

**SH.P.Nurullayev, H.S.Tolipova, B.X.Xasanov,
M.N.Mavlonova, Z.S.Alixonova**

ANALITIK, FIZIKAVIY VA KOLLOID KIMYO

2-QISM

**O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus
ta’lim vazirligi**

**SH.P.Nurullayev, H.S.Tolipova, B.X.Xasanov,
M.N.Mavlonova, Z.S.Alixonova**

ANALITIK, FIZIKAVIY VA KOLLOID KIMYO

**(Fizikaviy kimyo fanidan amaliy mashg‘ulotlar)
2-qism**

Toshkent – 2018

UDK 544 (075)

UO'K: 178. (54+42)

KBK 65.16 (5 Ÿ36)

Ushbu o'quv qo'llanma fizikaviy kimyo fanidan amaliy o'quv mashg'u-lotlarni texnik va texnologik oliy ta'lim muassasalarining *kimyo, kimyoaviy texnologiya, neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi, oziq-ovqat mahsulotlari hamda qurilish materiallarini ishlab chiqarish, biotexnologiya, oziq-ovqat xavfsizligi* va boshqa turdosh ta'lim yo'nalishlarida tahsil oluvchi talabalari, turdosh kasb-hunar kollejlari o'quvchilari bilan olib borishda, shuningdek, tegishli tarmoq sohalarni ishlab chiqarish korxonalari mutaxassislarini amaliy ish jarayonida foydalanishlari uchun tavsiya qilinadi.

O'quv qo'llanmada *umumiy va noorganik kimyo, organik kimyo, analitik kimyo, fizikaviy va kolloid kimyo* fanlaridan xam amaliy o'quv mashg'ulotlarini olib borishda, hamda texnologik jarayonlarning muammolariga tegishli masalalarni yechish, taxlil qilish va sodir bo'lish shart-sharoitlarini belgilashda qo'llaniladigan asosiy fizik-kimyoviy kattaliklarning qiymatlari *CH va CFC o'lchov* tizimlarida keltirilgan.

Mazkur o'quv qo'llanma Toshkent kimyo-texnologiya instituti Kengashi-ning 2018 yil "28" "iyun" dagi yig'ilishi Qarori asosida (10 - sonli bayonnoma) nashrga tavsiya qilingan.

Taqrizchilar: kimyo fanlari doktori, professor **Axmerov Q.A.**
kimyo fanlari doktori, professor **Akbarov H.I.**

ISBN

978-9943 564-62-6

© "Navro'z" nashriyoti

SO'Z BOSHI

Mustaqil Respublikamizning kimyo, oziq-ovqat, neft va gazni qayta ishlash, qunlish materiallari va boshqa turdosh ishlab chiqarish tarmoq-larining sanoat korxonalari zamon talablariga mos ravishda jadal sur'-atlarda rivojlanib taraqqiy etib hormoqda. Boshqa turdosh ixtisoslik yo'nalishlari bilan bir qatorda mazkur sohani hozirgi jahon andozalariga mos keladigan yuksak unumdorlik ko'r-satkichlariga ega bo'lgan innovatsion texnologiyalar, uskuna va qurilmalar bilan jihozlash tadbirlari keng miqyosda amalga oshirilmoqda. Bu esa o'z navbatida ilm-fanni yanada rivojlantirish, kimyo fanlaridan nazariy va amaliy bilimlarni chuqurlashtirish, shu yo'nalishlardagi mavjud texnologik muammolarning yechim-larini fanlardan olingan bilimlarni amaliy jihatdan tezkor holatda sinab ko'rishni talab qilayapti.

Ishlab chiqarishdagi texnologik jarayonlarni har tomonlama chuqur va atroflicha kompleks ravishda mukammal o'rganish, boshqarish, tahlil qilish, ularda sodir bo'luvchi barcha fizik-kimyoviy jarayonlarning optimal borish shart sharoitlarini belgilash muhim o'rin tutadi. Shu bois kimyoviy moddalar ishtirokida boruvchi har qanday o'zgarishlarni boshqarishga keng yo'l ochish, xom ashyo sarfini kamaytirish, mahsulot sifatini yanada oshirish, energiya tejamkorligini ta'minlash, atrof-muhit muhofazasini hal qilish va shu kabi boshqa choralarni ijobiy tarzda amalga oshirishda kimyo fanlarini o'rni *katta amaliy ahamiyat* kasb etmoqda.

Shulardan kelib chiqib fizikaviy kimyo fanidan amaliy mashg'u-lotlarni olib borish jarayonida mashq hamda masalalar yechish xamda ularning fizik-kimyoviy kattaliklarining o'lchov birliklarini aniq belgilash shuningdek fizik kimyoviy kattaliklarni to'liq qiymatlarda hisoblashga katta e'tibor qaratish maqsadga muvofiqdir. Fanlardan olib boriladigan laboratoriya mashg'ulotlarida bo'lgani kabi ishlab chiqarish korxonalari sharoitida ham jarayonni borishiga ta'sir qiluvchi turli faktorlarni (*fizik-kimyoviy kattaliklarni*) o'lchashga to'g'ri keladi. Bunda bajarila-digan barcha o'lchashlar yoki hisoblashlar asosida topilgan o'rtacha qiymatlar

miqdori shu kattalikning haqiqiy qiymatiga yaqin bo'lishi kerak, ya'ni xatolik juda kam darajada bo'lishini ta'minlashga harakat qilish zarur bo'ladi. Buning uchun kutilayotgan natijani yuqori aniqlikda olishga xizmat qiluvchi fizik-kimyoviy kattaliklar ma'lumotnomasidan foydalaniladi. Mana shu jihatlardan kelib chiqib mazkur o'quv qo'llanmada fizik kimyoviy kattaliklarning qiymatlari jahon o'lchov sistemasi bo'lmish SI va SGS sistemalarida yonma-yon ko'rinishda keltirilgan va noorganik moddalarga tegishli jadvallar alfavit bo'yicha, organik moddalarniki esa ularning tarkibidagi uglerod atomini ortishi shaklida berilgan.

Yuqorida bayon etilganlarni va *fizik-kimyoviy jarayonlarning amaliy mashg'ulotlarini* atroflicha to'liq o'rganish bo'yicha hozirgi talablarga javob beruvchi bunday ma'lumotnomaning lotin alifbosida mavjud emasligi hisobga olingan holda ushbu o'quv qo'llanma yaratildi.

O'quv qo'llanmada keltirilgan ma'lumotnomalarda noorganik va organik moddalar sinteziga, hamda mineral o'g'itlar, qurilish materiallari, neft va gazni qayta ishlash texnologiyasiga tegishli keng ma'lumotlar berilgan bo'lib, undan turdosh oliy ta'lim muassasalarining talabalari, institut va ishlab chiqarish korxonalari mutaxassislari, laborantlari, shuningdek, boshqa turdosh sohalarda mehnat faoliyatini olib borayotgan mutaxassislarni foydalanishlari tavsiya qilinadi.

O'quv qo'llanma lotin alifbosida birinchi marotaba yaratilganligi sababli ayrim kamchiliklardan xoli bo'lmasligi mumkin. Shuning uchun ushbu o'quv qo'llanma haqidagi fikr va mulohazalarni mualliflar samimiy minnatdorchilik bilan qabul qiladilar.

I - bob. ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR TERMODINAMIKASI

Elektrokimyoning rivojlanishida olimlardan – *A.Volta, V.Nernst, S.Arrenius, U.Oxvald, D.Daniel, Yu.Evans* va rus olimlaridan *V.V.Petrov, I.A.Kablukov* kabilarning ishlari muhim rol o'ynagan.

Elektrod elektronlar manbai yoki qabul qiluvchi sifatida harakatlanishi mumkin. Masalan, $A+B \leftrightarrow C+D$ reaksiyasida elektronlarni tartibsiz harakati va A hamda B komponentlarni parchalanishi sodir bo'ladi.

Moddalarning tashqi elektr tok maydoni ta'sirida o'zidan elektr toki o'tkazish xususiyati - elektr o'tkazuvchanlikdir. *Barcha moddalar elektr o'tkazish qobiliyatiga qarab - o'tkazgichlar, yarim o'tkazgichlar va izolyatorlarga (dielektrik o'tkazgichlarga) bo'linadi.*

Shulardan elektr o'tkazgichlar ikki xilga bo'linadi:

1-xil o'tkazgichlarga metallar va ularning qotishmalari, grafit, rux sulfid, qo'rg'oshin sulfid va ba'zi qiyin eriydigan oksidlar kiradi. Ular elektr tokini *elektronlarning tartibli harakati* tufayli o'tkazadilar (bu elektronlar ularning kristall panjarasida kuchsiz bog'langan va erkin holatda bo'ladi).

Bunday o'tkazgichlarda modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi, o'tkazgichlarda hech qanday kimyoviy o'zgarish sodir bo'lmaydi. Bu turdagi o'tkazgichlarning elektr o'tkazuvchanligi harorat ortishi bilan kamayadi.

2-xil o'tkazgichlarga kislota, ishqor, tuzlarning eritmaları, suyuqlanmalari va kristallari misol bo'ladi. Ularda *elektr tokini ionlar tashiydi* va elektr oqimining o'tishi modda massasining siljishi bilan boradi.

Birinchi xil o'tkazgichlar bilan ikkinchi xil o'tkazgichlar o'zaro tutash-tirilganda *elektr oqimini vujudga keltiruvchi sistemaga elektrokimyoviy zanjir* deyiladi. Bunday zanjirdan (*metall plastinkasi elektrolit eritmaga tushirilgan sistemadan*) elektr oqimi o'tganda, elektrolit va o'tkazgichlarning chegarasida (*metall elektrod botgan qism yuzasida*) kimyoviy reaksiya boradi. Bu jarayonga *elektrokimyoviy jarayon* deyiladi.

Elektrokimyoviy jarayon (*reaktsiya borishi*) natijasida zanjirda elektr oqimi vujudga kelishi mumkin. Ya'ni, *kimyoviy energiya elektr energiyaga aylanadi*.

Kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga aylanish hodisasi – **galvanik elementlarda** sodir bo'ladi. (Aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish hodisasi elektroliz vaqtida yuz beradi). Gal'vanik elementlar **2 ta elektrod**dan tashkil topgan zanjirdan iboratdir.

Bir biriga tegib turgan 2 tur o'tkazgich – metall va elektrolitdan tashkil topgan sistemaga elektrod deyiladi.

Ma'lumki, kimyoviy jihatdan yoki fizikaviy xolatlari bilan farq qilgan 2 o'tkazgich bir - biriga tegizilsa, ular orasida **potentsiallar farqi** vujudga keladi. Chunonchi, turli metallar, metall va metall tuzi eritmasi hamda ikki xil elektrolit eritmalarida bu hol kuzatiladi.



Kontakt potentsial



Elektrod potentsial



Diffuzion potentsial

Bu potentsiallarning qiymati - o'tkazgichlarning shakli, o'lchami, tegib turgan yuzalarining kattaligiga bog'liq bo'lmasdan, faqat ularning *kimyoviy tabiatiga va fizikaviy holatiga bog'liq*.

Potentsiallar farqini vujudga kelishi bir-biriga tekizilayotgan materiallar tabiatiga bog'liqligining asosiy sabablari:

- zaryadlangan zarrachalar almashinuvi va uning natijasida sathlar chegarasining bir tomonida ma'lum zaryadli zarrachalarning ortib ketishi, ikkinchi tomonida esa yetishmasligidir. Zaryadlangan zarrachalarning almashinuvi qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi.

- ba'zan fazalar chegarasi orqali zaryadlangan zarrachalarning o'tishi mumkin emas (m elektrolit eritmasi - havo, SFM eritmasi - havo). Bunday vaqtda potentsiallar sakrashi sathlar chegarasidagi erigan moddaning adsorbtsiyasi tufayli sodir bo'ladi.

Tokmng kimyoviy manbai va kontaktli potentsiallar farqini kashf etilishi **elektrokimyoviy hodisalarning** rivojlanishida mihim rol o'ynadi.

1.1. ELEKTRODLARDA BORADIGAN JARAYONLAR VA ULARNI TERMODINAMIKASI

Kimyoviy energiya bilan elektr energiyasi orasidagi bog'lanish **Gibbs-Gielmgolts** tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$A = \Delta H + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) \quad (1.1)$$

Elektrolit eritmasidan elektr oqimi o'tkazilganda ionlar harakat qilib bir tomonga siljiydi, ya'ni elektr oqimi ish bajaradi. Bu ish tashib o'tilgan zaryad miqdori bilan elektrodlar orasidagi potentsiallar ayirmasining ko'paytmasiga teng. **Faradey** qonuniga muvofiq 1 kg•ekv (1- gramm ekvivalent) ion tashib o'tgan elektr zaryadi zF ga teng (*bu erda F-Faradey soni, z - ionning valentligi*). Elektrodlar orasidagi poten-siallar ayirmasi, ya'ni elektr yurituvchi kuch E harfi bilan belgilanadi. **Elektr yuri-tuvchi kuch – elektr oqimini vujudga keltiruvchi va oqimning uzluksizligini ta'min qiluvchi kuch (energiya)dir.** Elektr oqim bajargan ish:

$$A = zFE \quad (1.2)$$

bo'ladi. Bu ishning elektr o'lchovi *Joul* bilan ifodalanishi uchun uni 0,239 ga - elektr energiyasining issiqlik ekvivalentiga ko'paytirish kerak.

