delta U = A$ ;
3.  $\Delta U = 0$ ;
4.  $Q = \Delta U - A$ ;

**32.  $Q = \Delta U + A$  tenglamada  $\Delta U$  nimani ifodalaydi?**

1. Ichki energiya o'zgarishi;
2. Issiqlik miqdori;
3. Bajarilgan ish;
4. Issiqlik sig'imi o'zgarishi;

**33.  $Q = \Delta U + A$  tenglamada  $A$  nimani ifodalaydi?**

1. Bajarilgan ish;
2. Issiqlik miqdori;
3. Ichki energiya o'zgarishi;
4. Issiqlik sig'imi o'zgarishi;

**34.  $Q = \Delta U + A$  tenglamada  $Q$  nimani ifodalaydi?**

1. Issiqlik miqdori;
2. Bajarilgan ish;
3. Ichki energiya o'zgarishi;
4. Issiqlik sig'imi o'zgarishi;

**35. Bir mol ideal gaz uchun holat tenglamasini ko'rsating.**

1.  $PV = RT$ ;
2.  $dU = C_v dT$ ;
3.  $Q = \Delta U - A$ ;
4.  $Q = \Delta U - A$ ;

- 36. Ichki energiya o'zgarishining differensial ko'rinishini ko'rsating.**
- $dU = C_V dT;$
  - $dH = C_P dT;$
  - $\Delta U = C_V \Delta T;$
  - $Q = \Delta U + A;$
- 37. Entalpiya o'zgarishining differensial ko'rinishini ko'rsating.**
- $dH = C_P dT;$
  - $dU = C_V dT;$
  - $\Delta U = C_V \Delta T;$
  - $Q = \Delta U + A;$
- 38.  $\Delta U = C_V \Delta T$  ifodada  $C_V$  ma'nosi nimani bildiradi?**
- O'zgarish hajmdagi issiqlik sig'imi
  - O'zgarish bosimdagi issiqlik sig'imi
  - Molyar konstantasi
  - O'rtacha issiqlik sig'imi.
- 39. Entalpiya o'zgarishining differensial ko'rinishini ko'rsating.**
- $dH = C_P dT;$
  - $dU = C_V dT;$
  - $\Delta U = C_V \Delta T;$
  - $Q = \Delta U + A;$
- 40. Entalpiya o'zgarishining integrall ko'rinishini ko'rsating.**
- $\Delta H = C_P \Delta T;$
  - $dH = C_P dT;$
  - $\Delta U = C_V \Delta T;$
  - $Q = \Delta U + A;$
- 41.  $\Delta H = C_P \Delta T$  ifodada  $C_P$  ma'nosi nimani bildiradi?**
- O'zgarish bosimdagi issiqlik sig'imi
  - O'zgarish hajmdagi issiqlik sig'imi
  - Molyar konstantasi
  - O'rtacha issiqlik sig'imi.
- 42. O'zgarish bosimdagi va o'zgarish hajmdagi issiqlik sig'implari orasidagi bog'liqlikni ko'rsating.**
- $C_P = C_V + R;$
  - $C_P + C_V = R;$
  - $2C_V = C + R;$
  - $C_V = C_P + R;$
- 43.  $C_P = C_V + R$  ifodadagi  $R$  qanday kattalik?**
- Gazlarning universal doimiysi
  - Boltsman doimiysi
  - Avogadro soni
  - Tezlik konstantasi.
- 44. Foydali ish koeffitsienti qaysi formula orqali hisoblanadi.**
- $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1};$
  - $\Delta U = C_V \Delta T;$
  - $Q = \Delta U + A;$
  - $A = \eta;$
- 45. Termodinamikaning ikkinchi qonuni**
- Postulat holda ta'riflangan
  - Kvant kimyosi qonunlari asosida keltirib chiqarilgan
  - Statistik xarakterga ega
  - Qollanilish uchun mutlaq

**46. Kimyoviy o'zgarish bo'lmagan holatda ochiq sistemalar uchun termodinamika birinchi qonuning differentsial ko'rinishdagi ifodasini tanlang.**

$$1. dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k \qquad 2. dU = -TdS + pdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

$$3. dU = SdT - pdV + \sum_k n_k d\mu_k \qquad 4. dU = SdT - pdV$$

**47. Vant-Goffning izoxorik tenglamasini tanlang?**

$$1. \frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2} \qquad 2. d \ln k = \frac{-Q_v}{R}$$

$$3. d \ln = \frac{-Q_v}{RT^2} \qquad 4. \frac{d \ln k}{dT} = \frac{-Q_v}{T^2}$$

**48. Faollanish energiyasining o'lchov birligi nimadan iborat?**

1. kJ/mol
2. J/k.mol
3. J/mol
4. Mol /J.

**49. Gibbs energiyasi uchun matematik ifodani tanlang.**

1.  $G = H - TS.$
2.  $G = F - pV$
3.  $G = F - TS.$
4.  $G = H - pV.$

**50. Entropiya sistemaning holatiga bog'liq bo'ladimi?**

1. Sistema dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishda sistema entropiyasining o'zgarishi dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, jarayon bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lmaydi.
2. Entropiya sistemaning dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishida sistema entropiyasining o'zgarishi sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq bo'lmaydi.
3. Systema dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishda sistema entropiyasining o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holatga va bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'ladi.
4. Sistema dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishda sistema entropiyasining o'zgarishi jarayon yo'lga bog'liq bo'lib sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq bo'lmaydi.

**51. Entropiyaning matematik ifodasini tanlang.**

$$1. dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad 2. dS = \frac{\delta A}{V}$$

$$3. dS = \frac{\delta A}{T} \qquad 4. dS = \left( \frac{\partial \omega}{p} \right)_v$$

**52. Termodinamika II qonunining matematik ifodasini tanlang.**

$$1. \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

$$2. \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{dA}$$

$$3. \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2$$

$$4. \Delta S = \int_1^2 dQ = S_2 - S_1$$

**53. Ideal gazlarning kengayishida bajargan ishni bilgan holda shu gazlar uchun entropiya o'zgarishini hisoblash formulasini tanlang.**

$$1. dS = nC_v \frac{dT}{T} + nC_v \frac{dV}{V} \quad 2. dS = \frac{C_v}{VdT} + \frac{P}{VdV} = C_v d \ln \frac{T}{V} + P$$

$$3. dS = \frac{C_v}{TdT} + \frac{P}{VdV} = C_v d \ln T + P \quad 4. dS = \frac{C_v}{dT} + \frac{P}{T} dV = C_v d \ln T + Rd \ln V$$

**54. Qaytmas jarayonlarda adiabatik sistema uchun entropiya qiymati nimaga teng bo'ladi?**

1. Entropiyani qiymati kamayadi
2. Entropiyani qiymati ortadi.
3. Entropiyani qiymati nolga teng bo'ladi
4. Entropiyani qiymati o'zgarmay qoladi

**55. Adiabatik sistemada qaytar jarayonlar entropiyasi qanday o'zgaradi?**

1.  $S_{\text{qaytar}} < 0$
2. Entropiyani qiymati  $S > 0$
3.  $S = \text{qaytar}$
4.  $S = \text{const.}$

**56. O'z-o'zidan boradigan jarayonlarda  $\Delta S < 0$  bo'lganda sistema I holatdan II holatga o'tishi mumkinmi?**

1. Yo'q
2. Mumkin
3. Har doim mumkin
4. Umuman mumkin emas

**57. Ichki energiya, hajm, isobar-izotermik potentsial doimiy bo'lganda ( $T, P = \text{const}$ ) o'z-o'zidan boradigan jarayonlar entropiyasining o'zgarishi qanday bo'ladi?**

1.  $\Delta S > 0$      $\Delta S = 0$     2.  $\Delta G < 0$      $\Delta S > 0$
3.  $\Delta G > 0$      $\Delta G = 0$     4.  $\Delta S < 0$      $\Delta G > 0$