Elektrokimyoviy element (*zanjir*) doimiy harorat va bosimda qaytar ravishda ishlayotgan bo'lsa, u holda termodinamikaning 2-nchi qonuniga binoan izobarik-izotermik (yoki *Gibbs energiyasi*) potensialni kamayishi maksimal bajarilgan ishga teng bo'ladi, ya'ni

$$A_{\max} = -\Delta G = zFE, \quad \text{bundan}$$

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Yuqoridagi mana shu tenglamani T bo'yicha differentsialansa (1.2) quyidagi

ko'rinishga keladi

$$\frac{dA_{\max}}{dT} = zF \frac{dE}{dT} \quad (1.3)$$

yoki

$$A_{\max} = Q_p + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

bu erda, $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ - **EYuK ning harorat ko'effitsienti** deyiladi. Uning yordamida

oksidlanish – qaytarilish reaksiyalaridagi ΔS ni o'zgarishini quyidagi ifoda orqali hisoblash imkoniyati mavjud bo'ladi: $dS = zF \frac{dE}{dT}$ ba bu (1.3) tenglamalarga binoan:

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{\Delta H}{zF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right) \\ E &= \frac{G}{zF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

bo'ladi. (IX.4) **Gibbs-Gelmgolts tenglamasi**ning galvanik elementlar uchun berilgan ifodasi bo'lib, reaksiya issiqlik effekti bilan elektr yurituvchi kuch orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Bu tenglamadan foydalanib E va $\frac{dE}{dT}$ ma'lum bo'lsa, G ni va issiqlik effektini qiymati orqali elektr yurituvchi kuchni (E) hisoblab topish mumkin. Xuddi shu tenglamadan foydalanib, galvanik elementda boradigan reaksiyalarining **izobarik potentsialini** va izobarik potentsial asosida reaksiyalarining **muvozanat konstantasini aniqlash imkoniyati mavjud**. O'tkazilgan tajribalar bu tenglamaning yaxshi natija berishini ko'rsatdi.

Elektr yurituvchi kuch va muvozanat konstantasi. Vant-Goffning izoterma tenglamasidan foydalanib, elektrod potentsiallar qiymatini va galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchini hisoblab topish mumkin. Ma'lumki, Vant-Goff tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$A_{\max} = -\Delta G = RT (\ln K_a - \Delta \ln a_i) \quad (1.5)$$

bu yerda: A – bajarilgan maksimal ish; ΔG – izobarik potentsial; R – universal gaz doimiysi; T – mutlaq harorat; K_a –aktivlik bilan ifodalangan muvozanat konstantasi; $\Delta \ln a_i$ –mahsulot moddalar aktivliklari ko'paytmasining dastlabki moddalar aktivligi ko'paytmasiga nisbati. A_m ning qiymati (1.2) tenglamadan (1.5) tenglamaga qo'yilsa,

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i \quad (I.6)$$

bo'ladi.

Agar dastlabki moddalarning aktivligi (*konsentratsiyasi*) alohida holatlarda birga teng bo'lsa, $\Delta a_i = 1$ va $\Delta \ln a_i = 0$ bo'ladi, bundan

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (I.7)$$

kelib chiqadi. Bu yerda, E - standart yoki normal elektr yurituvchi kuch bo'lib, (I.6) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i \quad (I.8)$$

Potentsial uchun:
$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i \quad (I.9)$$

Bu Nernst tenglamasi bo'lib u potentsiallar (yoki EYuK) bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishning matematik ifodasidir.

1.2. ELEKTROD POTENSIALLARINI HOSIL BO'LISHI VA ULARNING XILLARI

Galvanik elementlarda *elektr yurituvchi kuchning* qanday jarayonlar natijasida hosil bo'lishi bilan tanishishdan oldin elektrodlarda potentsiallar ayirmasining hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz.

Birinchii xil o'tkazgichlar elektrolit eritmalariga tushirilganda, elektrod va eritma chegarasida elektr qo'sh qavati hosil bo'ladi va natijada **elektr potentsiallari** hosil bo'ladi. Metall suyuqlikka tushirilganda metall bilan suyuqlik chegarasida hosil bo'lgan potentsiallar ayirmasi *elektrod potentsiali* deb ataladi. 1889-yilda Nernst elektrod potentsiallari **osmotik bosim nazariyasini** kashf etdi. Bu nazariyaga muvofiq:

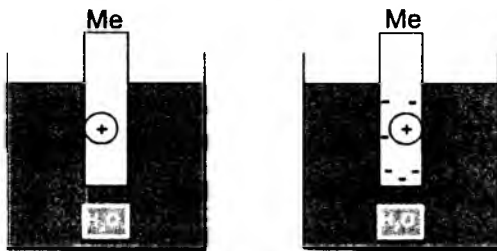
- agar biror metall plastinkasi suvga tushirilsa, **D.I. Mendeleevning gidratlar nazariyasiga** muvofiq sathda joylashgan metall kationlari suvning polyar molekullari bilan gidratlanadi (*I.1 a-rasm*). Ajralgan gidratatsiya energiyasi (**Q**) metall kristall panjaralaridan ion bog'ini uzishga sarflanadi va bu metall, metall ioni

(M^+) bilan elektronga e^- dissotsialanadi:



(Metallarning kristall panjarasi qanchalik mustahkam bo'lsa, uning eritmaga o'tishi shuncha qiyin bo'ladi). Natijada sathda joylashgan metall kationlari kristall panjaralardan uzilib, suv fazasiga o'ta boshlaydi (I.1 b-rasm), plastinkada **elektronlar saqlanib qoladi**. (Metallning bu xususiyati – uning eruvchanlik uprugosti yoki eruvchanlik qobiliyati deyiladi va ρ bilan belgilanadi).

Oqibatda, metall plastinkasi **manfiy**, unga yaqin turgan suv qatlami esa **musbat** zaryadlanadi, ya'ni, eritmaga o'tgan ionlar butun hajmga baravar taqsimlanmay metallga tortiladi va metall sirti yaqinida joylashib, metall-suv sathlar chegarasida **qo'sh elektr qavat** hosil bo'ladi va potentsiallar farqi yuzaga keladi.



I.1-rasm. Qo'sh elektr qavatini hosil bo'lishi

a) metall plastinkaning gidratlanishi;

b) metall-suv sathlar chegarasida qo'sh elektr qavatini hosil bo'lishi.

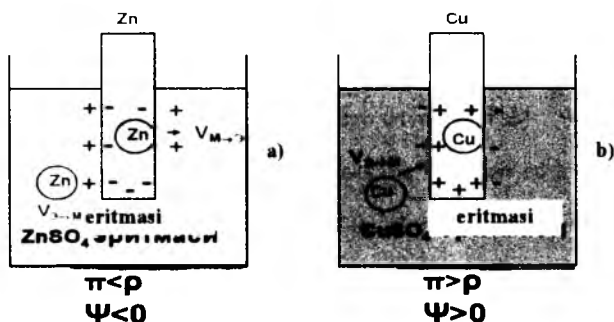
Bu **potentsiallar farqi – elektrod potentsiali** deyiladi, φ – bilan belgilanadi. Potentsiallar farqi metallning bundan keyingi erishishga to'sqinlik qiladi va sistemada **muvozanat** yuzaga keladi. Muvozanat vaqtida metallardan eritmaga o'tayotgan ionlar soni bilan eritmada plastinka yuzasiga cho'kayotgan ionlar soni tenglashadi.

Demak, potentsiallar farqi - metall-eritma sistemasining muvozanat holatini xarakterlaydi, shuning uchun sistemaning termodinamik xossasi hisoblanadi. **Muvozanat potentsial qiymati** - metall va erituvchi tabiatiga, haroratga bog'liq. Nernst nazariyasiga muvofiq, potentsial (yoki EYuK) ning hosil bo'lishiga asosiy sabab qo'sh elektr qavatdir. Shunday qilib, agar suyuq muhit suv bo'lsa, unda barcha

metallar manfiy, atrofidagi suyuqlik esa musbat zaryadlanadi. Lekin, potentsial qiymati *metallning tabiatiga* qarab har xil bo'ladi, chunonchi,

1) **Mg, Al, Zn, Fe** va hokazolar kimyoviy aktiv metallar bo'lib – sath eruvchanligi yuqoriligi bilan xarakterlanadi. Bu metallar o'z tuzlari eritmalarida ozmi-ko'pmi baribir eriydi va elektrod potentsiallari doimo (-) bo'ladi $\phi < 0$.

2) Nodir metallar yoki aktivligi past metallarning – **Cu, Hg, As, Au, Pt** – eruvchanligi juda past. Ularning kristall panjaralari juda mustahkam bo'lganligi uchun, o'zini tuzini saqlagan kontsentrlangan eritmaga tushirilsa, metall ionlari eritmadan plastinka yuzasiga cho'ka boshlaydi. Demak, agar metall suvga emas, o'zining tuzi eritmasiga tushirilgan bo'lsa, elektrod potentsialini vujudga kelishi kationlarni metaldan uning tuzi eritmasiga va aksincha eritmadan metallga qayta o'tishi bilan tushuntiriladi.



1.2-rasm. Elektrod potentsiallarining hosil bo'lishi

Agar $\pi < p$ bo'lsa, bunda plastinkadan eritmaga o'tadigan Zn^{++} kationlarining soni kamayadi (1.2 a-rasm) va muvozanat tezroq yuzaga keladi. Bunday hollarda ϕ – potentsial qiymati metall va erituvchi tabiatidan tashqari *eritmadagi ionlar kontsentratsiyasiga* bog'liq. Eritmadagi ionlar kontsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, metallardan ionlarning eritmaga o'tishi shuncha qiyinlashadi. Shu sababli metall potentsialining (-) qiymati kamayib boradi.

Rasmdagi b-holat uchun Nernstning elementlarning osmotik bosim nazariya-siga ko'ra, eritmadagi ionlarning elektrodga (*metallga*) o'tishi –

eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib – uni **osmotik bosim kuchi** deyiladi va π bilan belgilanadi va $-\pi > P$. Bunda metall (+) zaryadlangan bo'lib, eritma (-) zaryadlanadi. Bu holda **ham qo'sh elektr qavat** hosil bo'ladi, lekin uning potentsiali $\varphi > 0$ bo'ladi.

Eritmaning ma'lum konsentratsiyasida ionning eritmadagi osmotik bosimi metall plastinka potentsialiga teng bo'lishi mumkin. Qanday bo'lsin biror metall o'zining no'l eritmasiga tushirilganda qo'sh elektr qavat hosil bo'lmasligi va demak, potentsial vujudga kelmasligi kerak. Vaholanki, tajribalar bunday paytlarda potentsialning vujudga kelishini ko'rsatdi. Masalan, Pt va Cd o'zlarining nol eritmasiga tushirilganida EYuK 1,01 voltga yetadi. Elektrod no'l eritmaga tushirilganda vujudga keladigan potentsial **no'l zaryadli potentsial** $\varphi=0$ deyiladi.

Potentsialning konsentratsiya bilan bog'liqligining matematik ifodasini (I.9) tenglamadan foydalanib keltirib chiqarish mumkin. Yuqorida ko'rib o'tilganidek, birinchi tur elektrodda potentsial quyidagi kimyoviy jarayon natijasida hosil bo'ladi: $Me \rightarrow nMe^+ + ne^-$. Ma'lum qaytar reaksiyada qaysi moddalar dastlabki va qaysilari so'nggi mahsulot bo'lishligini aniqlash uchun reaksiyani ekzotermik ravishda yozish kerak. Masalan: $Me \rightarrow nMe^+ + ne^-$ misolda:



a - reaksiyada issiqlik yutiladi (endotermik reaksiya),

b - reaksiyada issiqlik ajraladi (ekzotermik reaksiya).

Demak, **b** - tenglamaga muvofiq ($M^+ + e^-$) dastlabki, M – so'nggi mahsulot (modda) dir.

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^+}}{a_{Me}}$$

bu yerda, $\varphi_0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a$ **ma'lum haroratdagi o'zgarmas kattalik**, $\frac{a_{M^+}}{a_{Me}}$ ham o'zgarmas kattalik. Shuning uchun bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \quad (I.10)$$

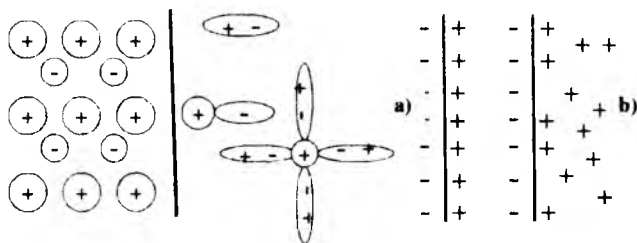
Agar $\alpha_u = 1$ bo'lsa $\ln \alpha_u = 0$, binobarin $\varphi = \varphi_0$ bo'ladi.

Demak, φ_0 — eritmada *ionning aktivligi birga teng bo'lganda* vujudga keladigan potentsiallar ayirmasidir. Bu potentsial normal potentsial deyiladi *ëku uni solishtirma potentsial* deyish ham mumkin.

Qo'sh elektr qavat haqidagi nazariyalar:

- dastlab qo'sh elektr qavat yassi tuzilishga ega deb faraz qilindi. 1879 yilda **Gelmgolts** taklif qilgan nazariyaga muvofiq qo'sh elektr qavat **yassi kondensatorga** o'xshash bo'lib, qatlamlari orasidagi masofa bitta molekula diametriga teng (*1.3 a-rasm*) hamda ular orasida faqatgina elektrostatik tortishish kuchlari ta'sir qiladi. Lekin, u eritma konsentratsiyasi va haroratning o'zgarishi bilan qo'sh elektr qavat xossalari o'zgarishini hisobga olmadi.

Zamonaviy nazariyaga muvofiq (**A.N.Frumkin**), eritmada ionlar qatlami *elektrostatik tortishish va issiqlik harakatlari* tufayli diffuziyalangan ko'rinishga ega:



1.3-rasm. Qo'sh elektr qavat tuzilishi

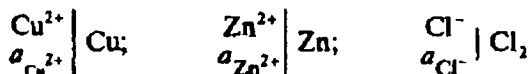
Issiqlik harakati ta'sirida qo'sh qavatdagi ionlarning bir qismi eritma ichiga o'tish uchun harakat qiladi va qo'sh qavatning *diffuzion sohasiga* o'tadi. Metall yuzasi bilan diffuzion qo'sh qavat orasidagi soha *Gelmgolts qavati* yoki qo'sh qavatning zich qismi (*1.3 b-rasm*) deyiladi. Bu qatlamning qalinligi taxminan ion radiusiga teng. Bu qatlamda potentsial metall yuzasidan uzoqlashgan sari to'g'ri chiziqli qonuniga muvofiq ravishda kamayadi. Diffuzion qavatda esa eksponentsial qonun bo'yicha kamayadi. Bu qatlamning qalinligi ma'lum haroratda ionlarning zaryadi va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, suyultirilgan eritmalarda bir necha angstromga, konsentrlangan eritmalarda bir necha o'n angstromga ($\text{\AA}$) yetadi. Metall

eritma chegarasidagi potentsiallar ayirmasi mana shu ikki qavatning potentsiallari yig'indisiga teng bo'ladi.