**58. Entropiyaning o'lchov birligi nimadan iborat?**

1.  $J/(\text{grad mol})$
2. DJ
3.  $J \text{ k}^{-1}$
4. J kulon

**59. Izotermik jarayon uchun entropiyaning o'zgarishi qaysi formula yordamida hisoblanadi?**

$$1. \Delta S = \frac{\partial Q}{T} \quad 2. \Delta S = -\frac{Q}{T}$$

$$3. \Delta S = \frac{Q}{V} \quad 4. \Delta S = -\frac{Q}{V}$$

**60. Erigan modda molyar qismini ifodalaydigan tenglama qaysi?**

$$1. N_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$$

$$2. \Delta T = K \cdot C$$

$$3. P = P_0 N_1$$

$$4. E = \frac{P_1}{P_1^0}$$

**61. Gelmgols funksiyasi uchun matematik ifodani tanlang.**

$$1. F = U - TS.$$

$$2. F = G - TS.$$

$$3. F = G + pV.$$

$$4. F = U + pV.$$

**62. Entalpiya uchun o'zgaruvchlar to'plamini tanlang.**

$$1. S, p, \xi$$

$$2. T, V, \xi.$$

$$3. S, V, \xi.$$

$$4. S, T, n_k.$$

**63. Ichki energiya uchun o'zgaruvchlar to'plamini tanlang.**

$$1. S, V, \xi$$

$$2. T, V, \xi.$$

$$3. S, p, \xi.$$

$$4. S, T, n_k.$$

**64. Gibbs energiya uchun o'zgaruvchlar to'plamini tanlang.**

$$1. p, T, \xi$$

$$2. T, V, \xi.$$

$$3. V, p, \xi.$$

$$4. S, T, n_k.$$

**65. Gelmgols energiya uchun o'zgaruvchlar to'plamini tanlang.**

$$1. V, T, \xi$$

$$2. T, p, \xi.$$

$$3. V, p, \xi.$$

$$4. S, T, n_k.$$

**66. Ichki energiyani qaysi funktsiya ko'rinishda ifodalash qulay.**

$$1. f(S, V, n_k).$$

$$2. f(S, T, \xi).$$

$$3. f(S, p, \xi).$$

$$4. f(S, p, n_k).$$

**67. Gibbsning fundamental tenglamasini tanlang.**

$$1. dG = -SdT + Vdp.$$

$$2. dG = -TdS - Vdp.$$

$$3. dG = SdT + pdV.$$

$$4. dG = SdT - Vdp.$$

**68. Mol – bu ...**

1. Kimyoda modda miqdorining o'lchov birligi.

2. Har qanday moddaning 1 g miqdoridagi zarrachalar soni.

3. Uglerod  $^{12}\text{C}$  atomi massasining 1/12 qismi.

4. Normal sharoitda 22,4 l gaz tarkibidagi molekular soni.

**69. Gibbs energiyasini (izobaro-izotermik potensial) hisoblash formulasini tanlang.**

$$1. \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$2. \Delta Q = \Delta U + A$$

$$3. \Delta F = \Delta U + T\Delta S.$$

$$4. \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

**70. Gess qonunidan kelib chiquvchi I xulosaning formulasini ko'rsating.**

$$1. \Delta S = \sum \Delta S_{mahsulot} - \sum \Delta S_{reagent}.$$

$$2. \Delta F = \Delta U + T\Delta S.$$

$$3. \Delta H = \Delta U + P\Delta V.$$

$$4. \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

**71. Reaksiyalar tenglamalarini yozishda entropiya qanday belgi bilan ifodalanadi?**

1. S.

2. H.

3. G.

4. F.

**72. Hisoblashlarni amalga oshirmasdan turib, berilgan  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  reaksiya uchun  $\Delta S^0$  ning ishorasini aniqlang.**

1.  $\Delta S^0 < 0$

2.  $\Delta S^0 \leq 0$

3.  $\Delta S^0 \geq 0$

4.  $\Delta S^0 > 0$

**73. Hisoblashlarni amalga oshirmasdan turib, berilgan  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  reaksiya uchun  $\Delta S^0$  ning ishorasini aniqlang.**

1.  $\Delta S^0 < 0$

2.  $\Delta S^0 \leq 0$

3.  $\Delta S^0 \geq 0$

4.  $\Delta S^0 > 0$

**74. Muvozanat holatida entalpiyani hisoblash uchun ifodani ko'rsating.**

1.  $\Delta H = T\Delta S.$

2.  $\Delta G = \Delta H - T S.$

3.  $\Delta F = \Delta U - TS.$

4.  $\Delta H = \Delta U + PV.$

**75. Muvozat holatda qaysi shart bajariladi?**

1.  $\Delta G = 0.$

2.  $\Delta H < 0.$

3.  $\Delta G > 0.$

4.  $\Delta G < 0.$

**76. Termodinamika birinchi qonunining ta'rifi:**

1. Ichki energiya o'zgarishi bilan bajarilgan ishning yig'indisi sistemaga berilgan issiqlik miqdoriga teng.
2. Absolyut nol temperaturada ideal ionli kristallning entropiyasi nolga teng.
3. Kimyoviy reaksiyaning tezligi uning faollanish energiyasi bilan aniqlanadi.
4. Sistemaning holatini fizik kattalikka holat funksiyasi deyiladi.

**77. Qaysi ifoda izobaro-izotermik potentsialning entalpiya va entropiya bilan bog'liqligini ifodalaydi.**

1.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$

2.  $\Delta G = \Delta H + T\Delta S.$

3.  $\Delta G/T = \Delta H + \Delta S.$

4.  $\Delta G = T\Delta H + \Delta S.$

**78. Entropiya qaysi birliklarda o'lchanadi?**

1. J/(mol·K).

2. J/mol.

3. kJ/mol.

4. kJ/(mol·K).

**79. Qaysi shart bajarilsa, kimyoviy jarayon o'z-o'zidan amalga oshadi.**

1.  $\Delta G < 0$ .
2.  $\Delta G > 0$ .
3.  $\Delta H > 0$ .
4.  $\Delta H < 0$ .

**80. Massasi 0,554 g bo'lgan gaz 20°C temperatura 101,7 kPa bosimda 0,51 l hajmni egallaydi. Gazning molekulyar massasi va uning qaysi gaz ekanligini aniqlang.**

1. 26 g/mol (astetilen).
2. 28 g/mol (CO yoki etilen).
3. 44 g/mol (CO<sub>2</sub> yoki propan).
4. 48 g/mol (ozon).

**81. Gazning 1,4 atm va 25°C temperaturadagi zichligi 7,5 g/l ga tegng bo'lsa, uning formulasini aniqlang.**

1. Xe (ksenon).
2. O<sub>2</sub> (kislород).
3. HI (vodorod yodid).
4. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (butan).

**82. Standart sharoitda grafit va olmosning yonish issiqliklari mos ravishda 393,5 kJ/mol va 395,4 kJ/mol ni tashkil etsa, grafitni olmosga aylanish issiqligini aniqlang.**

1. 1,9 kJ/mol.
2. -1,9 kJ/mol.
3. 0 kJ/mol.
4. 788,9 kJ/mol

**83. Standart sharoitda vodorodning kislorodda yonish issiqligi 286,2 kJ/mol ga, vodorodning ozonda yonish issiqligi esa 333,9 kJ/mol ga teng. Standart sharoitda ozonning kisloroddan hosil bo'lish issiqligi nimaga teng ?**

1. -143,1 kJ/mol.
2. 143,1 kJ/mol.
3. -47,7 kJ/mol.
4. 100 kJ/mol.

**84. Qaysi ta'rif termodinamika ikkinchi qonuniga taalluqli emas?**

1. Issiq jismdan unga nisbatan sovuqroq jismga issiqlikni o'z-o'zidan o'tkazish mumkin emas.
2. Izolyatsiyalangan sistema uchun eng barqaror holat maksimal entropiyaga ega bo'lgan holatdir.
3. Absolyut nol temperaturada ideal ionli kristallning entropiyasi nolga teng.
4. Ikkinchi tartibli abadiy ishlaydigan dvigatel yasash mumkin emas.

**85. Entalpiya uchun matematik ifodani tanlang.**

1.  $H = U + pV$ .
2.  $H = U - TS$ .
3.  $H = G - TS$ .
4.  $H = F - TS$ .

**86. Gibbs energiyasi uchun matematik ifodani tanlang.**

1.  $G = H - TS$ .
2.  $G = U - TS$ .
3.  $G = F + pV$ .
4.  $G = F - TS$ .



**95. Birinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasi o'lchov birligini ko'rsating.**

1. vaqt<sup>-1</sup>;      2. vaqt<sup>-1</sup>·l·mol<sup>-1</sup>;      3. vaqt<sup>-1</sup>·l<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>;      4. vaqt<sup>-1</sup>·l<sup>2</sup>;

**96. Ikkinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasi o'lchov birligini ko'rsating.**

1. vaqt<sup>-1</sup>·l·mol<sup>-1</sup>;      2. vaqt<sup>-1</sup>;      3. vaqt<sup>-1</sup>·l<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>;      4. vaqt<sup>-1</sup>·l<sup>2</sup>;

**97. Uchinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasi o'lchov birligini ko'rsating.**

1. vaqt<sup>-1</sup>·l<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>;      2. vaqt<sup>-1</sup>;      3. vaqt<sup>-1</sup>·l·mol<sup>-1</sup>;      4. vaqt<sup>-1</sup>·l<sup>2</sup>;

**98. Ikkinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davrini topish formulasini ko'rsating.**

1.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 \cdot a}$       2.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{2,3}{K_1} \lg 2$

3.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{K_3 \cdot 2 \cdot a^2}$ ;      4.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2 \cdot K_0}$ ;

**99. Birinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davrini topish formulasini ko'rsating.**

1.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{2,3}{K_1} \lg 2$ ;      2.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2 \cdot K_0}$ ;

3.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 \cdot a}$  ;      4.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{K_3 \cdot 2 \cdot a^2}$ ;

**100. Uchinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davrini topish formulasini ko'rsating.**

1.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{K_3 \cdot 2 \cdot a^2}$ ;      2.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2 \cdot K_0}$ ;

3.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{2,3}{K_1} \lg 2$ ;      4.  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 \cdot a}$  ;

**101. Quyidagi tenglamalarning qaysi biri bilan birinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasi aniqlanadi?**

1.  $K_1 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a}{a-x}$ ;      2.  $K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x) \cdot a}$ ;

3.  $K_2 = \frac{2,3}{t(a-b)} \cdot \lg \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$ ;      4.  $K_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2a-x)}{2(a-x)^2 \cdot a^2}$ ;

**102. boshlang'ich moddaning yarmi sarflangan vaqt ... deb nomlanadi.**

1. yarim emirilish davri      2. reaksiya tugagan vaqt;  
3. Boshlang'ich davr;      4. Reaksiya uchun sarflangan vaqt;

**103. Vant-Goffning izotonik koeffitsientini qaysi tenglama orqali aniqlanadi?**

1.  $i = I + \alpha (v - I)$ ;
2.  $\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2$ ;
3.  $\Delta T = K_{krios.} \cdot m$ ;
4.  $\Delta T = i \cdot K_{krios.} \cdot m$ ;

**104. Qaysi tenglama orqali metall-eritma chegarasidagi potensial aniqlanadi?**

1.  $\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{2+}/Me} + \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{Me^{z+}}$ ;
2.  $\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{2,3T}{zF} \lg a_{Me^{z+}}$ ;
3.  $\varphi^0_{Me^{z+}/Me} = \varphi_{Me^{2+}/Me} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{Me^{z+}}$ ;
4.  $\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{2+}/Me} + \frac{RT}{z} \lg a_{Me^{z+}}$ ;

**105. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qaysi tenglama orqali aniqlanadi?**

1.  $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c}$ ;
2.  $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{f}$ ;
3.  $\chi = \frac{1}{\rho}$ ;
4.  $\chi = \frac{l}{S}$ ;

**106.  $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c}$  tenglamadagi  $\lambda$  ning mohiyati nimani bildiradi?**

1. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik
2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik;
3. Elektrodlar orasidagi masofa
4. Elektrodlar sirti.

**107. Pt/ Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, elektrodlar qaysi turdagi elektrodarga mansub?**

1. oksidlanish – qaytarilish
2. Birinchi tur elektrodarga
3. Ikkinchi tur elektrodarg
4. Elektrodarga kirmaydi.

**108. Kumush xlorid elektrodi qaysi turdagi elektrodarga mansub?**

1. Ikkinchi tur elektrodlar
2. Oksidlanish – qaytarilish
3. Birinchi tur elektrodarga
4. Elektrodarga kirmaydi.

#### IV. Ba'zi bir matematik tushunchalar

1. Faktorial:  $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot N$ ,  $0! = 1$  ga teng.

2. Natural logarifm asosi

$$e = 2,7183$$

3. Natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tish

$$\ln x = 2,303 \lg x$$

4. Absolyut qiymat:  $|x| = x$  agar  $x > 0$  bo'lsa va  $|x| = -x$  agar  $x < 0$  bo'ladi.

5. Bir o'zgaruvchanli funktsiyani differensiallash

$$y = f(x)$$

a) hosila

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d[f(x)]}{dx} = f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

b)  $f(x)$  funktsiya differensial

$$d[f(x)] = f'(x) dx$$

Xususiylar

$$d(x^n) = nx^{n-1} dx \quad d(e^x) = e^x dx$$

$$d(\ln x) = \frac{1}{x} dx$$

Yig'indining differensial

$$d[u(x) + v(x)] = d[u(x)] + d[v(x)]$$

Ko'paytmaning differensial:

$$d[u(x) \cdot v(x)] = u(x) d[v(x)] + v(x) d[u(x)]$$

Kasrning differensial:

$$d\left[\frac{u(x)}{v(x)}\right] = \frac{v(x) d[u(x)] - u(x) d[v(x)]}{[v(x)]^2}$$

6. Funktsiyani Teylor qatori bo'yicha taqsimlash:

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \frac{f'''(0)}{3!} x^3 + \dots$$

Misol:

a)  $\ln(1+x) = \underbrace{\ln 1}_0 + x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{2 \cdot 3} - \dots$

agar  $x \rightarrow 0$   $\ln(1+x) \approx x$  bo'ladi.

b)  $e^x = 1 + x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{2 \cdot 3} - \dots$

agar  $x \rightarrow 0$   $ye^x = 1 + x$  bo'ladi.

c)  $\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots$

## 7. Integrallash.

Agar  $d[F(x)] = f(x)dx$  bo'lsa, u holda  $F(x)$  funksiya  $f(x)$  funksiya uchun boshlang'ich bo'ladi.

$$\int f(x)dx = F(x) + C,$$

bu yerda:  $C$ -integrallash konstantasi,  $f(x)$ - integral ostidagi funksiya  $x$ - o'zgaruvchi.

Aniqmas integral xossalari

- $d[\int f(x)dx] = f(x)$
- $\int af(x)dx = a\int f(x)dx$   $a$ -const (o'zgarmas)
- $\int [f_1(x) + f_2(x) + f_3(x) + \dots]dx = \int f_1(x)dx + \int f_2(x)dx + \int f_3(x)dx + \dots$
- $\int u dv = uv - \int v du$

Ba'zi bir funksiyalar integrallari

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C, \quad (n \neq -1)$$
$$\int \frac{A dx}{(x-a)^n} = -\frac{1}{n-1} \frac{A}{(x-a)^{n-1}} + C, \quad (n \neq 1)$$
$$\int \frac{dx}{x} = \ln|x| + C, \quad (x \neq 0)$$
$$\int \frac{A dx}{x-a} = A \ln|x-a| + C,$$
$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left[ -\int \frac{x}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right] = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} + C,$$
$$\int e^x dx = e^x + C,$$
$$\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C.$$

Aniq integral xossalari

- $\int_a^e f(x)dx = -\int_b^a f(x)dx$
- $\int_a^e f(x)dx = \int_a^c f(x)dx + \int_c^d f(x)dx + \int_d^b f(x)dx$
- $\int_a^e f(x)dx = \int_a^c f(x)dx + \int_b^c f(x)dx + \int_c^d f(x)dx + \int_d^a f(x)dx$

Ko'p o'zgaruvchili funksiya xossalarini  $F(x;y;z; \dots)$  o'rganish uchun xusisiy hosilalari olinadi. Buning uchun funksiya dan biror bir o'zgaruvchi orqali hosila olinib, qolgan o'zgaruvchilar o'zgarmas bo'ladi. Funksiyaning to'liq differensial quyidagicha bo'ladi:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z,\dots} dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z,\dots} dy + \left( \frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y,\dots} dz + \dots$$

$$dF = \varphi_1(x, y, z, \dots)dx + \varphi_2(x, y, z, \dots)dy + \varphi_3(x, y, z, \dots)dz + \dots$$

Funksiya to'liq differensial bo'lib, quyidagi tenglik kelib chiqadi.