Biz yuqorida potentsialning vujudga kelishi sxemasini sodda shaklda berdik. Nernst tasavvuri unchalik noto'g'ri emasligini va qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishligi potentsialning vujudga kelishiga birdan-bir sabab emasligini **A.N.Frumkin** aniq ko'rsatdi.

Elektrodlarni quyidagicha yozish qabul qilingan: $M_{a_{M^{+}}} | M$, bunda chiziqning chap tomonida elementning oksidlangan shakli, ya'ni eritmadagi ion va uning tagiga (yoki *yoniga*) bu ionning eritmadagi termodinamik aktivligi (yoki *konsentratsiya*) ko'rsatiladi. Chiziqning o'ng tomonida eritma tushirilgan metall, ya'ni elementning qaytarilgan shakli yoziladi. Demak, bu ravishda yozish elektrod potentsialning qiymatini aniqlashda eritmadan boshlab metall tomonga hisoblanishni ko'rsatadi, ya'ni potentsiallar ayirmasi eritmadagi potentsialdan metall yuzasidagi potentsialni ayirilganini ko'rsatadi. Bu xil potentsiallar ayirmasi musbat ishorasi bilan yurgiziladi. Bu tartibda yozish o'z-o'zicha boruvchi *qaytar jarayonning* borish tomoniga to'g'ri keladi: $M^{+} + e^{-} \rightarrow M$.

Dastlabki vaqtlarda elektrodni M/M^{+} tartibda yozish qabul qilingan edi. Shunga ko'ra, avval nashr etilgan kitoblarda elektrod shu tartibda yozilgan edi. Demak, hozir mis, rux va xlor elektrodlar quyidagicha yoziladi:



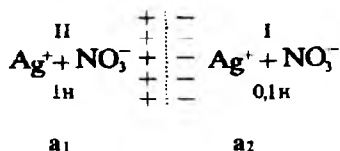
Bundan mis plastinka (Cu) mis ioni Cu^{2+} tutgan eritmaga tushirilgan va bu ionning eritmadagi termodinamik aktivligi $a_{\text{Cu}^{2+}}$ ga teng degan ma'no kelib chiqadi.

Diffuzion potentsial. Diffuzion potentsial ikki elektrolit eritma chegarasida hosil bo'ladi. **Nernst** ionlarning diffuziya koeffitsienti (**D**) ularning harakat-chanligiga proporsional ekanligini topdi.

Diffuzion potentsialning hosil bo'lishiga sabab kation va anionlarning konsentrlangan eritmadan suyultirilgan eritmaga o'tganda, ularning harakatchan-ligining

turlichaligi va har xil tezlikda harakat qilishidir. Misol tariqasida AgNO_3 ning bir-biri bilan tutashtirilgan *0,1 va 1 n* eritmasini ko'zdan kechiraylik (I.5-rasm). Diffuziya qonuniga muvofiq Ag^+ va NO_3^- ionlari yuqori kontsentratsiyali eritmadan past kontsentratsiyali eritma tomon boradi.

Ma'lumki, NO_3^- ionining harakatchanligi Ag^+ ionnikiga qaraganda katta bo'ladi. Natijada I suyuqlik chegarasi manfiy, II suyuqlik chegarasi esa musbat zaryadlanadi. Shunday qilib, chegarada qo'sh elektr qavat binobarin, potentsial ham hosil bo'ladi - bu potentsial *diffuzion potentsial* deb ataladi.



I.4-rasm. Diffuzion potentsiallarning hosil bo'lishi

Diffuzion potentsial faqat har xil kontsentratsiyadagi eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday *ikki elektrolit eritmasi chegarasida* ham hosil bo'ladi. Diffuzion potentsial elektrolit eritmalar kontsentratsiyalari orasidagi ayirmaga, kation va anion harakatchanliklari ayirmasiga proporsional bo'ladi.

Ionlarini aktivligi turlicha bo'lgan ($a_2 > a_1$) bir xil elektrolit eritmalar o'zaro tutashtirilganda hosil bo'luvchi diffusion potentsial (φ_D) qiymatini hisoblashda quyidagi tenglamadan foydalanish mumkin

$$\varphi_D = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_{\text{an}}^- - \lambda_{\text{kat}}^+}{\lambda_{\text{an}}^- + \lambda_{\text{kat}}^+} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{I.11})$$

bu erda, λ_{an}^- , λ_{kat}^+ - eritma cheksiz suyultirilgandagi ionlarni harakatchanligi. Agarda ikkala elektrolit eritmalarda bitta umumiy ion mavjud bo'lsa (**masalan**, KCl va NaCl yoki KCl va KNO_3) u holatda φ_D **Plank** tenglamasi orqali aniqlanadi:

$$\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (\text{I.12})$$

bunda λ_1 , λ_2 - ikkala elektrolit eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi. Odatda diffusion potentsial qiymati juda katta bo'lmaydi - $\varphi_d = 0,0028 \text{ V}$ teng. φ_d

muvozanat potentsiali emas, lekin ko'pincha doimiy bo'ladi.

Amaliy ishlarda diffuzion potentsial *aniq natijalar olishga xalal beradi*. Shuning uchun ko'pincha diffuzion potentsial amaliy yo'qotiladi, bu maqsadda 2ta II tur o'tkazgich orasiga **tuz ko'prigi** (solevoy mostik) o'atiladi. Tuz ko'prigi sifatida ionlarning harakatchanliklari bir xil bo'lgan tuzlardan foydalaniladi. Odatda KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 eritmali ishlatiladi. Ikki eritma tuz ko'prigi orqali tutashtirilganda elektr oqimini, asosan, shu tuz ko'prik ionlari tashib o'tadi.

Elektrod turlari: elektrodlar bir necha turga bo'linadi:

I - tur elektrodlar, II - tur elektrodla va Oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodleri.

I - tur elektrodlar:

Bular o'z eritmasiga tushirilgan metall va metalloidlardan iborat elektrodlar.

Masalan: $CuSO_4|Cu$; $ZnSO_4|Zn$; $AgNO_3|Ag$

Bunday elektrodlar potentsiali faqat kation kontsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi va *kationga nisbatan qaytar* bo'ladi. Ularning potentsiali **Nernst** formulasi bo'yicha:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [Me^{n+}] \quad (I.13)$$

Misollar:

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+] \quad \varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cu^{2+}]$$

Agar kumush elektrodi uchun $\varphi_{Ag}^0 = 0,80$ bo'lsa va uni **0,01n** eritmasiga tushirilsa, unda potentsial qiymati

$$\varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + 0,0591 \lg [Ag^+] = 0,80 + 0,0591 \lg 0,01 = 0,80 - 0,118 = 0,682V$$

0,2n li eritmasiga tushirilsa

$$\varphi_{Ag} = 0,80 + 0,0591 \lg 2 = 0,80 + 0,002 = 0,802V \quad \text{bu misollar yordamida}$$

potentsial qiymatiga kontsentratsiyaning ta'sirini tushuntirish mumkin.

Metalloid elektrodiga selen elektrodini misol qilish mumkin: $Se|Se^{2-}$

$$\varphi_{Se} = \varphi_{Se}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [Se^{2-}] \quad (I.14)$$

Birinchi tur elektrod(lar)ga *gaz elektrod(lar)i* ham kiradi. Bunday elektrod(lar) inert metallarni biror bir gaz bilan to'yintirish va tegishli eritmaga tushirish natijasida hosil bo'ladi, masalan,



Gaz elektrod(lar)iga asosiy talab – elektrod inert bo'lishi va gazni yaxshi yutishi lozim. Bo'lmasa potentsial turg'un bo'lmaydi.

II - tur elektrod(lar):

Bu elektrod(lar) – metall, shu metallning qiym eriydigan tuzi va bir xil anionli yaxshi eriydigan tuzi eritmasidan iborat bo'ladi, umumiy holda $\text{MeA}, \text{A}^- | \text{Me}$.

Masalan, $\text{AgCl}, \text{KCl} | \text{Ag}$ – xlor kumush elektrod(i),

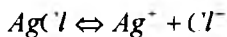
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} | \text{Hg}$ – kalomel elektrod(i)

II-tur elektrod(lar)ning potentsial qiymati yaxshi eriydigan tuz anioni kontsentratsiyasiga bog'liq va **anionga nisbatan qaytar** bo'ladi.

Ular oson tayyorlanadi va laboratoriyalarda **taqqoslash elektrod(i)** sifatida ishlatiladi, chunki ularning elektrod potentsiallari doimiy qiymatga ega.

Xlor kumush elektrod(i) quyidagicha tayyorlanadi:

- kumush sim AgCl bilan qoplanadi va KCl ning to'yingan eritmasi solingan idishga tushiriladi. Idish tubidagi mikroteshik orqali KCl tekshirilayotgan eritma bilan kontaktga bo'ladi. Potentsial farqi Ag^+/Ag chegarasida hosil bo'ladi. Elektrodda ketadigan asosiy jarayon $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^0$ bo'lib, unga kumush xloridning erishi va cho'kishi sabab bo'ladi:



AgCl bilan bir xil anionga ega bo'lgan KCl eritmasi kumush xloridning eruvchanligini kamaytiradi. Demak, berilgan haroratda va KCl ning ushbu kontsentratsiyasida kumush ionlarining kontsentratsiyasi doimiy. Bu xlor-kumush elektrodining potentsiali doimiyligiga sabab bo'ladi.

Bu elektrodning potentsiali *xlor ioni kontsentratsiyasiga bog'liq* bo'ladi va quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\varphi_{xk} = \varphi_{xk}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cl^-] \quad \varphi_{xk}^0 = 0,222V \quad (I.15)$$

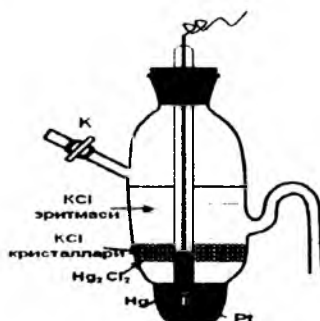
Kalomel elektrodining bir necha turlari mavjud:

1) normal kalomel elektrodi - $[KCl] = 1n$

2) to'yingan kalomel elektrodi

Yasalishi: - idish tagiga simob, uning ustiga Hg_2Cl_2 pastasi va KCl ning to'yingan eritmasi solinadi. Idish tubiga platina plastinkasi kavsharlangan, u mis simdan yasalgan o'tkazgichga ulanadi. Mis o'tkazgich shisha naychaga maxkamlangan. Platina plastinkasi elektron tashuvchi vazifasini bajaradi. Elektrodda ketadigan asosiy jarayon: $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg^0 + 2Cl^-$ va elektrod potentsiali

$$\varphi_{kul} = \varphi_{kul}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cl^-] \quad (\varphi_{kul}^0 = 0,2438V) \text{ yordamida hisoblanadi.}$$



I.5 – rasmi. Kalomel elektrodi

Kalomel elektrodining **potentsiali turg'un**. Harorat o'zgarishi bilan kam o'zgaradi:

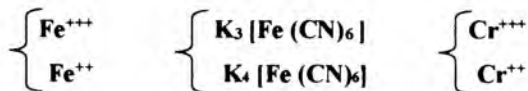
Harorat, K	φ_{kul}, V
286	0,2538
291	0,2503
293	0,2486
297	0,2463

Odatda to'yingan KCl eritmasini saqlovchi kalomel elektrodi ko'proq

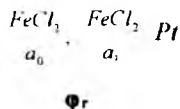
qo'llaniladi. Agar aniq o'lchashlar lozim bo'lsa, 1N KCl eritmasi ishlatiladi.

OKSIDLANISH-QAYTARILISH POTENSIALI

Muvozanatda turgan oksidlangan va qaytarilgan shakllarni saqllovchi bir yoki bir necha modda aralashmasining eritmasi – **redoks sistema deyiladi**. Bunday eritmalarda oksidlangan va qaytarilgan shakllar orasida muvozanat qaror topadi. Chunki, biri elektron bersa, ikkinchisi elektron olishga intiladi. Misol:

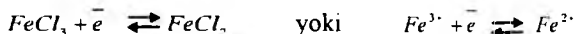


Inert metall (**Au, Pt, Rd singari**) biror - bir moddaning oksidlangan-qaytarilgan shakllarini saqllovchi eritmaga tushirilishi natijasida hosil bo'lgan potentsial - **oksidlanish-qaytarilish yoki redoks potentsial deyiladi**, hosil bo'lgan elektrod esa **oksidlanish-qaytarilish elektrodi** deyiladi. Masalan, FeCl_3 (ya'ni Fe^{3+}) va FeCl_2 (ya'ni Fe^{2+}) eritmaları aralashmasiga platina tushirilgan bo'lsin. Odatda elektrodlar quyidagicha yoziladi:



hunda vertikal chiziqli fazalar chegarasini ko'rsatadi. Bu chiziqning bir tomoniga eritmaga tushirilgan modda (metall), ikkinchi tomoniga esa eritmaning tarkibi yoziladi. Eritmalarning konsentratsiyalari har qaysi eritmaning formulasi tagiga (yoki *oldiga*) yozib qo'yiladi. Yuqoridagi misolda a_0 - oksidlovchi FeCl_3 ning va a_1 - qaytaruvchi FeCl_2 ning aktivligi (*konsentratsiyasi*) ko'rsatilgan.

Bu elektrod boshqa bir elektrod bilan tutashtirilsa, eritmada oksidlanish yoki qaytarilish jarayoni boradi. Redoks elektrodlardagi inert metall eritma bilan **na kation va na anion almashmaydi**, faqat eritmada erigan moddalar orasida sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari uchun elektron olish yoki berishni ta'minlab beradi. Qo'sh elektr qavat hosil bo'lish mexanizmi:

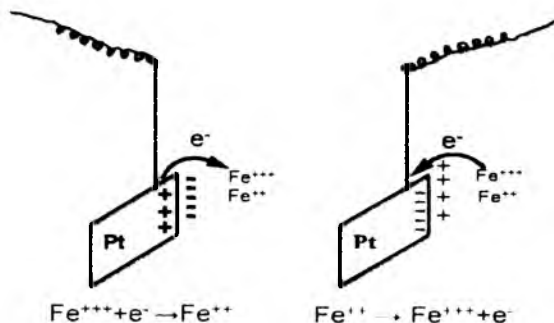
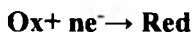


Agar reaksiya chapdan o'ngga ketsa, reaksiyaning borishi uchun elektron kerak bo'ladi, aksincha, reaksiya o'ngdan chapga tomon borsa, elektron ajralib chiqadi.