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial x}\right)_{y,z};$$

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial \varphi_3}{\partial x}\right)_{y,z};$$

$$\left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial \varphi_3}{\partial y}\right)_{x,z}.$$

Bu tengliklardan Eylerning ikkilamchi hosilalar orasidagi bog'liqlik kelib chiqadi.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x};$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 F}{\partial z \partial y};$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 F}{\partial z \partial x}$$

## GLOSSARIY

- Kimyo**- modadalarning tarkibi, tuzilishi, xossasi, o'zgarishi va ular bilan bog'liqlik haqidagi fan.
- Termodinamik sistema** – yetarlicha ko'p miqdordagi molekullar (struktura birliklari)dan tashkil topgan tabiatning istalgan ob'ekti bo'lgan va tabiatning boshqa ob'ektlaridan haqiqiy yoki faraz qilingan sathlar chegarasi (chegaralar) bilan ajratilgan istalgan ob'ektga aytiladi.
- Izolirlangan sistema** – muhit bilan na modda na energiya almashmaydigan sistemadir.
- Yopiq sistema** – muhit bilan modda almashmaydigan, biroq energiya almashishi mumkin bo'lgan sistema.
- Ochiq sistema** – muhit bilan ham modda, ham energiya almashishi mumkin bo'lgan sistema.
- Holat** – sistema xossalarining majmuasi bo'lib, sistemani termodinamik nuqtai nazardan aniqlashga imkon beradi.
- Muvozanat holat** – ko'p vaqt sistemaning barcha xossalari doimiy bo'lib, unda modda va energiya oqimi bo'lmaydi.
- Statsionar holat** - vaqt maboynida sistemaning xossasi o'zgarmaydi, lekin modda va energiya oqimi bo'ladi.
- Jarayon**– sistemaning bir holatdan boshqasiga o'tishi.
- Entalpiya** – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi, izobar jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka teng.
- Ichki energiya** – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi, izoxor jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka teng.
- Ekzotermik reaksiya** – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi kamaysa va tashqi muhitda issiqlik chiqadi.
- Endotermik reaksiya** - reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi ortadi va sistema tashqaridan issiqlik yutadi.
- Termokimyoviy reaksiya** – issiqlik effekti ko'rsatib yoziladigan tenglama.
- O'z o'zidan sodir bo'ladigan jarayon** - sistema o'z-o'ziga qo'yib qo'yilganda hech qanday ta'sirsiz sodir bo'ladigan jarayon.
- Termodinamik qaytar jarayon** – boshlang'ich holatdan oxirgi holatga o'tishda barcha oraliq holatlar muvozanatda bo'ladi.
- Termodinamik qaytmas jarayon** – boshlang'ich holatdan oxirgi holatga o'tishda loaqal birgina oraliq holat muvozanatda bo'lmaydi.

**Entropiya** – holat funksiyasi bo‘lib uning o‘zgarishi ( $\Delta S$ ) qaytar iztermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikni ( $Q$ ) jarayon sodir bo‘layotgandagi absolyut haroratga bo‘linganiga teng ( $\Delta S = \frac{Q}{T}$ ). Entropiya – sistemaning berilgan holatdagi ehtimolligining yoki tartibsizligining me‘zoni.

**Yo‘nalishi qaytar reaksiya** – berilgan tashqi sharoitda o‘z-o‘zidan ham to‘g‘ri ham teskari yo‘nalishda sodir bo‘ladigan reaksiya.

**Sistemadagi moddaning kimyoviy potentsiali** – berilgan sharoitda moddaning mol qiymatiga to‘g‘ri keladigan Gibbs energiyasi.

**Eritma** – ikki yoki ko‘p moddadan iborat o‘zgaruvchan tarkibli – muvozanat holatdagi gomogen sistema.

**Eritma komponentlari** – eritmani tashkil etuvchi moddalar.

**Elektrolitlar eritmasi** – ionlarga dissotsialanuvchi tuzlar kislotalar va asoslar eritmasi.

**Elektolitlar eritmasi** – ionlarga dissotsialanuvchi tuzlar, kislotalar va asoslar eritmasi.

**Noelektrolitlar eritmasi** – suvda qariyb dissotsiatsiyaga uchramaydigan moddadar eritmasi.

**Amfolitlar eritmasi** – ham kislotali ham asosli dissotsialanadigan moddalar eritmasi.

**Polielektrolitlar eritmasi** – tarkibiga ionlanishga qobiliyatli ko‘p miqdorda funksional guruhlar saqlovchi yuqori molekulyar birikmalar eritmasi.

**Erish issiqligi** – 1 mol moddani erish natijasida ajralgan yoki yutilgan issiqlik.

**Gomogen reaksiya** – reaksiyaga kirishuvchi moddalar bitta fazada bo‘lgan reaksiya.

**Geterogen reaksiya** – reaksiyaga kirishuvchi moddalar turli fazada bo‘lgan reaksiya.

**Oddiy reaksiya** – reaksiya mahsuloti reagentlar molekulari (zarrachalari) bevosita ta’sirlanishi natijasida hosil bo‘ladigan reaksiya.

**Murakkab reaksiya** – oxirgi mahsulot ikki va undan ortiq oddiy reaksiyalar (elementar aktlar) natijasida oraliq mahsulotlar hosil qilib kechadigan reaksiyalar.

**Murakkab reaksiyalar kinetik mexanizmi** – ushbu reaksiya sodir bo‘lishidagi barcha bosqichlar jamlamasi.

- Kimyoviy reaksiya tezligi** – vaqt birligida kimyoviy o‘zgarishlar tezligining miqdoriy me‘zoni.
- Konkurent reaksiyalar** – bitta modda bir vaqtning o‘zida bir yoki bir nechta reagentlar bilan ta’sirlanib, bir vaqtda sodir bo‘ladigan reaksiyalarda ishtirok etadigan murakkab reaksiya.
- Tutash reaksiyalar** – shunday ikkita reaksiyaki, ularning bittasi sistemada ikkinchisini sodir bo‘lishini ta’minlaydi, birinchi reaksiya bo‘lmasa ikkinchisi ketmaydi.
- Fotokimyoviy reaksiya** – yorug‘lik ta’sirida sodir bo‘ladigan murakkab reaksiya.
- Kataliz** – kimyoviy reaksiya tezligini katalizator ta’sirida kerakli tomonga o‘zgartirish.
- Katalizator** – reaksiyada ishtirok etib uning tezligini o‘zgartiruvchi, lekin o‘zining miqdori va tarkibini o‘zgartirmaydigan moddalar.
- Ijobiy kataliz** – katalizator ishtirokida reaksiya tezligini oshirish.
- Salbiy kataliz** – reaksiya tezligini pasaytiruvchi jarayon.
- Avtokataliz** – tezligi reaksiya mahsuloti ta’sirida o‘zgaradigan reaksiyalar.
- Geterogen kataliz** – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator turli fazada bo‘ladigan reaksiya.
- Gomogen kataliz** – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bitta fazada bo‘ladigan reaksiyalar.
- Sathdagi hodisalar** – fazalar chegarasida sodir bo‘ladigan va sath qatdami (chegara) tarkibi va tuzilishiga bog‘liq bo‘lgan jarayonlar.
- Solishtirma sath** – fazalar chegarasi maydoni yig‘indisining uning hajmiga bo‘lgan nisbati bilan o‘lchanadigan qiymat.
- Sirt taranglik** – sath qatlami birligiga to‘g‘ri keluvchi Gibbs energiyasining qiymati.
- Sirt faol (aktiv)lik** – erigan moddaning erituvchi sirt tarangligini o‘zgartirish qobiliyati.
- Difil molekula** – bitta molekulada bir vaqtda ham gidrofob ham qutblangan (polyar) guruhning saqlangani.
- Dyuklo – Traube qonuni** – bir xil gomologik qatordagi moddaning sirt faolligi uglevodorod zanjirining bitta metilen guruhiga ( $\text{CH}_2$ ) ortishi bilan tahminan uch marta ortishi.
- Adsorbsiya** – erigan modda konsentratsiyasini fazalar chegarasida o‘z-o‘zidan o‘zgarishi.

**Adsorbsiya izotermasi** – doimiy haroratda adsorbsion erigan moddaning muvozanatdagi konsentratsiyasiga bog‘liqligi.

**Adsorbent** – sathida adsorbsiya sodir bo‘ladigan qattiq jism.

**Adsorbativ yoki adsorbat** – adsorbent sathiga adsorbsiya qilinadigan modda.

**Absorbsiya** – moddaning adsorbentning butun masasiga shimilishi.

**Kapillyar kondensatsiya** – yutulyotgan gaz yoki bug‘ning adsorbentning tor g‘ovaklarida suyuq holatga o‘tishi.

**Sorbsiya** – adsorbsiya, absorbsiya va kapillyar kondensatsiyalar kabi oddiy jarayonlarning jamlamasi bilan bog‘liq murakkab fizik kimyoviy jarayon.

**Sorbent** – yutuvchi modda.

**Sorbativ yoki sorbat** – yutiladigan modda.

**Xemosorbsiya** – sorbtivni yutilishi sorbent bilan kimyoviy ta’sirlanish orqali sodir bo‘ladigan jarayon.

**Ekvivalent adsorbsiya** - kation va anionni adsorbent sathida ekvivalent mikdorda adsorbsiyalanishi.

**Xromatografiya** - sorbsiya va desorbsiya jarayonlarini ko‘p marta qaytarilish jarayoniga asoslangan dinamik tahlil usuli.

**Adsorbsion xromatografiya** - bo‘linuvchi moddaning adsorbsion hossasini turlicha bo‘lishiga asoslangan xromatografiya.

**Taqsimlanish xromatografiyasi** - qo‘zg‘almas fazadagi modda konsentratsiyasini (suyuqligini) harakatchan fazadagi modda konsentratsiyasini (gaz yoki suyuqlik)ga bo‘lgan nisbati - taqsimlanish koefitsentining turlicha bo‘lishiga asoslangan xromatografiya.

**Elektrokimyo** - elektr maydonini modda bilan ta’sirlanishi va kimyoviy reaksiyalardagi elektr hodisalari bilan bog‘lik kimyoviy qonuniyatlarni o‘rganuvchi kimyoning bo‘limi.

**Elektr o‘tkazuvchanlik** - moddaning elektr tokini o‘tkazish qobiliyatini ifodalovchi qiymat.

**Solishtirma elektr o‘tkazuvchanlik** - solishtirma qarshilikka teskari bo‘lgan qiymat ( $\chi=1/\rho$ )

**Molyar elektr o‘tkazuvchanlik** - bir-birdan 1 m uzoqlikda turgan 2 ta elektrod orasiga tushirilgan bir mol ekvivalent modda saqllovchi eritma hajmining elektr o‘tkazuvchanligi.

**Kolraush qonuni** - elektrolit eritmasining to‘yingan molyar elektr o‘tkazuvchanligi shu elektrolit tarkibiga kiruvchi anion va kation harakatchanliklarining yig‘indisiga teng.

**Konduktometriya** - turli sistemalarning elektr o'tkazuvchanligiga asoslanib aniqlanadigan fizik - kimyoviy tahlil usuli.

**Elektrod yoki oksidlanish** - qaytarilish potentsiali – metall uning tuzi eritma chegarasida vujudga keladigan potentsiallar farqi.

**Standart vodorod elektrodi** - vodorod gazining bosimi 101 kPa eritmadagi vodorod ionlarining faolligi 1 ga teng bo'lgan elektrodga aytiladi.

**Kuchlanish qatori** - elektrod potentsiallarining pasayishi (ortishi) bo'yicha joylashtirilgan metallar ketma-ketligi.

**Konsentratsion galvanik elementlar** - ikkita bir xil elektrodlardan tashkil topgan, bir-biridan faqat potentsial aniqlovchi reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar faolligi bilan farqlanadigan elektrokimyoviy zanjir.

**Oksidlanish - qaytarilish sistemasi** - bitta yoki bir nechta moddaning oksidlangan va qaytarilgan shaklini saqlovchi elektrokimyoviy sistema.

**Oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodi** - (lotincha *reduction* – qaytarilish, *oxidation* – oksidlanish) inert metall oksidlanish - qaytarilish sistemasi tuzilgandagi hosil bo'ladigan elektrod.

**Oksidlanish - qaytarilish yoki redoks potentsial** – oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodida vujudga keladigan potentsial.

**Standart oksidlanish - qaytarilish potentsiali** - oksidlangan va qaytarilgan shakllar teng bo'lgan eritmaga tushirilgan inert metall eritma chegarasida hosil bo'ladigan potentsial.

**Potensiometriya** - indikator va taqqoslash elektrodlaridan tashkil topgan galvanik zanjirining elektr yurituvchi kuchini o'lchashga asoslangan fizik - kimyoviy usullar majmuasi.

**Termodinamika** - energiya va uning o'zgarishlari haqidagi fan.

**Issiqlik sig'imi** - jismning haroratini 1°C ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik miqdori.

**Solishtirma issiqlik sig'imi** - moddaning 1 g massasiga to'g'ri keladigan issiqlik sig'imi.

**Energiya** - ish bajarish yoki issiqlik o'tkazishga bo'lgan qobiliyat.

**Bufer eritmalar** - oz miqdorda kuchli kislota yoki asos qo'shilganda o'zining pH qiymatini o'zgartirmay turadigan suvli eritmalar.

**Adgeziya: (yopishish, tortilish, birlashish)** - turli jinsli kondensirlangan jismlarni molekulyar kontakti natijasida o'zaro bog'lanishi.

- Aerозollar** - gaz (havo) dispers muhitda osilgan qattiq yoki suyuq dispers fazalar zarrachalaridan iborat dispers sistema.
- Oqsillar** - makro molekulasidan o‘zaro peptid bog‘lari bilan bog‘langan yuqori molekulyar birikmalar va polielektrolitlardir.
- Broun harakati** - suyuqliklar va gazlarda yuqori dispersli zarrachalarni dispers muhit molekulari ta‘sirida uzluksiz xaotik har tomonlama harakatlanishi.
- Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB)** - o‘lchami yuqori dispers sistemaga to‘g‘ri keluvchi makromolekulalardan tashkil topgan, massasi bir necha mingdan millionlargacha o‘zgaradigan moddalar.
- Tuzlash** - elektrolitlar ta‘sirida YUMB, jumladan oqsillar makromolekulasining solvat (gidrat) qobog‘ini buzishi natijada ular eruvchanligini yo‘qotadi va cho‘kmaga tushadi.
- Qovushqoqlik** - oquvchan jismlar (suyuqlik, gaz) ning bir xil zarrachalarini boshqasiga nisbatan harakatlanishiga bo‘lgan qarshilik.
- Gellar** - suyuq dispers muhitga ega bo‘lgan strukturalangan yuqori dispersli (fazoviy dursimon) sistema bo‘lib, dispers fazaning qattiq zarrachalaridan yoki qayishqoq makromolekulalaridan tashkil topadi va sinchsimon struktura orasida albatta suyuqlik mavjud bo‘ladi.
- Gidrofob ta‘sir lanish** - suvli muhitda murakkab molekularning qutblanmagan zarrachalari, molekulari yoki radikallarini ta‘sir lanishini vujudga kelishi.
- Gidrofil lipofil balans (GLB)** - suv-moy chegarasida gidrofil va lipofil ta‘sir lanish balansi. Qo‘sh elektr qavat: qattiq jism -suyuqlik chegarasida sodir bo‘ladi va qattiq sathdagi biror bir potensial hosil qiluvchi qatlam zaryadi va unga qarama - qarshi bo‘lgan suyuqlikdagi qarama - qarshi zaryadli ionlardan tashkil topadi.
- Desorbsiya** - adsorbsiya teskari jarayon.
- Dzeta (1) potensial** - qo‘sh elektr qatlamining diffuziya qismidagi sirg‘alanuvchi chegaralaridagi potensial bo‘lib, dispers fazani dispers muhitga nisbatan surilishini ifodalaydi.
- Dializ** - membrana orqali yot moddalarni o‘z-o‘zidan o‘tish jarayoni. Kolloid va YUMB eritmasini tozalashda ishlatiladi: ultrafiltratsiyada ushbu jarayon bosim ostida amalga oshiriladi.
- Disperslash** - butun va yirik o‘lchamli jismlardan dispers faza zarrachalarini olish.

**Dispers tahlil** - dispers faza o'lchami, shakli va zarracha konsentratsiyasini aniqlash.

**Dispers sistemalar** - kamida ikkita dispers fazadan tashkil topgan geterogen sistema bo'lib, ulardan biri dispers faza maydalangan, boshqasi dispers muhit sistemaning uzluksiz maydalanmagan qismi bo'ladi.

**Disperslik** - dispers faza zarracha o'lchamiga teskari qiymat.

**Diffuziya** - katta konsentratsiya tomonidan kichik konsentatsiya tomonga moddalar (ionlar, molekulalar, dispers sistema zarrachalari) ni o'tish jarayoni.