Reaksiyaning borishi uchun kerak bo'ladigan elektronni eritmaga tushirilgan platina beradi (*1.7a-rasm*). Masalan, Fe^{3+} ioniga elektron platinadan o'tadi, sistemada qaytarilish jarayoni ketadi. Natijada platina musbat zaryadlanadi. Musbat zaryadli platina eritmadagi manfiy ionlarni o'ziga tortadi va qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Shunday qilib platina bilan eritma chegarasida *potentsiallar farqi* vujudga keladi.

Jarayon o'ngdan chapga borganda, *oksidlanish jarayoni* sodir bo'ladi. Eritmada borayotgan jarayon natijasida e^- ajralib chiqadi. Bu elektron eritmadan **Pt** ga o'tirib, uni (-) zaryadlaydi (*1.7b- rasm*). (-) zaryadlangan **Pt** eritmadan musbat ionlarni tortib qo'sh elektr qavat hosil qiladi.

Demak, oksidlanish - qaytarilish (*redoks*) potentsiali elektrod bilan eritma chega-rasida – elektroddan eritmaga yoki eritmadan elektroddga elektron o'tishi natijasida hosil bo'lar ekan. Umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



1.6-rasm. Redoks elektrodleri

Oksidlanish-qaytarilish potentsialining qiymati, ya'ni elektrodning naqadar musbat yoki manfiy zaryadlanishi elektroddan olingan yoki berilgan elektronlarning soniga bog'liq. Bunday sistemalarda moddaning oksidlangan (Ox) va qaytarilgan (Red) shakllarining konsentratsiyalari nisbatlarining o'zgarishi bilan ularning potentsiali ham o'zgaradi. Redoks sistemalarning potentsiali **Peters (1910) tenglamasi** orqali ifoda-lanadi:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_g} \quad (1.16)$$

Bu formulani istalgan redoks sistemaga qo'llash mumkin:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cr^{+++}]}{[Cr^{++}]} \quad , \quad \varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad , \quad \varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$$

bu yerda φ_r^0 - *normal redoks potentsiali* bo'lib, olingan sistema tabiatiga bog'liq. Agar oksidlangan shaklning konsentratsiyasi qaytarilgan shaklning konsentratsiyasiga teng bo'lsa $[Fe^{+++}] = [Fe^{++}]$ hosil bo'lgan potentsial – **normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali** deyiladi, chunki

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = 0 \quad \text{teng bo'ladi, bundan } \varphi = \varphi^0 \text{ kelib chiqadi.}$$

Normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallarining (*normal redoks potentsial*) ahamiyati katta. Maxsus lug'atlarda turli redoks sistemalarning normal potentsial qiymatlari keltirilgan (1 – jadval).

Normal redoks potentsial qiymatlari

1 - jadval

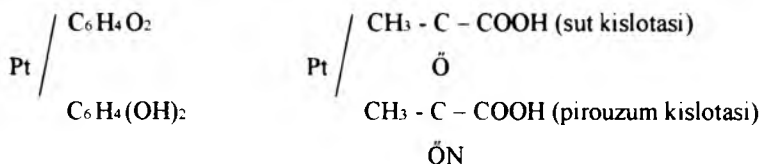
Elektrod	Elektrod jarayoni	φ_r^0 , V
Pt / Cr^{3+} , Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	- 0,400
Pt / Sn^{4+} , Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	+ 0,153
Pt / Cu^{2+} , Cu^+	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^+$	+ 0,167
Pt / Fe^{3+} , Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0,771
Pt / Mn^{3+} , Mn^{2+}	$Mn^{3+} + e \leftrightarrow Mn^{2+}$	+ 0,51
Pt / Co^{3+} , Co^{2+}	$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	+ 1,817

Bu jadvalning ahamiyati metallarni bir-biri bilan oksidlash mumkinmi-yo'qmi? – shuni oldindan aniqlash mumkin.

Demak, redoks potentsial qiymati: *redoks sistemaning tabiatiga, haroratga,*

oksidlangan va qaytarilgan shakllar nisbatiga bog'liq ekan. Bunday sistemalar – **I tur redoks sistemalar** deyiladi.

Ko'pgina **OX–Red** sistemalarining, ayniqsa organik va biologik sistemalar-ning potentsiallarining qiymati H^+ ning konsentratsiyasiga yoki pH muhitga ham bog'liq. Potentsial qiymati pH muhitga ham bog'liq bo'lgan sistemalar – **murakkab redoks sistemalar** yoki **II tur redoks sistemalar** deyiladi. Bunday sistema-larga organik moddalarga tushirilgan inert metallarni misol qilish mumkin:



Murakkab redoks sistemalar uchun **Peters** tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}][H^+]}{[\text{red}]} \quad (\text{I.16a})$$

Yoki umumiy tarzda: **Red – ne – mN⁺ ↔ O_x**

Oksidlanish-qaytarilish potentsiali oksidlovchining oksidlash qobiliyatini ko'rsatadi.

Amalgama elektrodlar. Amalgama elektrod – ma'lum konsentratsiyali bir metall-ning amalgamasini shu metall ioni tutgan eritmaga tushirilganidir. Amalgamadagi metall elektrod vazifasini o'taydi.



Potentsial quyidagi reaksiya natijasida hosil bo'ladi:

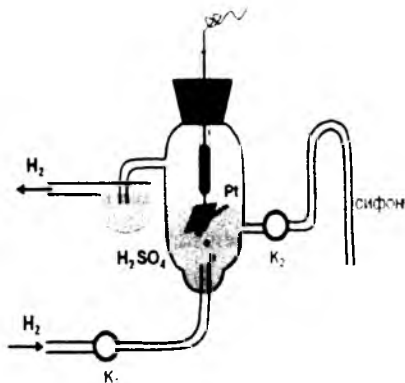


$$\text{Bu xil elektrodning potentsiali: } \varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^+}}{a_{M(Hg)}} \quad (\text{I.17}),$$

a_{M^+} , a_M ma'lum metall ionining suvli elektrolit eritmasidagi va amalgamadagi termodinamik aktivligi. Amalgama metall elektrodning sof metall elektrodidan farqi shundaki, toza metallda $a_M=1$ teng, a amalgamadagi metallda esa $a \neq 1$ teng emas.

Vodorod elektrod. Faqat qattiq holdagi elektrodlar emas, gaz holidagi elektrodlar

ham bo'lishi mumkin. *Masalan*, elektrod sifatida vodorod va kisloroddan foydalanish mumkin. Normal vodorod elektrodini *tayyorlashda* platina plastinkasi elektroliz usulida g'ovak platina qatlami bilan qoplanadi (I.7-rasm). Bundan aso-siy maqsad—platina sathini oshirib vodorod gazining yaxshi adsorbtsiyalanishini ta'minlashdir.



I.7-rasm. Vodorod elektrodi

Gaz holdagi vodorod shimdirilgan platina plastinkasi – **vodorod plastinkasi** vazifasini bajaradi. Uning tuzi eritmasi sifatida odatda sulfat kislotaning 1mol/l eritmasi ishlatiladi. Platina sathiga yutilgan vodorod molekulasini qisman ionlarga dissosiyalanadi: $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ va potentsiallar farqi $H_2 | 2H^+$ chegarasida hosil bo'ladi.

Vodorod elektrodining normal potentsiali deb – 1atm bosimda vodorod gazi yuborib to'yintirilgan elektrodning potentsiali qabul qilingan.

Agar $p > 1$ bo'lsa, platina vodorod gazini ko'p yutadi va ko'proq ionlarini eritmaga yuboradi. Natijada elektrodning manfiy zaryadi ham ko'p bo'ladi. Elektrodning potentsial qiymati *Nernst tenglamasi* yordamida hisoblanadi:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \frac{0,0591}{n} \lg [H^+]$$

$$\varphi_{H_2}^0 = 0 \quad \text{bundan} \quad \varphi_{H_2} = 0,0591 \lg [H^+] \quad (I.18)$$

bu erda, Φ_0 – vodorod ionining aktivligi birga teng bo'lgan eritmaga bir atmosfera bosimdagi vodorod yuborilganda hosil bo'lgan potentsial. Bu potentsial *normal vodorod elektrod potentsiali* yoki normal (*standart*) vodorod potentsiali deb ataladi. Normal vodorod elektrodi quyidagicha yoziladi.

$$H^+ (a_{H^+} = 1) / Pt(H_2)$$

Normal vodorod potentsiali *etalon sifatida* qabul qilingan. Boshqa hamma potentsiallar qiymati shu normal vodorod potentsialiga nisbatan o'lchanadi. Normal vodorod potentsialining qiymati shartli ravishda no'lga teng deb olingan.

Normal vodorod elektrod tayyorlash va uni ishlatish ancha noqulay. Shu sababdan, amalda normal vodorod elektrod o'rniga boshqa standart elektrodlardan foydalaniladi. Elektrodning potentsiali shu standart elektrod potentsialiga nisbatan o'lchanadi. ***Bu xil standart elektrodlar asosan quyidagi talablarga javob berishi kerak:***

1. Potentsiallar o'zgarmaydi va ular normal vodorod potentsialiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak.
2. Potentsialning harorat koeffitsienti kam bo'lishi, ya'ni harorat o'zgarishi bilan potentsiallar ko'p o'zgarmasligi lozim.
3. Bunday elektrodning oson tayyorlanishi va elektrod tayyorlanadigan materiallar u qadar tanqis bo'lmasligi kerak.
4. Elektrodlar ishlatish uchun qulay bo'lishi zarur.

Biror elektrodning potentsiali standart elektrod potentsialiga nisbatan o'lchanganda topilgan qiymat uning normal vodorod potentsialiga nisbatan qiymatini ko'rsatadi.

Kuchlanishlar qatorida vodoroddan pastda joylashgan metallar kimyoviy jihatdan passiv, ya'ni asl metallardir. Vodoroddan yuqorida joylashgan metallar esa aktiv va oson oksidlanadigan metallardir. Ularning har qaysisi o'zidan pastdagi metallni shu metall kislotasi va tuzidan siqib chiqaradi. Vodoroddan pastdagi metallar vodorodni kislotadan siqib chiqara olmaydi, yuqoridagi metallar esa siqib chiqara oladi. Bu xil siqib chiqarish xususiyati kuchlanishlar qatorida yuqoriga tomon

kuchayib boradi. Ishqoriy metallar, masalan, Na va K suvni odatdagi haroratda shiddatli ravishda parchalaydi, temir esa faqat yuqori temperaturadagina parchalaydi.

Metallmaslarning (*anionlarni*) ham kuchlanishlar qatorini (*oksidlanish-qaytarilish potentsiallari*) tuzish mumkin. Metallarning kuchlanishlar qatori haqidagi barcha mulohazalarni metallmaslarning kuchlanishlar qatorlari haqida ham aytish mumkin. Lekin siqib chiqarish tartibi, aksincha, pastdagi moddalar o'zlaridan yuqorida turgan moddani, masalan, fluor xlorini uning birikmalaridan siqib chiqaradi. Kuchlanishlar qatoridan ba'zi elementlarning o'rinlari konsentratsiya nisbatining o'zgarishi natijasida o'zgarishi mumkin (1.8-rasm).

1.3. GALVANIK ELEMENTLAR VA UNING TURLARI

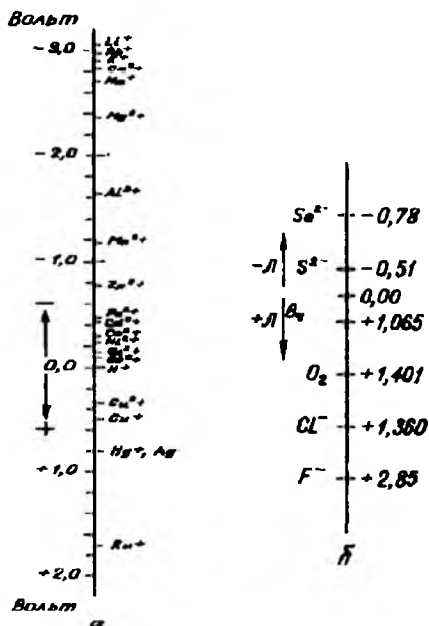
Kimyoviy galvanik elementlar. Ma'lumki, kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga aylanish xodisasi – **galvanik elementlarda yuz beradi**. Kimyoviy galvanik elementlarda elektr yurituvchi kuch (*elektr energiyasi*) kimyoviy reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi.

1836 yilda ingliz olimi Daniel' (1840-yilda Yakobi) taklif qilgan element, ya'ni **Daniel – Yakobi elementi** gal'vanik elementlarda elektr toki hosil bo'lish sabablarini to'liq tushuntirib berdi.

O'z eritmasiga tushirilgan har qanday metall praktika varim o'tkazgich yoki elektrod deyiladi. **Har qanday element esa kamida 2 ta elektroddan tashkil topgan bo'ladi.** (Har bir gal'vanik element o'zini tashkil etuvchi metall plastinkasi va eritmasi konsentratsiyasiga qarab o'zining ma'lum E.Yu.K. ega bo'ladi). **Daniel – Yakobi** elementi misolida tok manbaini ishlash mexanizmini kuzatish qulay. 1.9-rasmda ko'rsatilganidek, bu element ikkita elektroddan tashkil topgan zanjir bo'lib, uning bir tomonida

-rux sulfat eritmasi ($ZnSO_4$ $C=1$ mol/l) ga rux plastinkasi ,

-ikkinchi qismda esa mis sulfat eritmasi ($CuSO_4$ $C=1$ mol/l) ga tegishli mis plastinkasi tushirilgan bo'ladi.