# JADVALLAR

## 1-jadval

### Asosiy fizik doimiyliklar

Doimiylik	Belgisi	Qiymati	O'lov birligi	
			CI	CGC
Avogadro soni	$N_A$	6.02	$10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Bolsman doimiysi	$K_B$	1.38	$10^{-23} \text{ J/K}$	$10^{-16} \text{ erg/K}$
Plank doimiysi	h	6.62	$10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	$10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$
Yorug'lik tezligi	c	2.9979	$10^8 \text{ m/sek}$	$10^{10} \text{ sm/sek}$
Erkin tushish tezlanishi	g	9.806	$\text{m/sek}^2$	$10^2 \text{ sm/sek}^2$
Gazlarning universal doimiysi	R	8.314	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^7 \text{ ergK}^{-1}$
		1.987	kal	mol <sup>-1</sup>
		0.082	l*atm	$\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
		62.356	l*torr	$\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 2-jadval

### Standart sharoitda ba'zi moddalarning yonish issiqligi

Modda		$\Delta H^0_{298} \text{kJ/mol}$
Formulasi	Nomi	
CH <sub>4</sub> (g)	Metan	-890,31
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	Atsetilen	-1299,63
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (s)	Benzol	-3267,58
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	Benzol	-3301,59
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (q)	Naftalin	-5156,78
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (q)	Saxaroza	-5646,73
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (q)	Glyukoza	-2802,04
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O(s)	Atseton	-1787,73
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (s)	Glitserin	-1661,05
CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> (q)	Mochevina	-632,20
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N(q)	Anilin	-3396,20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(s)	Etanol	-1370,68
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O(q)	Fenol	-3063,52
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (s)	Sirka kislota	-874,58
C(q)	Uglerod	-394,07
H <sub>2</sub> (g)	Vodorod	285,84

## 3-jadval

### Ba'zi moddalar uchun termodinamik kattaliklar ( $\Delta H^0_{298}(x)$ - standart sharoitda entalpiya (hosil bo'lish issiqligi) o'zgarishi; $\Delta S^0_{298}$ -entropiya standart qiymati)

Modda	$\Delta H^0_{298} \text{kJ/mol}$	$\Delta S^0_{298} \text{J/(mol}\cdot\text{K)}$
C(grafit)	0	5,74
H <sub>2</sub> (g)	0	130,60
O <sub>2</sub> (g)	0	205,03
Cl <sub>2</sub> (g)	0	222,98
CO(g)	-110,70	197,48
CO <sub>2</sub> (g)	-393,51	213,66
H <sub>2</sub> O(g)	-241,81	188,74
H <sub>2</sub> O(s)	-285,83	69,95

NO(g)	91,26	210,64
NO <sub>2</sub> (g)	34,19	240,06
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	11,11	304,35
SO <sub>2</sub> (g)	-296,90	248,07
SO <sub>3</sub> (s)	-395,85	256,69
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	-394,13	216,31
Ca(OH) <sub>2</sub> (q)	-985,12	83,39
CaO(q)	-635,09	38,07
HCl(g)	-92,31	186,79
CH <sub>4</sub> (g)	-74,85	186,27
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,75	200,82
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,30	219,45
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,67	229,49
CH <sub>3</sub> OH(g)	-201,00	239,73
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(g)	234,80	281,38
CH <sub>3</sub> COOH(g)	-434,84	282,50
CH <sub>3</sub> COOH(s)	-484,09	159,83
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (s)	49,03	173,26
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	82,93	269,20

4-jadval

**Cheksiz suyultirilgan suvli eritmalarida ba'zi ionlarning harakatchanligi**

H <sup>+</sup>	349,8	0,0154	½ Zn <sup>2+</sup>	53,5	0,024
OH <sup>-</sup>	197,6	0,018	½ Cu <sup>2+</sup>	54,0	
Cl <sup>-</sup>	76,3	0,0216	Fe <sup>2+</sup>	53,5	
Ag <sup>+</sup>	61,3	0,023	Fe <sup>3+</sup>	68,0	
K <sup>+</sup>	73,5	0,0217			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,46	0,0205	½ SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	80,02	0,0227

5-jadval

**Ba'zi elektrolitlarning suvli eritmalaridagi aktivlik koeffitsiyentlari (T=25<sup>0</sup> C)**

Eritma konsentratsiyasi (M)	Aktivlik koeffitsiyenti			
	HCl	NaOH	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,0	0,811	0,656	0,667	0,131
0,1	0,798	0,778	0,759	0,266
0,01	0,906	0,903	0,899	0,545
0,005	0,930	0,928	0,929	0,643
0	1,0	1,0	1,0	1,0

6-jadval

**Turli moddalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi (T=18<sup>0</sup> C)**

Modda	χ, om <sup>-1</sup> .sm <sup>-12</sup>	Modda	χ, om <sup>-1</sup> .sm <sup>-12</sup>
1-turdagi o'tkazgichlar		2-turdagi o'tkazgichlar	
Kumush	615000	KCl (1-H)	9,789·10 <sup>-2</sup>
Alyuminiy	360000	KCl (0,1-H)	1,1167·10 <sup>-2</sup>
Platina	86200	KCl (0,01-H)	1,2205·10 <sup>-3</sup>
Simob	10460	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3,0·10 <sup>-6</sup>
	200	H <sub>2</sub> O	4,3·10 <sup>-8</sup>
Dielektriklar		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (30%)	0,740
Oltinugurt	2·10 <sup>-16</sup>	NaCl (suyul)	3,40
Kvars	5·10 <sup>-17</sup>	AgNO <sub>3</sub> (suyul)	0,65
Parafin	10 <sup>-18</sup>	AgI(q)	1,33

## Kumush xloridli va elektrod potentsiallari

KCl konsentratsiyasi, N	Elektrod potentsial, E	
	Kalomelli	Kumush xloridli
0,1	+0,3358	+0,290
1,0	+0,2810	+0,238
To'yingan (~3,5)	+0,2420	+0,201

## 8-jadval

## Ba'zi elektrodning suvli eritmalaridagi standart elektrod potentsiallari. (T=25°C)

Elektrod	Elektrod jarayoni	E <sup>0</sup> , v
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e ↔ Na	-2,714
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e ↔ Zn	-0,763
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e ↔ Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e ↔ Cd	-0,403
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e ↔ Pb	-0,126
H <sup>+</sup> /H	H <sup>+</sup> + e ↔ 1/2H <sub>2</sub>	0,000
Cl <sup>-</sup> /AgCl, Ag	AgCl + e ↔ Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,2224
Cl <sup>-</sup> /Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e ↔ 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	+0,2678
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e ↔ Cu	+0,337
OH <sup>-</sup> /O <sub>2</sub>	1/4 O <sub>2</sub> + 1/2 H <sub>2</sub> O + e ↔ OH <sup>-</sup>	+0,401
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e ↔ Hg	+0,789
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e ↔ Ag	+0,799
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e ↔ Au	+1,50

## Amaliyotga qo'yilgan asosiy talablar

Turli sohada mutaxassis tayyorlashda laboratoriya amaliyotining ahamiyati g'oyat katta. Malakali mutaxassis faqatgina nazariy bilimni o'zlashtirish bilangina chegaralanib qolmasdan, balki amaliy ish tajribasiga ega bo'lishi kerak. Amaliyot esa talabalarning fizikaviy kimyo kursining asosiy bo'limlaridan olingan bilimlarini mustahkamlashga yordam beradi. Shu bilan birga amaliyotni bajargan sari talabalar hozirgi zamon fizik–kimyoviy asbob va uskunalaridan foydalanish, ilmiy natijalarni umumiyashtirish va izohlash, amalda olingan natijalarni jadval va grafiklar shaklida tasvirlashni o'rganishi kerak. Undan tashqari fizik–kimyoviy jadvallarda keltirilgan asosiy ma'lumotlardan ham foydalana bilishlari zarur.

Amaliy mashg'ulotlarni bajarilishida talabalarga quyidagi ketma–ketlikka rioya qilish tavsiya etiladi:

1. Ish bajarilishi to'g'risida o'qituvchi bilan suhbat.
2. O'quv va amaliy nazorat ishlarni bajarish hamda laboratoriya jurnalida ishning berilishini yozib, tegishli jadval va grafiklarni tuzish.
3. Bajarilgan ish va tegishli bo'lim bo'yicha yakunlovchi kollokvium.

## Ishning umumiy qoidalari

1. Barcha ishlarni shoshmasdan bajarish lozim, chunki beparvolik apparat va uskunalari bilan yaxshi tanishmaslik, kimyoviy moddalarning xossalari yaxshi bilmaslik ko'pchilik baxtsiz hodisalarni keltirib chiqaradi.
2. Faqat berkitilgan ishni oldin tushunib, boshqa narsalarga o'ralashmasdan, boshqa ishlar bilan mashg'ul bo'lib qolmasdan, boshqa kishilar bilan gaplashib qolmasdan topshiriqni bajarish lozim.
3. Kimyoviy reaksiyani o'tkazishdan oldin laboratoriya ishiga rahbarlik qiluvchi kishi tajribani qanday idish va asboblarda, qanday konsentratsiyali va qancha miqdordagi reagentlar bilan, shuningdek qanday sharoitda olib borilishini yozma ravishda yozib berishi lozim. Ishni bajarish davomida ba'zi bir chekinishlar bo'lsa, faqat rahbarning ruxsati bilan chekinishga ruxsat beradi. Laboratoriyada ishlayotgan har bir talaba amalga oshirilayotgan har bir tajribani texnika xavfsizlik qoidalariga rioya qilgan holatda bajarishi lozim.
4. Tajribada olinayotgan moddaning xossalari yaxshi o'rganilmagan bo'lsa, u holda olinayotgan moddaning xavfli tomonlarini hisobga olgan holda texnika xavfsizligiga e'tibor berilib, bunday tajribalar mo'rili shkafda o'tkazilib, maska, ko'zoynak, va rezina qo'lqop kabi himoya vositalaridan foydalanish lozim.
5. Ish joyida ovqatlanish, suv ichish, chekish qat'iyan man qilinadi. Ishni tugatgach qo'lni tozalab yuvish lozim.
6. Kimyoviy laboratoriyada hech bir moddani ta'mini tatib ko'rish mumkin emas. Hidi bor moddalarni burun tagiga keltirib hidlamasdan, ushbu hidni qo'l harakati yordamida gaz oqimini burun tomonga yo'naltirib hidlab ko'rish lozim.
7. Barcha kimyoviy reaksiyalarga zaharli kimyoviy reaksiyalar sifatida qaramoq lozim.
8. Sianli birikmalar,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ammiak, organik erituvchilar, uchuvchan kislotalar bilan ishlaganda, bu moddalardan zararli gazlar, bug'lar ajralib chiqib turadi, shuning uchun bu moddalar bilan ishlash faqat mo'rili shkafalarda o'tkazilib, shkafning oynalari yaxshi yopilgan bo'lishi kerak.
9. Barcha o'yuvchi va zararli moddalar bilan ishlaganda xalatni tugmalarini o'tkazib olish lozim. Bunday moddalar tana terisiga yoki kiyim sirtiga tegmasligi lozim. Bunday hollarda rezina qo'lqop kiyib ishlash maqsadga muvofiqdir.

10. Qaynab turgan eritma to'kilib ketmasligi uchun suyuqlik qizdirilayotgan idishga bir necha dona shisha kapilyar yoki g'ovak chinni bo'laklarini tashlash darkor. Ana shu shisha kapilyar yoki g'ovak chinni bo'laklarini qizimagan sovuq holdagi suyuqlikka tashlash lozim. Hech qachon qaynab turgan suyuqlikka bu narsalarni tashlash mumkin emas. Qaynatish davomida idishdagi suyuqlikni egilib hidlash mumkin emas. Probirkada ishlaganda probirkaning og'zini o'zingiz yoki qo'shningiz tomoniga burmang.

11. Tajriba o'tkazishda qaynab turgan suyuqlik yoki asbobdan ajralib chiqayotgan gaz yig'uvchi idish yoki yutuvchi aboblar o'tayotgan bo'lak ushbu idishlardan o'tayotgan gaz oqimi tufayli bosim oshib ketmasligi va portlash sodir bo'lmasligi uchun gaz oqimini tartibga solib turish lozim.

12. Har bir tajribani bajarishdan oldin shu tajribada foydalaniladigan idish va asbobni sinchkovlik bilan tekshirib ko'rish lozim. Qurilma yoki asboblarni yig'ishda ularni to'g'ri yig'ilganligiga ishonch hosil qilish lozim. Zaharli moddalar ishlatilgan idishlarni oldin zararsizlantirib, so'ng yuvishga berish lozim.

13. Ichida har qanday modda bo'lgan idishni etiketkasiz yoki yozuvsiz qoldirish mumkin emas. Idish ichidagi moddani ishlatishdan oldin etiketkadagi yozuvni diqqat bilan o'qing.

14. Rakovinaga yoki chiqindi tashlaydigan yashikka portlash xavfi bo'lgan zaharli va o'tkir hidli yongin chiqaruvchi moddalarning qoldiqlarini to'kmang va tashlamang. Bunday qoldiqlarni maxsus belgilangan idishga yig'ish lozim.

### **Shisha idishlar bilan ishlash qoidalari:**

1. Shisha idishlarning mustahkamlik darajasi siz ishlayotgan shisha idishlarga nisbatan munosabatingizga bog'liq. Ya'ni shisha idishlarni birdan qizdirish yoki sovutish mumkin emas. Shisha idishlarning darz ketishini kamaytirish uchun termik va mexanik tomonlarini hisobga olish darkordir.

2. Shisha naychalarni kesish va qirqishda tekis qirqish lozim. Aks holda shisha naychalarning chetlarida qolib ketgan qirralar bilan qo'l yoki barmoqlarni qirqib olish mumkin.

3. Shisha naychaga tiqin o'rnatishda sochiq yoki toza latta bilan shisha naychaga o'rnatilayotgan tiqinning yaqin joyidan tutib, naychanning

sochiq yoki lattadan chiqib turgan joyidan qo‘lingizga hushyor bo‘lgan holatda o‘rnating.

4.Kolbaga naycha o‘rnatishda va yupqa devorli idishlarga tiqin o‘rnatishda shu idishlarning bo‘g‘zidan sochiq bilan tutgan holatda o‘rnatiladi. Kolbaning bo‘g‘zi ham sochiq bilan qalin o‘ralgan bo‘ladi.

5.Ichida suyuqlik bo‘lgan katta kimyoviy stakanlarning naylarini ko‘rsatgich barmoqlaringiz bilan mahkam qilib yoping.

6.Shisha puflovchi ustaxonalarda shisha chiqindilardan ko‘zni asrang. Shisha idishlardan chiqadigan shisha tolachalardan himoyalaniish zarur.

### **Qizdiruvchi apparatlar bilan ishlashning texnik xavfsizligi qoidalari**

1.Gaz gorelkasini yonib turgan holda va qizdiruvchi uskunalarni tokdan uzmasdan nazoratsiz qoldirmang.

2.Gaz gorelkasidan foydalanishda alanga gaz gorelkasini ichiga kirib ketmasligi lozim. Agar shunday holat yuz bersa, u holda jo‘mrakni o‘chirib va gorelkaning sovishiga imkon bering. So‘ngra esa havoning kelishini pasaytirib qo‘yadigan gorelkani yoping.

3.Spirit lampasidan foydalanganda:

- spirit to‘ldirilgan lampaning qizib ketishiga yo‘l qo‘ymang;

- yonib turgan spirit lampasiga engashtirib, boshqa spirit lampasini yoqish mumkin emas;

- spirit lampani o‘chirib keyin yoqilg‘i bilan to‘ldirish kerak;

- spirit lampasining pilligi metal naychali yoki shaybali bo‘lmasa bnday spirit lampasidan foydalanmang.

### **Yonilg‘iga qarshi tadbirlar**

1.Agar yengil alangalangan suyuqlikdan ko‘proq miqdorda to‘kilib ketgan bo‘lsa, u holda quyidagi tadbirlarni amalga oshirish zarur:

- xonadagi barcha yonayotgan gorelkalarni va elektr asboblarni o‘chirish zarur;

- eshikni yopib, deraza va fortochkalarni ochish zarur;

- to‘kilgan suyuqliklarni latta yoki sochiqqa singdirib, yig‘ib, og‘zi katta idishga siqib chiqaring va u idishdan og‘zida tiqini bo‘lgan sklyankaga o‘tkazing;

-xonani shamollatishni, toʻkilgan suyuqliklarning hidi yoʻqolguncha davom ettiring;

2.Yonilgʻi suyuqlik alanganib ketgan taqdirda:

-qizdirvchi goretka va asboblarni oʻchiring;

-uning yonida turgan yonuvchi modda va materiallarni olib tashlash lozim;

-alanga kigiz bilan yopib, yoki qum bilan oʻchiriladi. Bu tadbirlar foyda bermasa u holda kuchli oʻt oʻchiruvchilardan foydalaniladi;

-spirtlar va boshqa yonuvchi suyuqliklarni suv bilan oʻchirish mumkin. Koʻpikli oʻt oʻchiruvchilardan foydalanib boʻlmaydi.

-ishqoriy metallar yoki fosfor yotganda qum, asbest yoki kigizdan foydalaniladi.