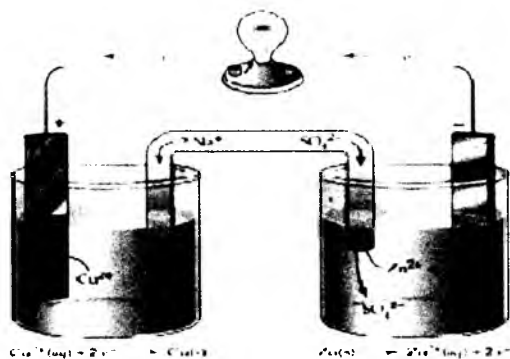
1.8 a,b-rasm. Kuchlanishlar qatori

Galvanik element ishlashi uchun metall plastinkalar sim orqali, eritmalar esa diffuzion potentsialni yo'qotish uchun *tuz ko'prigi* orqali birlashtiriladi. Odatda, tuz ko'prigini tayyorlashda egilgan shisha naycha agar-agar ivig'i va **KCl** ning to'yingan eritmasi bilan to'ldiriladi.

Yuqorida qayd etib o'tilganidek, mis elektrod mis kuporosi eritmasiga tushirilganda, mis bilan mis kuporosi eritmasi chegarasida potentsial hosil bo'ladi. Xuddi shuningdek, rux bilan rux kuporosi eritmasi chegarasida ham potentsial hosil bo'ladi. Agar elektrodlar bir-biri bilan *tutashtirilmasa*, elektrodlarda muvozanat holatidagi potentsiallar hosil bo'lishi bilan jarayon nihoyasiga yetadi.

Agar elektrodlar elektr oqimini o'tkazuvchi material (*masalan, mis sim*) bilan tutashtirilsa va bu simga elektming mavjudligini bildiruvchi biror asbob (*masalan, galvanometr*) ulansa, bu asbob sim orqali elektr oqimi o'tayotganligini ko'rsatadi.

Elektrodlarda hosil bo'lgan potentsiallarning qiymati har xil bo'lganligidan, ular baravarlashishga intiladi.



1.9-rasm. Daniel-Yakobi galvanik elementi

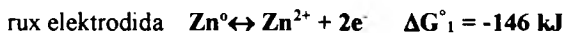
Rux elektrodning potentsiali mis elektrodning potentsialiga nisbatan manfiyroq. Bu potentsiallar baravarlashish uchun rux elektrodning potentsiali *musbatlashishi*, mis elektrodning potentsiali *manfiylashishi* kerak, natijada elektronlar rux elektrodndan mis elektrodga sim orqali o'ta boshlaydi. Shunday qilib, elektrodlar tutashtirilgan simda elektronlar tutamining oqimi, ya'ni elektr oqimi paydo bo'ladi.

Mis va rux elektrodlaridan tashkil topgan Daniel - Yakobi galvanik elementi ishlagan vaqtda mis elektrodga qaytarilish, rux elektrodga esa oksidlanish jarayoni boradi, ya'ni rux *elektrokimyoviy eriydi*. Moddalarning erituvchiga *ion holida o'tib erishiga elektrokimyoviy erish* deyiladi. Masalan, AgCl suvda AgCl holida emas, balki Ag^+ va Cl^- ion holida eriydi. Elektrodga rux metali Zn holida emas, balki rux ioni Zn^{2+} ga o'tgan holda eriydi. Har qanday galvanik elementning bir elektrodida oksidlanish, ikkinchi elektrodida qaytarilish jarayoni boradi. qaytarilish jarayoni borgan elektrod musbat qutb (+), oksidlanish jarayoni borgan elektrod esa manfiy qutb (-) ishorasi bilan belgilanadi.

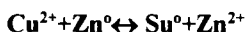
Agar galvanik element faqat elektr musbat (yoki elektr manfiy) elektrod-lardan tuzilgan bo'lsa, elektr musbatligi kuchliroq elektrod musbat, elektr musbatligi

kuchsizroq elektrod esa manfiy qutbli bo'ladi. Demak, kuchlanishlar qatorida yuqorida turgan metall manfiy va pastda turgan metall musbat qutbli bo'ladi. Masalan, Zn va Ni elektrodlardan tuzilgan galvanik elementda Ni musbat Zn manfiy qutbli bo'ladi.

Agar **Daniel-Yakobi** elementining musbat va manfiy elektrodlarida borayotgan kimyoviy jarayonlarning tenglamalari bir-biriga qo'shilsa, galvanik elementda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiya tenglamasi hosil bo'ladi:



Demak, Daniel-Yakobi elementida elektr yurituvchi kuch quyidagi reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi va **elektr toki** – har ikkala oksidlanish-qaytarilish reaksiyalar energiyalarining yig'indisidan iborat:



$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_2 = -212 \text{ kJ}$$

Bunday reaksiyalar **elektrokimyoviy reaksiyalar** deyiladi.

Xuddi shu reaksiya probirkada ham ketadi. Lekin bunda xosil bo'lgan Q-energiya **issiqlik energiyasiga aylanib tashqariga tarqalib ketadi**. Sabab, bunda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bir joyda ketadi va elektronlar qaytaruvchidan oksidlovchiga bevosita o'tadi. Shuning uchun bu elementlarning holati tartibsiz bo'lib, reaksiya natijasida ajralib chiqqan energiya issiqlik energiyasiga aylanadi, bunday oddiy reaksiyalar **kimyoviy reaksiyalar** deyiladi.

Gal'vanik elementlarda **oksidlanish-qaytarilish** reaksiyasining sodir bo'lishining o'ziga xos xususiyati – elektron qaytaruvchi (**Zn**) dan oksidlovchi (**Cu**) ga **tashqi zanjir orqali o'tib**, ish (**W**) bajaradi. Zanjirdagi tok yo'nalishining termodinamikaning II qonuniga muvofiq Gibbs energiyasi ΔG° orqali– bashorat qilish mumkin. Masalan, Daniel - Yakobi elementi uchun

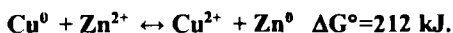
$$\Delta G^{\circ} = -212 \text{ kJ}$$

ga teng. Bu 1 mol' Zn erigandagi bajarilgan elektr ishi. U manfiy qiymatga ega,

chunki misning qaytarilishi o'z-o'zidan sodir bo'lyapti.

Shunday qilib, hamma oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ma'lum sharoitda o'tkazilganda (*galvanik elementda*) elektr oqimi hosil bo'ladi.

Agar ushbu gal'vanik elementga tashqaridan tok berilsa ($E_{YUK}=1,1V$ dan ko'proq) qaytar reaksiya sodir bo'ladi:

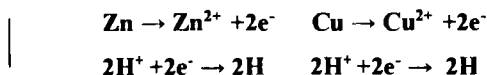


Gibbs energiyasi bu jarayonda (+) qiymatga ega. Chunki, ish tashqaridan energiya berish hisobiga bajarilmoqda.

Bunday elementlar **qaytar gal'vanik elementlar** deyiladi.

Doimiy tok manbai sifatida akkumlyatorlardan foydalanishdan ilgari, tok manbai sifatida batareykalardan foydalanilgan. Kimyoviy reaksiya tugashi bilan batareykalarni ishlatish muddati ham tugagan. Ularni qayta tiklash mumkin bo'lmagan. Bunday gal'vanik elementlar (**Vol'ta**) – **I tip gal'vanik elementlar** deb atalgan.

Demak, **Vol'ta** elementi **qaytmas elementlarga** misol bo'ladi.



Ya'ni, bunday elektrodlarda *qaytmas reaksiyalar sodir bo'ladi*.

Akkumlyatorlarni, ya'ni **II tip galvanik elementlarni** qayta tiklash mumkin.

Daniel – Yakobi elementi akkumlyatorlar turkumiga mansubdir.

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini ikki usul bilan:

1) elementda borayotgan kimyoviy reaksiyaga (I.8) tenglamani tadbiq etish;

2) elektrodلarning potentsiallari asosida (I.9) tenglamadan foydalanish yo'li

bilan hisoblash mumkin.

Birinchi usul:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_n - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu} \cdot a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}$$

bunda a_{Cu}/a_{Zn} o'zgarmas kattalik bo'lganligidan bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

Agar

$$a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1 \text{ ёки } a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1 \text{ bo'lsa,}$$

$$\ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 0$$

bo'ladi. Bundan:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a = E_0 \text{ kelib chiqadi.}$$

E₀-eritmalarida ionlarning aktivligi o'zaro yoki har qaysi ionning aktivligi birga teng bo'lganda vujudga keladigan elektr yurituvchi kuch bo'lib, *normal (standart) elektr yurituvchi kuch* deb ataladi. Demak,

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad (I.19)$$

Manfiy qutbda metall ion hamda eritmaga o'tishi natijasida eritmada ionlar muvozanati buziladi. Yuqorida bayon etilgan Daniel-Yakobi elementining manfiy qutbi Zn elektrod atrofida kationlarning konsentratsiyasi anionlar konsentratsiyasidan katta bo'ladi: $C_{Cu^{2+}} > C_{SO_4^{2-}}$, musbat qutbda, aksincha, $C_{Cu^{2+}} < C_{SO_4^{2-}}$ bo'ladi. Muvozanat tiklanishi uchun, ya'ni kation va anionlarning konsentratsiyasi baravarlashishi uchun manfiy qutbdagi ortiqcha kation (Zn^{2+}) musbat qutb tomon, musbat qutbdagi ortiqcha anion (SO_4^{2-}) manfiy qutb tomon harakat qiladi. Bu ionlarning harakatchanligi har xil bo'lganligidan, bu harakatda (diffuziyada) olib o'tgan elektr zaryadlarining qiymati ham turlicha bo'ladi. Natijada ikki elektrod chegarasida ($ZnSO_4$, $CuSO_4$) elektr qo'sh qavat va demak, diffuzion potentsial vujudga keladi.

Ikkinchi usul. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi elektroddagi potentsiallar ayirmasiga teng:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} \pm \varphi_D \quad (I.20)$$

bu yerda, φ_{Cu} va φ_{Zn} elektrodning potentsiallari, φ_D - diffuzion potentsial. Agar diffuzion potentsial yo'qotilgan bo'lsa:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} \text{ bo'ladi. (I.10)}$$

tenglamadan φ_{Cu} va φ_{Zn} ning qiymatlari yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = \left(\varphi_{0,Cu} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Cu^{2+}} \right) - \left(\varphi_{0,Zn} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Zn^{2+}} \right) =$$

$$= (\varphi_{0,Cu} - \varphi_{0,Zn}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \quad \text{ishoralansa,}$$

$$E_0 = \varphi_{0,Cu} - \varphi_{0,Zn}$$

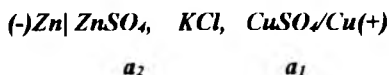
$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

kelib chiqadi. Bu yerda, $\varphi_{0,Cu}$ va $\varphi_{0,Zn}$ mis va rux elektrodning normal potentsiallari, ($z = 2$ teng). Umuman, har qanday galvanik element uchun:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (I.21)$$

bo'ladi. a_1 , a_2 - musbat va manfiy qutbdagi eritmalarning aktivligi (konts.).

Galvanik elementlar (*elektrokimyoviy zanjir*), masalan, Daniel-Yakobi elementi quyidagicha yoziladi:



bu yerda, a_1 va a_2 —eritmalarning normal kontsentratsiyasi, tuz ko'prigidagi KCl har xil kontsentratsiyada bo'lishi mumkin. Odatda, KCl ning kontsentratsiyasi **1n** yoki **0,1n** bo'ladi. Eritmalar orasidagi vergul (,) ishorasi eritmalarning galvanik elementda bir-binga tegib turganligini ko'rsatadi.

Elektrokimyoviy zanjirning elektr yurituvchi kuchi musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin. Agar elektron eritmaga chap tomonda yozilgan elektrodan o'tib, o'ng tomonda yozilgan elektrod tomon harakat qilsa, tashqi zanjirda elektron ham shu tomon harakat qiladi va EYuK musbat hisoblanadi. Yuqorida yozilgan galvanik elementning EYuKsi, ya'ni **$E = \pm 1,087$ voltga** teng. Agarda elektron harakati aksincha bo'lsa EYuK manfiy hisoblanadi. Masalan:



elementning EYuKsi - 1,087 volt.

So'ngra, elektrodni birlashtirgan simni (*masalan, misni*) tushirib yozamiz:

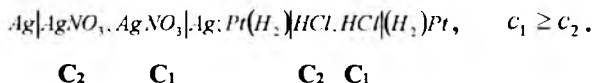


Konsentratsion galvanik elementlar. Konsentratsion galvanic element-larning qutblarida bir-biriga qarama-qarshi kimyoviy reaksiya boradi. Shuning uchun element ishlaganda borayotgan umumiy reaksiyani bilish uchun elektrod-larda borayotgan reaksiyalar qo'shilganda hech qanday reaksiya bormayotgandek ko'rinadi. Bu xildagi galvanik elementlarda elektr yurituvchi kuch diffuziyalanish hisobiga hosil bo'lib, elektrodlar har xil konsentratsiyali bir xil elektrolit eritmalariga tushirilgan bo'ladi. **Konsentratsion galvanik elementlar ikki xil bo'ladi:**

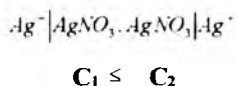
1) *ion tashib ishlovchi elementlarda* turli konsentratsiyali bir xil elektrolit eritmalariga elektrodlar tushirilgan bo'ladi va bu eritmalar bir-biri bilan bevosita tegib turadi, demak, *diffuzion potentsial ham hosil bo'ladi*,

2) *ion tashimasdan ishlovchi elementlarda* turli konsentratsion elektrolit eritmalar bir-biri bilan bevosita tegib turmaydi, demak, diffuzion potentsial vujudga kelmaydi.

Ion tashib ishlovchi konsentratsion elementlar bir xil moddaning turli konsentratsiyalardagi eritmalariga tushirilgan bir xil metall (modda) elektrodlardan iboratdir. Masalan:



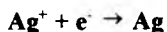
Eritmalarning konsentratsiyasi har xil bo'lganligidan, termodinamikaning II qonuniga muvofiq, konsentratsiyalar o'z-o'zidan baravarlashadi. Ma'lumki, o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar natijasida sistema foydali ish bajaradi. Demak, bu xil elementlarda elektr yurituvchi kuch elektrolitlar konsentratsiyasining o'z-o'zidan baravarlashishi hisobiga hosil bo'ladi. Bu jarayonni quyidagi element misolida ko'rib chiqaylik:



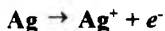
Elektrodlarning ikkalasi ham elektr musbat bo'lganligidan ular musbat zaryadlanadi. Lekin (1.10) tenglamaga muvofiq bu elektrodlarda vujudga kelgan

potentsiallarning qiymati har xil bo'ladi. Konsentratsiyasi C_1 bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodda hosil bo'lgan potentsial, konsentratsiyasi C_2 bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodda hosil bo'lgan potentsialga qaraganda musbatroq, ya'ni kattaroq qiymatga ega bo'ladi. Bu elektrodlar sim orqali tutashtirilsa, potentsiallar tenglashishga intilib, elektronlar musbat zaryadi kichik elektroddan musbatligi kattaroq elektrodda o'ta boshlaydi. Shunday qilib, elektr oqimi hosil bo'ladi.

Elektronlarning o'tishi natijasida ikkala elektrodning elektr qo'sh qavatida muvozanat buziladi. Konsentratsiyasi C bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodda muvozanatni tiklash uchun Ag ionlari eritmadan elektrodda o'ta boshlaydi va bu elektrodda kelayotgan elektronlar bilan neytrallanadi. Demak, bu elektrodda quyidagi reaksiya boradi, ya'ni kumush cho'kadi:



Konsentratsiyasi C_2 bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodda esa bu elektroddan ketayotgan elektronlarning o'mini qoplash uchun kumush atomlari elektrodda yangidan-yangi elektronlar qoldirib, ion holida eritmaga o'tadi. Demak, bu elektrodda quyidagicha reaksiya boradi:



Shunday qilib, kumush eriydi, katta konsentratsiyali eritmaga tushirilgan elektrodda qaytarilish jarayoni boradi va bu elektrod musbat qutbli bo'ladi, kam konsentratsiyali elektrodda esa oksidlanish reaksiyasi boradi, demak, bu elektrod manfiy qutbli bo'ladi.

Eritmadan bir Faradey elektr miqdori o'tganda manfiy qutbda elektroddan 1 kg-ekvivalent (*1 gramm-ekvivalent*) kumush ionlari eritmaga o'tadi. Ayni vaqtda musbat qutbda 1 kg-ekv (*1 gr-ekv*) kumush ion zaryadini yo'qotib eritmadan elektrodda 1 mol kumush o'tadi. Shunday qilib, manfiy qutbdagi eritmada Ag^+ ionlari konsentratsiyasi ortadi, musbat qutbda esa aksincha, kamayadi. Agar n_k va n_n kumush hamda nitrat ionlarining tashish soni bo'lsa, elektr oqimi eritmalar chegarasidan o'tganda n_k mol kumush ion o'ngdan chapga, n - mol nitrat ion esa chapdan o'ngga o'tadi.

Elektrodlardagi bu jarayonlar eritmalar konsentratsiyasi tenglashguncha davom etadi. Eritmalarning konsentratsiyasi tenglashgach jarayon to'xtaydi, ya'ni elementda elektr yurituvchi kuch hosil bo'lmaydi.

Birinchi xil konsentratsion elementlarning elektr yurituvchi kuchini quyidagicha hisoblab topish mumkin:

$$E = \varphi_c - \varphi_e$$

bu yerda, φ_c va φ_e elektrolarda hosil bo'lgan potentsiallar. Bu potentsiallar-ning qiymatlarini (1.10) tenglamadan topib, yuqoridagi tenglamaga qo'ysak, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

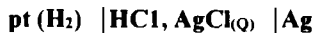
bu yerda, a_1 va a_2 ionlarning eritmalaridagi o'rtacha aktivligi.

Agar $a_1 = a_2$ bo'lsa, $\ln \frac{a_1}{a_2} = 0$ bo'ladi. Demak, bu vaqtda $E = E_0$. Lekin $a_1 = a_2$ bo'lganda ham $E = 0$ bo'ladi. Shunday qilib, ion tashib ishlovchi elementlarning elektr yurituvchi kuchi

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1.22)$$

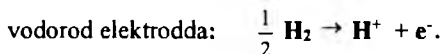
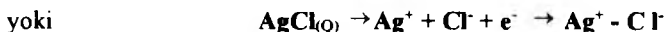
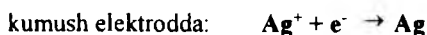
bo'ladi.

Ion tashimasidan ishlovchi konsentratsion elementlarni quyidagi galvanik element misolida tushuntirib o'tamiz:

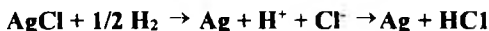
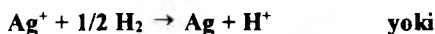


bu yerda, Q – qattiq holat (cho'kma).

Bu elementda - bir qutb vodoroddan, ikkinchi qutb esa AgCl ning to'yingan eritmasiga tushirilgan kumushdan iborat. Agar bu elektrodlar sim bilan tutashtirilsa, ularda quyidagi jarayon boradi:

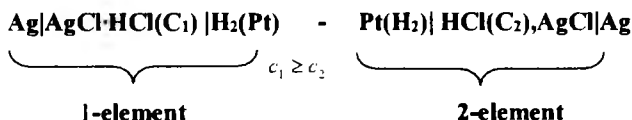


Elektrodlarda boradigan bu reaksiyalarning tenglamalari qo'shilsa, elementda boradigan umumiy reaksiya tenglamasi kelib chiqadi:



H^+ va Cl^- ionlar birlashib HCl hosil qiladi.

Agar ikkita bunday element bir-biri bilan qarama-qarshi tutashtirilsa, quyidagi galvanik element hosil bo'ladi:

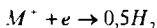
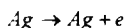


Bu elementlarning elektr yurituvchi kuchi E_1 va E_2 birlashgan elementning elektr yurituvchi kuchi $E = E_1 - E_2$ bo'ladi. Bu ikki elementda qarama-qarshi reaksiya boradi:

chap tomondagi elementda *o'ng tomondagi elementda*

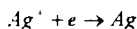
Ag-elektrodda

H_2 -elektrodda



H_2 -elektrodda

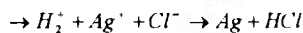
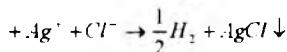
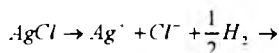
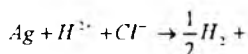
Ag-elektrodda



Umuman elementda boradigan reaksiyalarning yig'indisi quyidagichadir:

chap tomondagi elementda

o'ng tomondagi elementda



Galvanik elementlar eritmasida AgCl cho'kmasi va HCl eritmasidan iborat bo'lib, eritmada AgCl eruvchanlik ko'paytmasi chegarasida eritma Ag^+ va Cl^- ionlari holida bo'ladi. Galvanik elementlar qutblari birlashtirilganda, chap tomondagi elementda elektroddan eritmaga Ag^+ o'tishi, Ag^+ va Cl^- ionlari konsentratsiyasi

ortishi natijasida esa bu ko'paytma AgCl ning eruvchanlik ko'paytmasidan oshadi va AgCl cho'kmaga tusha boshlaydi. O'ng tomondagi galvanik elementda bu jarayonning aksi boradi.

Demak, sistemadan bir Faradey elektr miqdori o'tganda o'ng tomonda 1 g-ekv AgCl cho'kmasi Ag^+ va Cl^- holida eritmaga o'tadi. AgCl ni Cl^- ioni va HCl ni H^+ hisobiga 1 g-ekv HCl hosil bo'ladi. Chap tomondagi elementda bu jarayonning aksi boradi: HCl hisobiga AgCl cho'kmasi hosil bo'ladi. Natijada chap tomondagi HCl eritmasi suyuladi, o'ng tomondagi HCl eritmasi konsentrlanadi. Shunday qilib, HCl eritmalarining konsentratsiyasi baravarlasha boradi. Lekin bu baravarlashish jarayoni HCl ning o'ng tomondagi elektrod uchastkasidan chap tomondagi elektrod uchastkasiga ion tashib o'tishi natijasida borayotgandek ko'rinsa ham, lekin aslida bu holat elektrodlardagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining natijasidir. Bunday elektr yurituvchi kuchning ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$E = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (I.23)$$

bu yerda, a_1 , a_2 lar HCl ning o'rtacha aktivligi.

Yuqorida bayon etilgan element ion tashimasdan ishlovchi konsentratsion galvanik element deb ataladi, chunki bunday elementning elektr yurituvchi kuchi eritmalarining (yuqoridagi misolda HCl eritmalarining) konsentratsiyalari nisbati-ga proporsional bo'lib, elektrolit bir elektrod qismidan ikkinchi elektrod qismiga bevosita o'tmaydi.

Umuman, ikkinchi xil konsentratsion galvanik elementlar bir elektrodli kationga va ikkinchisi anionga nisbatan qaytar elementlar qarama-qarshi tutash-tirilganda hosil bo'ladi.

Amalgamali element konsentratsion galvanik elementning bir xili bo'lib, qanday bo'lmasin bir metallning ikki xil konsentratsiyali amalgama eritmasi bitta elektrolit eritmasiga tushirilgan bo'ladi: **(-) Hg, Cd^{2+} | $CdSO_4$ | Cd^{2+} , Hg (+)**



$C_2 > C_1$. Bunda manfiy C_2 qutbda ($Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$) oksidlanish, musbat qutbda

($\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$) qaytarilish jarayoni boradi. Natijada musbat qutbda amalgama kontsentratsiyasi ortadi, manfiy qutbda esa, aksincha, kamayadi. Shunday qilib, amalgama kontsentratsiyalari tenglashib buning hisobiga EYuK vujudga keladi.

Demak, bunday elementning EYuK: $E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$ ga teng bo'ladi (I.24)

Elektrodlarda amalgama kontsentratsiyalarining tenglashishi $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$ jarayonida sodir bo'ladi.

QAYTAR GALVANIK ELEMENTLAR

Galvanik elementlar va elektrodlar termodinamik *qaytar va qaytmas* bo'lishi mumkin. Faqat qaytar elektrod va elementlarga Vant-Goffning izoterma tenglamasini, Gibbs-Gelmgolts tenglamasini va termodinamikaning ikkinchi bosh qonunidan kelib chiqadigan boshqa tenglamalarni tadbqiq etish mumkin. Bularga asoslanib chiqarilgan Nernst tenglamasi hamda boshqa tenglamalar faqat qaytar elektrod va elementlarga xosdir.

Misol uchun Daniel-Yakobi galvanik elementini korib chiqamiz. Galvanik element tashqi elektr manbai (A) ga qarama-qarshi yo'nalishda bir xil qutblari bilan, ya'ni A manbaining manfiy qutbi rux elektrod bilan, musbat qutbi mis elektrod bilan tutashtirilgan bo'lsin. Daniel-Yakobi elementining elektr yurituvchi kuchi (E_D) bilan, tashqi manbaining elektr yurituvchi kuchi esa (E_A) bilan belgilansin. Agarda $E_D = E_A$ bo'lsa, galvanik element ishlamaydi, ya'ni muvozanatda turadi. Agar $E_D > E_A$ bo'lsa, galvanik element to'g'ri yo'nalishda ishlaydi, ya'ni manfiy elektrodda - rux elektrokimyoviy tarzda eriydi, Cu^{2+} ionlar eritmadan musbat elektrod - misga o'tadi. Oddiyroq aytganda, rux eriydi, mis esa ajralib chiqadi. Agar $E_D < E_A$ bo'lsa, galvanik element teskari yo'nalishda ishlaydi, ya'ni mis eriydi, rux esa ajralib chiqadi.

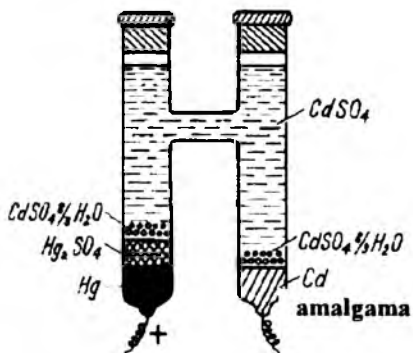
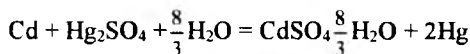
Shunday qilib, Daniel-Yakobi galvanik elementi ikki qarama-qarshi tomonga ishlashi mumkin, lekin buning o'zi jarayonning termodinamik qaytar bo'lishi uchun yetarli emas. Jarayon qaytar bo'lishi uchun u, *birinchidan*, hamma bosqichida muvozanat holatidan cheksiz kichik farq qilishi va kichik tezlik bilan borishi kerak. Bunga E_D va E_A orasidagi farqni cheksiz kichik qilish yo'li bilan erishish mumkin.

Ikkinchidan, jarayon elementning hamma bo'g'imida qaytar bo'lishi, ya'ni elektrodlar qaytar ishlay oladigan bo'lishi kerak. Daniel-Yakobi galvanik elementida elektrodlar qaytar ishlashi mumkin. Shunday qilib, ma'lum sharoitlarda Daniel-Yakobi elementi qaytar ishlay oladi. Bunday elementlar qaytar galvanik elementlar deyiladi. *Qaytmas galvanik elementlarga Volta elementi misol bo'la oladi* (yuqorida ko'rib o'tildi)

Bu elementning qutblari bir-biri bilan tutashtirilganda, mis qutbida vodorod ajralib chiqadi. Agar bu element tashqi elektr manbai bilan tutashtirilsa, u teskari yo'nalishda ishlamaydi.

Normal elementlar. Normal elementlar ham standart elektrodلarga nisbatan qo'yilgan talablarga javob berishi kerak. Bu talablarga Vestonning normal elementi to'la javob beradi (I.10-rasm).

Bu elementda musbat qutb simob va Hg_2SO_4 pastasidan iborat bo'lib, $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ ning to'yingan eritmasiga tushiriladi (yaxshi kontakt bo'lishi uchun pasta tagiga simob qo'yiladi). Manfiy elektrod kadmiy amalgamasi bo'lib, u kadmiy sulfat $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ ning to'yingan eritmasiga tushiriladi. Bu element ishlaganda quyidagi reaksiya boradi:



I.10- rasm. Normal Veston elementi

Demak, musbat qutb ikkinchi tur elektrod bo'lib, SO_4^- anionga nisbatan

qaytardir. Elementning 298°K (25°C) dagi elektr yurituvchi kuchi $E = 1,01807$ V dir. Bu element elektr yurituvchi kuchning haroratga qarab o'zgarishi aniq tekshirilgan bo'lib, u quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

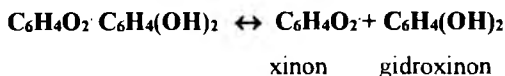
$$E = 1,01830 [1 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t-20)].$$

Bu tenglamadan foydalanib. Veston elementining xohlagan haroratdagi elektr yurituvchi kuchini hisoblab topish mumkin.