## FOYDALANILADIGAN ASOSIY DARSLIKLAR VA O'QUV QO'LLANMALAR RO'YXATI

- 1.Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. University of Maryland, 2015, 504 p.
- 2.Akbarov X.I., Tillayev R.S., Sa'dullayev B.U. "Fizikaviy kimyo". "Universitet", 2015, 436 bet.
3. Лунин В.В., Кузменко Н.Е., Успенская И.А., Каргов С.И., Еремин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. -Москва, 2005. 478 с.
- 4.Эткинс П., Паули Д. Равновесная термодинамика. - М.:Мир, 2007. Т.1. 496 с.
- 5.David W.Ball. Physical Chemistry, Clevtland State University, 2014
- 6.Wolfgang Scharte. Basic Physical chemistry. Germany, 2014.
- 7.Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии.- Москва изд. МГУ-1993, 346 с.
- 8.Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии. Москва, МГУ, 2005. 183 с.
- 9.Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007. 246 с.
- 10.Семиохин И.А. Сборник задач по химической термодинамике. Москва, МГУ, 2007, 74с.
- 11.Семиохин И.А. Сборник задач по химической кинетике. Москва, МГУ, 2008, 90 с.
- 12.Семиохин И.А. Сборник задач поэлектрохимии. Москва, МГУ, 2006, 88 с.
- 13.Краткий справочник физико-химических величин./Под.ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. -издательство «Химия»,-1983

### **Qo'shimcha adabiyotlar**

- 1.Trobov X.T., Xolikov A.J. Fizikaviy kimyo. Uslubiy qo'llanma, Samarqand. SamDU, 2017, 156 b.
- 2.Trobov X.T. Termodinamika. Uslubiy qo'llanma, Samarqand. SamDU, 2011, 92 b.
- 3.Trobov X.T. Fizikaviy kimyodan masalalar to'plami. Uslubiy qo'llanma, Samarqand. SamDU, 2011, 84 b.

# MUNDARIJA

Soʻz boshi.....	3
Kirish.....	4
<b>I-BOB. TERMODINAMIKA</b>	
§1 Termokimyo. Tuzning erish, gidratlanish va neytrallanish issiqliklarini aniqlash. Nazariy qism.....	6
Laboratoriya ish-1. Kalorimetr issiqlik sigʻimini aniqlash.....	8
Laboratoriya ish-2. Tuzning erish va gidratlanish issiqligini aniqlash.....	14
Laboratoriya ish-3. Neytrallanish issiqligini aniqlash.....	15
§2 Issiqlik sigʻimini kalorimetrik usulda oʻlchash orqali termodinamik funksiyalarni hisoblash. Nazariy qism.....	16
Laboratoriya ish-4. Noʻmalum moddaning issiqlik sigʻimini aniqlash.....	21
§3 Fazaviy muvozanat. Suyuqlik-bugʻ muvozanati. Nazariy qism.....	23
Laboratoriya ish-5. Turli binar eritmalarning “Qaynash harorati-tarkib” holat diagrammasini tuzish.....	30
Laboratoriya ish-6. Suv va etil spirti aralashmasini haydash usulida ajratish.....	34
Laboratoriya ish-7. Cheksiz aralashadigan suyuqliklarni haydash usulida ajratish (suv- sirka kislota sistemasi).....	40
§4 Eritmalarning kolligativ xossalari. Eritma muzlash haroratining pasayishi. Krioskopiya. Nazariy qism.....	43
Laboratoriya ish-8. Krioskopik usulda nomaʼlum moddaning molekulyar massasini aniqlash.....	47
§5 Eritma qaynash haroratining koʻtarilishi. Ebulioskopiya.....	50
Laboratoriya ish-9. Suyuqliklarning bugʻlanish entalpiyasi va entropiyasini aniqlash.....	52
§6 Moddalarning ikki suyuq fazalarda taqsimlanishi.....	55
Laboratoriya ish-10. Taqsimlanish koeffitsiyentini aniqlash.....	56
§7 Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi. Termik analiz. Nazariy qism. Laboratoriya ish -11. Termik analiz usulida naftalin-fenol sistemasining holat diagrammasini tuzish.....	58
§8 Uch komponentli sistemalarning holat diagrammasini tuzish. Nazariy qism Laboratoriya ish-12. Suv, etanol va benzoldan iborat sistemaning holat diagrammasini tuzish.....	65
<b>I-Bobga doir masalalar</b>	
Termodinamika qonunlariga doir namunaviy masalalar.....	69
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	73
Eritmalarning kolligativ xossalarga doir namunaviy masalalar.....	76
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	78
Gibbs-Gelmgols funksiyalariga doir namunaviy masalalar.....	80
Mustaqil yechish uchun masalalar.....	82
<b>II-BOB. ELEKTROKIMIYO</b>	
§1 Elektr oʻtkazuvchanlik. Solishtirma va ekvivalent elektr oʻtkazuvchanlik. Nazariy qism.....	84
Laboratoriya ish-13. Elektrolitlar eritmalari elektr oʻtkazuvchanligini aniqlash.....	87
Laboratoriya ish-14. pH-metr yordamida shaffof va tiniqmas eritmalar pH koʻrsatkichini aniqlash.....	89
§2 Elektrod potentsiallar. Nazariy qism.....	91
Laboratoriya ish-15. Alohida olingan elektrodning potensialini aniqlash.....	94
Laboratoriya ish-16. Xingidron elektrodi bilan vodorod koʻrsatkichni aniqlash.....	96
§3 Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi. Nazariy qism.....	98

	Laboratoriya-17. Galvanik elementda sodir bo'ladigan reaksiyalarning termodinamik funksiyalarni aniqlash.....	101
	Laboratoriya ish-18. Daniel-Yakobi elementi elektr yurituvchi kuchini o'lchash.....	102
§4	Kimyoviy va konsentratsion zanjirlar. Nazariy qism.....	104
	Laboratoriya ish-19. Konsentratsion zanjirning elektr yurituvchi kuchinini aniqlash.....	107
§5	Elektroliz. Nazariy qism.....	108
	Laboratoriya ish-20. Misning elektrokimyoviy ekvivalentini aniqlash.....	109
§6	Metallar korroziyasi.....	110
	Laboratoriya ish-21. Cho'yanning kislotali muhitda korroziyalanish kinetikasini o'rganish.....	111
	<b>II-Bobga doir masalalar</b>	
	Elektrolitlar eritmalari xossalariga doir namunaviy masalalar.....	113
	Mustaqil yechish uchun masalalar.....	115
	Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasiga doir namunaviy masalalar.....	116
	Mustaqil yechish uchun masalalar.....	119
	<b>III-BOB. KINETIKA</b>	
§1	Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari.....	121
§2	Birinchi tartibli qaytmas reaksiyalar.....	123
	Laboratoriya ish-22. Murakkab efirning kislotali muhitda sovunlanish reaksiyasi tezlik konstantasini topish.....	125
§3	Ikkinchi tartibli qaytmas reaksiyalar.....	126
	Laboratoriya ish-23. Murakkab efirning ishqoriy muhitda sovunlanish reaksiyasi tezlik konstantasini topish.....	128
§4	Reaksiya tartibini aniqlash usullari.....	132
	Laboratoriya ish-24. Iodid ionining uch valentli temir ionlari bilan oksidlash reaksiyasining tartibini aniqlash.....	135
§5	Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri. Aktivlanish energiyasi.....	138
	Laboratoriya ish-25. Atsetonning iodlanishi. Avtokataliz.....	141
	Laboratoriya ish-26. Vodorod peroksidning parchalanish reaksiyasi tezligini gazometrik usulda o'rganish.....	144
§6	Fermentativ kinetika. Nazariy qism.....	146
	Amaliy qism. Laboratoriya ish-27. Peroksidaza fermenti yordamida Mixaelis konstantasi va reaksiyaning maksimal tezligini aniqlash.....	148
	<b>III-bobga doir masalalar</b>	
	Namunaviy masalalar yechimi.....	153
	Mustaqil yechish uchun masalalar.....	160
	<b>IV-BOB. ILOVALAR</b>	
	Fizikaviy kimyo fanidan test savollari.....	166
	Ba'zi bir matematik tushunchalar.....	180
	Glossary.....	183
	Jadvallar.....	190
	Amaliyotga qo'yilgan asosiy talablar.....	192
	Adabiyotlar.....	197
	Mundarija.....	198

**X.T.TROBOV**

**FIZIKAVIY KIMYODAN LABORATORIYA VA  
AMALIY MASHG‘ULOTLAR**

Muharrir	X. Rahimova
Musahhih	N. Isroilov
Texnik muharrir	O. Shukurov

**ISBN – 978-9943-7267-9-6**

2021 yil 06 iyunda tahririy-nashriyot bo`limiga qabul qilindi.  
2020 yil 12 iyunda original-maketdan bosishga ruxsat etildi.  
Qog`oz bichimi 60x84<sub>1/16</sub>. “Times New Roman” garniturasini.  
Offset qog`ozi. Shartli bosma tabog`i – 12,5.  
Adadi 50 nusxa. Buyurtma № 455

---

SamDU tahririy-nashriyot bo`limida chop etildi.  
140104, Samarqand sh., Universitet xiyoboni, 15.