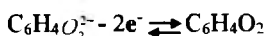
1.4. POTENSIOMETRIK TITRLASH

Galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchini o'lchash bilan turli fizik kimyoviy konstantalarni, jumladan, eritmaning pH ini, tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasini, ion va eritmalarining aktivligini (konsentratsiyasini), reaksiyaning issilik effekti, ionlarning valentligini, kompleks birikma hosil bo'lishini, ionlarning solvatlanish izobarik potentsialini, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining izobar potentsialini va boshalarni yetarli darajada aniqlik bilan o'lchash mumkin.

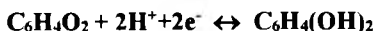
Vodorod ionlarining konsentratsiyasi (pH) ni o'lchash. Eritmalarning pH ini o'lchash uchun ko'pincha, xingidron elektroddan foydalaniladi. Xingidron to'q qo'ng'ir rangli kukun bo'lib, xinon $C_6H_4O_2$ bilan gidroxinon $C_6H_4(OH)_2$ ning ekvimolekulyar kompleks birikmasi $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ (XG) hisoblanadi. U eriganida teng miqdorda xinon va gidroxinonga parchalanadi:



Xingidron elektrod quyidagicha tayyorlanadi. Xingidronning to'yingan eritmasiga (xingidron suvda juda oz eriydi) platina plastinkasi tushiriladi. Bu elektrod oksidlovchi-qaytaruvchi elektrod bo'lib, potentsiali quyidagi jarayonlar natijasida vujudga keladi: $C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$ hosil bo'lgan xinon ioni $C_6H_4O_2^{2-}$ zaryadini berib, xinon molekulasiga aylanadi:



Umumiy holda quyidagi jarayon ketadi:

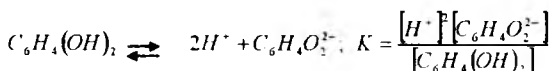


Shu oksidlanish-qaytarilish reaksiyasini energiyasi hisobiga *potentsial hosil*

bo'ladi. Demak, xingidron elektrodining potentsiali quyidagichadir:

$$\varphi_{\text{XG}} = \varphi_{0,\text{XG}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

Xingidron suvda oz eriganligidan, aktivlik o'miga konsentratsiyani olish mumkin. Gidroxinonning ionlarga parchalanish reaksiyasidan $C_6H_4O^{2-}_2$ ning qiymatini topib, yuqoridagi tenglamaga qo'yamiz, bunda



bo'ladi va bu tenglamadan:

$$[C_6H_4O^{2-}_2] = K \frac{[C_6H_4(OH)_2]}{[H^+]^2}$$

$[C_6H_4O^{2-}_2]$ -ning bu qiymatlarini yuqoridagi tenglamaga qo'ysak

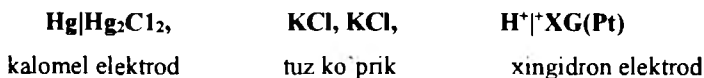
$$\varphi_{\text{XG}} = \varphi_{0,\text{XG}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

K – o'zgarmas kattalik, xingidronning to'yingan eritmasida $\frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4(OH)_2]} = 1$ va oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida $z = 2$ bo'lgani uchun:

$$\varphi_{\text{XG}} = \varphi_{0,\text{XG}} + \frac{RT}{zF} \ln [H^+] \quad (1.25)$$

bo'ladi, bu yerda $\varphi_{0,\text{XG}}$ – xingidron elektrodning normal potentsiali, ya'ni eritmadagi $[H^+] = 1$ bo'lganda vujudga kelgan potentsial. Demak, xingidron elektrod potentsialining qiymati faqat H^+ ionining aktivligiga (*konsentratsiyasiga*) bog'liq. Bu esa xingidron elektrod vositasida vodorod ionlari konsentratsiyasini, ya'ni pH ini o'lchash imkonini beradi.

Berilgan eritma pH ini quyidagicha o'lchash mumkin, pH i o'lchanishi kerak bo'lgan eritmaga cho'kma hosil bo'lguncha gidroxinon qo'shiladi va platina tayoqcha tushiriladi. Bu elektrod kalomel elektrod bilan tutashtirilib, galvanik element tuziladi, ya'ni quyidagi zanjir hosil qilinadi:



Xingidron elektrod doimo *musbat* bo'ladi. Elementning elektr yurituvchi kuchi (I:) o'lanadi, so'ngra quyidagi tenglamadan foydalanib, eritmaning pH ini hisoblab chiqish mumkin:

$$E = \varphi_{\text{XG}} - \varphi_K = \varphi_{0,\text{XG}} + \frac{RT}{F} \ln[H^+] - \varphi_K$$

$\varphi_{0,\text{XG}}$ va φ_K qiymatlari jadvaldan olinadi. (25°C) da $\frac{2,303RT}{F} = 0,059$ bo'ladi.

Bunda 2,303 ln dan lg ga o'tish koeffisienti.

$$pH = -\lg[H^+] = \frac{\varphi_{0,\text{XG}} - \varphi_K - E}{2,303 \frac{RT}{F}} = \frac{\varphi_{0,\text{XG}} - \varphi_K - E}{0,059}$$

$\varphi_{0,\text{XG}} = 0,6994V$ normal xingidron elektrodining potentsiali. Xingidron elektrodini ishlatish qulay. Uning potentsiali bir zumda hosil bo'ladi. Biroq kislotalik muhitdagina yaxshi natija beradi. **pH<8** bo'lgan sharoitda va kuchli oksidlovchi yoki qaytaruvchilar ishtirokida qo'llab bo'lmaydi. Hozir shisha elektrod amalda ko'p ishlatiladi.

$\varphi_{0,\text{XG}}$ va φ_K qiymatlari jadvaldan olinadi. (25°C) da $\frac{2,303RT}{F} = 0,059$ bo'ladi.

Bunda 2,303 ln dan lg ga o'tish koeffisienti.

$$pH = -\lg[H^+] = \frac{\varphi_{0,\text{XG}} - \varphi_K - E}{2,303 \frac{RT}{F}} = \frac{\varphi_{0,\text{XG}} - \varphi_K - E}{0,059}$$

$\varphi_{0,\text{XG}} = 0,6994v$ normal xingidron elektrodining potentsiali. Xingidron elektrodini ishlatish qulay. Uning potentsiali bir zumda hosil bo'ladi. Biroq kislotalik muhitdagina yaxshi natija beradi. **pH<8** bo'lgan sharoitda va kuchli oksidlovchi yoki qaytaruvchilar ishtirokida qo'llab bo'lmaydi. Hozir shisha elektrod amalda ko'p ishlatiladi.

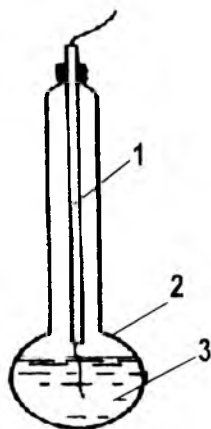
Shisha elektrod. So'nggi vaqtlarda standart elektrod sifatida, oson tayyorlanadigan va ishlatish uchun qulay bo'lgan, shuningdek o'z potentsialini uzoq vaqt o'zgartirmaydigan shisha elektrod qo'llaniladi. Bu elektrod ham vodorod ioniga (H⁺) nisbatan qaytardir, u standart vodorod elektrodning bir xilidir.

Shisha elektrodining qo'llanilishi uning tarkibidagi K⁺, Na⁺, Li⁺ kationlarini

eritmadagi vodorod ionlari bilan almashinishiga asoslangan. Shishaning mustahkam asosini tashkil etuvchi ionlar eritmadagi ionlar bilan almashinmaydi. U universal elektrod bo'lib, *uning yordamida ishqoriy muhitda ham pH aniqlash mumkin*. Shisha elektrodida metall plastinka o'mida yupqa shar shaklidagi shisha membrana qo'llaniladi. Shisha yuqori elektr qarshilikka ega bo'lib, tok o'tkazadi. Shisha elektrodining ishlash mexanizmini tushuntirish uchun **Nikolskiy ion almastirish nazariyasini taklif** eidi.

Shisha elektrodining asosiy qismi maxsus shishadan yasalgan yupqa devorli shisha sharchadir. Uning ichiga *0,1n xlorid kislota* eritmasi yoki *bufer eritma* solinadi va unga kichik o'lchamdagi xlorokumush elektrodi tushiriladi (*ichki elektrod*). Bu ichki elektrod tok qaytaruvchi bo'lib xizmat qiladi. U *elektronlarni eritma ichiga o'tkazadi* va undan qayta o'tkazadi. Ichki elektrod potentsiali ma'lum bo'ladi.

Elektrod eritmaga tushirilganda shisha sharchaning sathiga eritmadan vodorod ionlari kira boshlaydi. Bu vaqtda shisha tarkibidagi ishqoriy metall ionlari, masalan Na^+ siqib chiqariladi. Bunday almashinish qobiliyati shishaning kimyoviy qobiliyatiga bog'liq. Shunday shisha tanlanganki, uning sathidagi barcha ishqoriy metallar ioni qariyb butkul vodorod ionlariga almashinadi (*xatto eritmadagi vodorod ionlarining kontsentratsiyasi nihoyatda kam bo'lganda ham*).



1.11-rasm. Shisha elektrod

1 – ichki elektrod;

2-shisha membrana(*sharcha*);

3 – eritma

H⁺ va Na⁺ ionlarining shisha va eritmadagi energetik holatlari har xil bo'lganligi uchun H⁺ ionlari shisha va eritma orasida shunday joylashadiki, ularning sathi qarama-qarshi zaryadga ega bo'ladi. Natijada shisha va eritma orasida *qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi va potentsiallar farqi yuzaga keladi*. Uning qiymati eritmadagi vodorod ionlarining aktivligiga bog'liq bo'ladi.

$$\varphi_{shisha} = \varphi_{shisha}^0 + 0,0591 \lg a_{H^+} \quad \varphi_{shisha} = \varphi_{shisha}^0 - 0,0591 pH \quad (1.26)$$

Demak, shisha elektrodi vodorod elektrodi kabi ishlaydi. Chunki, uning *potentsiali vodorod ionlarining aktivligiga bog'liq*.

Shisha pH elektrod bo'lib ishlashi uchun u ***gidratlanishi lozim***. Gidratlash – elektrodni bir necha soat suvda, so'ngra 0,1n HCl eritmasida saqlash bilan amalga oshiriladi. Gidratatsiyada 1sm³ shishaga taxminan 50mg suv adsorbtsiyalanadi. Gidratlangan shishani HCl da saqlansa, uning sathidagi bir xil zaryadli ionlar vodorod ioniga almashinadi. Shisha sathida doimiy zaryad hosil bo'ladi. Shisha elektrodi vodorod ionini saqlovchi tekshiriluvchi eritmaga tushirilsa, tezda (1-2 min.) muvozanatdagi potentsiallar farqi vujudga keladi. Bu shisha sathidagi va eritmadagi vodorod ionlari orasida muvozanat hosil bo'lganidan dalolat beradi.

Shisha elektrodining boshqa pH indikator elektrodlardan afzalligi:

- shisha elektrod potentsiali boshqa oksidlovchi va qaytaruvchilar borligiga bog'liq emas;

- o'lchashda eritmaga boshqa yod moddalar qo'shilmaydi;

- elektrodni pH ning keng oraliq qiymatida (1-13) qo'llash mumkin;

- u kimyoiy ta'sirga, jumladan zaxarlovchi iflosliklarga ham chidamli.

Shisha elektrodining kamchiliklari:

- ichki qarshiligi katta, shuning uchun shisha elektrodli zanjir EYuK ini o'lchash uchun elektron voltmetrlar talab qilinadi;

- ishlatishdan oldin shisha elektrod 2-3 kun 0,1n xlorid kislotasi eritmasiga solib qo'yiladi va bufer eritmalarga nisbatan ***“kalibrovka”*** qilinadi. Buning uchun u

barqaror pHga ega bo'lgan bufer eritmaga tushiriladi va kalit orqali taqqoslash elektrodiga ulanadi.

- kuchli ishqoriy muhitda ishlamaydi.

Hozir, pH ni o'lchash uchun kalibrlangan shisha elektrodli har xil markali pH - metr (asbob) lar mavjud.

Aktivlik koeffitsientini o'lchash. Ko'rib o'tganimizdek, kimyoviy galvanik elementlarning EYuK si

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

va konsentratsion galvanik elementlarning EYuK si

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

formulalar bilan fodalanadi, bunda: a_1, a_2 - lar $a_{\pm}$ dir.

Demak, E ni o'lchash bilan $a_{\pm}$ ni aniqlash mumkin. Kimyoviy galvanik elementlarning EYuK ifodasida E_0 -standart EYuK ifodasi bor. Demak, E ni bilish uchun o'z navbatida E ni bilish kerak, lekin E_0 esa $a_{\pm} = 1$ bo'lgandagi EYuK, ya'ni E_0 ni bilish uchun $a_{\pm}$ ni bilish kerak. Shunga ko'ra, eritmalarining o'rtacha termodinamik aktivligi $a_{\pm}$ konsentratsion galvanik elementlarning EYuK ini o'lchash orqali aniqlanadi. Ma'lumki, konsentratsion elementlarning EYuK ifodasida E_0 yo'q. Bu maqsad uchun diffuzion potentsial vujudga kelmaydigan va demak, E ni aniq o'lchash mumkin bo'lgan ion tashimasdan ishlaydigan konsentratsion galvanik elementdan foydalaniladi.

Termodinamik aktivligi aniqlanishi kerak bo'lgan elektrolit eritmalaridan konsentratsion galvanik element tuziladi. Bunday konsentratsion galvanik elementning EYuK

$$E = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Agar $z = 1$ deb faraz qilinsa, 298°K (25°C) da $\frac{2,2,3RT}{zF} = 0,1183$ va $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c$ bo'lgani uchun, bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$E = 0,1183 \lg a_1 - 0,1183 \lg \gamma_2 C_2$$

$$E = 0,1183 \lg C_2 = 0,1183 \lg \gamma_1 C_1 - 0,1183 \lg \gamma_2$$

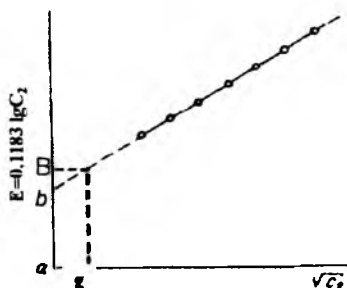
Bu ifodalardagi A_1 o'rtacha a_1 va γ_1 miqdordir.

Ma'lum bir C_1 konsentratsiyali va turli C_2 konsentratsiyali ion tashimasdan ishlaydigan galvanik element tuziladi va ularda E o'lchanadi. Odatda tajribani ($\lg \gamma_1 = -A\sqrt{C}$) tenglama bo'ysunadigan sohada, ya'ni $\lim C \rightarrow 0$ sohada olib boriladi.

Bu sohada $\lg \gamma_2 = \varphi(\sqrt{C_2})$ to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha o'zgaradi va $\lim C_2 \rightarrow 0$ bo'lganda $\gamma_2 = 1$ bo'ladi. Olingan natijalarni koordinata o'qlariga qo'yib chiqiladi. Ordinata o'qiga $E + 0,1183 \lg C_2$ va abstsissa o'qiga $\sqrt{C_2}$ -qiymatlari qo'yiladi (1.12-rasm) va chiziq $C_2 = 0$ gacha, ya'ni ordinatalar o'qini kesishguncha fikran davom (punktir chiziq) ettiriladi (b - nuqta). Ordinata o'qi yaqinida (g - nuqta) ordinataga to'g'ri kelgan qiymat aniqlanadi (B - nuqqa), g - nuqta ordinatalar o'qiga qanchalik yaqin olinsa natija ham shunchalik aniq bo'ladi. g - nuqtaga to'g'ri kelgan konsentratsiyada $\gamma_2 = 1$ va $\gamma_2 = 0$ qabul qilish mumkin, demak $E = 0,1183 \lg C_2 = 0,1183 \lg a_1$ ga teng бўлади.

E -tajribadan topiladi, C_2 - biz tayyorlagan eritmaning konsentratsiyasi, ya'ni chap tomonning qiymati ma'lumdir. Shunday qilib $0,1183 \lg a_1$ ning qiymati topiladi va so'ngra, bu qiymatni quyidagi tenglamaga qo'yib quyidagi tenglama olinadi: $E = 0,1183 \lg C_2 = 0,1183 \lg a_1 - 0,1183 \lg \gamma_2$

γ_2 ning turli konsentratsiyalari.



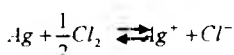
1.12-rasm. Termodinamik aktivlikni o'lchash

Eruvchanlik ko'paytmasini o'lchash. Suvda yomon eruvchi AgCl singari tuzlarning eritmadagi konsentratsiyasini va shu bilan birga, bunday tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasini, ular juda kichik son bo'lgandan, oddiy usullar bilan aniqlab bo'lmaydi, ularni ham elektrokimyoviy yo'l bilan aniqlash mumkin. Buning uchun ikki xil elektrokimyoviy zanjirdan foydalaniladi.

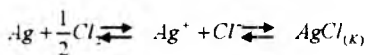
Eruvchanlik ko'paytmasi o'lchanishi kerak bo'lgan tuzning kation va anionga nisbatan qaytar bo'lgan elektrodlaridan iborat zanjir tuziladi. Masalan, AgCl uchun quyidagi zanjir tuziladi:



Kumush elektrodda: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$, xlor elektrodda $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ reaksiyalari boradi. Demak, bu elementda quyidagi reaksiya boradi:



Cho'kma holdagi AgCl tuzi eritmadagi Ag^+ va Cl^- ionlari bilan muvozanatda turganligidan



bo'ladi, bu elementning elektr yurituvchi kuchi quyidagicha topiladi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

qattiq holdagi kumush va gaz holdagi xlorning aktivligi birga teng

$$E = \varphi_{0,\text{Cl}} - \varphi_{0,\text{Ag}}$$

bo'lgani uchun bu yerda $\varphi_{0,\text{Cl}}, \varphi_{0,\text{Ag}}$ xlor va kumush elektrodlarining normal potentsiallari:

$$E = \varphi_{0,\text{Cl}} - \varphi_{0,\text{Ag}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+}$$

bo'ladi: $\varphi_{0,\text{Cl}}, \varphi_{0,\text{Ag}}$ ning qiymatlarini ma'lumotnoma jadvalidan olinadi, E - ning qiymati tajribadan topiladi. Bu qiymatlarni yuqoridagi tenglamaga qo'yib, eruvchanlik ko'paytmasi $L = a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+}$ hisoblab chiqiladi. Eruvchanlik AgCl yomon

eruganligidan, ya'ni eritma o'ta suyultirilgan bo'lganidan aktivlikni kontsentratsiya bilan almashtirish mumkin:

$$L = [Ag^+] \{Cl^-\}$$

bundan $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{L}$

Cl^- ionini KCl berganligi uchun, uning kontsentratsiyasi KCl tuzining kontsentratsiyasiga teng bo'ladi.

Tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasini o'lchash uchun kalomel elektroddan foydalanish ham mumkin. Bu usul juda aniq natijalar bermasada, lekin oddiy va qulay bo'lgani uchun tajribada ko'p qo'llaniladi. Bu usulda, masalan, MA (M - metall, A - kislota qoldig'i)

$AgCl$, $CaSO_4$ tuzining eruvchanlik ko'paytmasini aniqlash uchun quyidagi zanjir tuziladi:



Bu elementning elektr yurituvchi kuchi quyidagicha bo'ladi:

φ_A - qiymatlari jadvaldan olinadi. E ning qiymati tajribada topiladi. Bu qiymatlarni yuqoridagi tenglamaga qo'yib, φ_H ning qiymatini hisoblab chiqarish mumkin, so'ng

$\varphi_A = \varphi_{0,A} + \frac{RT}{zF} \ln a_A$ tenglamasidan foydalanib a_A hisoblab topiladi ($\varphi_K, \varphi_{0,M}$ jadvaldan olinadi). Anionning a_A - aktivligi MA tuzining o'rtacha aktivligiga taxminan teng (bu tuzning kontsentratsiyasi ma'lum) deb faraz qilinadi. Shunday qilib, a_A ni a_A^0 ga ko'paytirsak, MA tuzining eruvchanlik ko'paytmasi chiqadi.

Termodinamik funksiyalarni aniqlash. Galvanik elementlarda hosil bo'luvchi EYuK ning qiymati haroratga bog'liq holda o'zgaradi. Mana EYuKni haroratli koeffitsienti $\left(\frac{dE}{dT} \text{ yoki } \frac{\Delta E}{\Delta T}\right)$ orqali standart termodinamik potentsiallarni (ΔS^0 , ΔH^0 , ΔG^0 va boshqalarni) aniqlashga imkoniyati yaratiladi. Amalda galvanic elementlarning EYuK si yordamida jarayonni muvozanat konstantasi topiladi

Muvozanat konstanta qiymatini aniqlash (X.7) tenglamaga asoslangan:

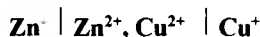
$$E_u = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{2,3RT}{zF} \lg K$$

$$T = 298\text{K} \quad \text{uchun} \quad \frac{2,3RT}{zF} = 0,059 \text{ ga teng.}$$

Bu tenglamadan:

$$\lg K = \frac{E_0}{0,059} = \frac{\varphi_{0,+} - \varphi_{0,-}}{0,059}$$

Elementlarning normal potentsiallari ma'lumotnomalarda berilgan, demak, tajriba o'tkazmasdan E_0 - qiymatini hisoblab topish imkoni mavjud. z ning qiymatini, normal potentsiallar qiymati asosida galvanik element tuzib, bu galvanik elementda borayotgan reaksiyadan aniqlash mumkin. *Masalan*, rux bilan mis o'rtasida boradigan reaksiyani ko'rib chiqaylik. Ma'lumotnoma bo'yicha misning normal potentsiali $\varphi_{0,\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ ga, ruxniki esa $\varphi_{0,\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$ ga teng. Mis elektrod rux elektrodga nisbatan elektro musbat, demak mis musbat, rux manfiy qutbli bo'lishi kerak:



Yuqorida bayon etilgandek bu galvanik elementida quyidagi



reaksiyani boradi, $z = 2$ ga teng bo'lganida muvozanat konstantasi ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$K = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}} \quad \text{va}$$

$$K = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{a_{\text{ZnSO}_4}}{a_{\text{CuSO}_4}} \quad \text{bo'ladi.}$$

$$\frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}}} = \text{const bo'lganligidan:}$$

$\Delta G^0 = -RT \ln K$ tenglamaga asoslanib «K» - qiymatidan ΔG ni topish mumkin yoki $A = -\Delta G$. $A = zFE$ Demak, $\Delta G^0 = zFE_0$ tenglama asosida ΔG ni aniqlash imkoni bor. z ning qiymatini yuqorida bayon etilgandek aniqlash imkoni bor. ΔS^0 -qiymatini $\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right) = -\Delta S^0$ tenglama asosida aniqlanadi:

$$\Delta G^0 = zFE_0; \quad \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right) = zF \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)$$

demak

$$\Delta S^0 = zF \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)$$

Shunga muvofiq, S^0 ni aniqlash uchun EYuK ni bir necha xil temperaturada o'lchash kerak. ΔH ning qiymatini (I.4) tenglama

$$E = \frac{\Delta H}{zF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

asosida: $\Delta H^0 = -zF \left(E_0 - T \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)$ bo'yicha aniqlash mumkin. ΔH^0 ni

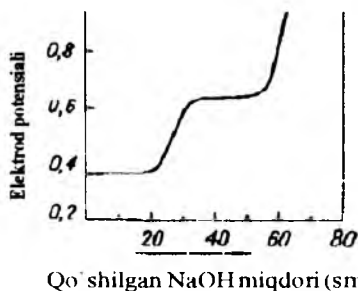
aniqlash uchun ham E_0 ni bir nechta xil haroratda o'lchash kerak.

Shu xilda bir qancha qolgan fizik kimyoviy kattaliklarning qiymatini hisoblab chiqarishga asos yaratiladi.

Potentsiometrik titrlash- konduktometrik titrlash usuli singari (*indikato-lardan foydalanish mumkin bo'lmaganda*) oddiy titrlash o'rmini bosuvchi aniq usullarning biridir. Bu usul bilan bir qancha moddalar aralashmasini titrlash mumkin. Potentsiometrik titrlash *neytrallanish nuqtasida* potentsialning keskin o'zgarishiga asoslangan. Titrlanuvchi eritmadan ma'lum hajmda olinib, unga betaraf metall, masalan, Pt elektrodi tushiriladi. Bu elektrod *indikator elektrod* deyiladi. Indikator elektrod kalomel elektrod bilan tutashtirilib, galvanik element tuziladi. Titrlanayotgan eritmaga titrlovchi eritmadan ma'lum miqdorda oz-ozdan qo'shilib, har gal galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi o'lchanadi. So'ngra olingan natijalar koordinatalar diagrammasiga ko'chiriladi. Ordinatalar o'qiga elektr yurituvchi kuch (yoki indikator elektrodning potentsiali) qiymati, absissalar o'qiga esa qo'shilgan eritmaning hajmi qo'yiladi. Natijada I 13-rasmda ko'rsatilgan grafik hosil bo'ladi.

Potentsiali keskin o'zgargan uchastkasining o'rtasi titrlanish nuqtasini ko'rsatadi. Rasmda bu nuqta tik chiziq bilan ko'rsatilgan.

Agar titrlanuvchi eritmada bir qancha modda bo'lsa, grafikdagi egri chiziqda shuncha keskin o'zgarish bo'ladi. Bu usul bilan dissotsialanish muvozanat konstantalari bir-biridan ko'p farq qiladigan moddalar aralashmasini yoki bosqichli dissotsialanadigan moddalarni bir yo'la titrlash mumkin.



1.13-rasm. Potentsiometrik titrlash egrisi

ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR TERMODINAMIKASIGA TEGISHLI AMALIY MASHQ VA MISOLLAR

1. 150 ml da 1,2g rux sulfat saqlagan eritmaga tushirilgan rux elektrodining 25°C dagi potensialini hisoblang. Rux sulfatning eritmadagi dissotsiatsiya darajasi 60% (0,6)

Yechish: Eritmaning molyarligini hisoblaymiz:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{150 \cdot M} \text{ yoki } C = \frac{m}{0.150 \cdot M}$$

$$C = \frac{1,2}{0,150 \cdot 161,4} = 0,0496 \text{ mol/l}$$

Rux ionlarining konsentratsiyasi $C_{Zn^{2+}} = C \cdot \alpha = 0,0496 \cdot 0,6 = 0,02976 \text{ g-ion/l}$

Elektrod potensialini hisoblaymiz: $\varphi_{Zn} = \varphi_{Zn}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$

$\varphi_{Zn}^0 = -0,763$ (jadvaldan olinadi)

$$\varphi_{Zn} = -0,763 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,02976 = -0,763 - 0,0746 = -0,8376 \text{ V}$$

2. 2 M mis sulfat eritmasiga tushirilgan mis elektrodi va 0,1 M rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux elektrodlaridan tuzilgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini 298 K da hisoblang.

Yechish: $(+)Cu | CuSO_4 | KCl | ZnSO_4 | Zn(-)$
 $2M \quad \quad \quad 0,1M$

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$

$$\varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{Cu^{2+}}; \quad \varphi_{Zn} = \varphi_{Zn}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{Zn^{2+}} \text{ larni o'ziga qo'ysak:}$$

$$E = \varphi_{Cu}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{Cu^{2+}} - \varphi_{Zn}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$$

$$\varphi_{Cu}^0 = 0,34V; \quad \varphi_{Zn}^0 = -0,763V$$

$$E = 0,34 + 0,0295 \lg 2 + 0,763 - \lg 0,1 = 1,1 + 0,0295 \lg \frac{2}{0,1} = 1,1 + 0,0295 \cdot 1,301 = 1,133V$$

3. Nitrat kislotasining 0,1 va 0,05 n eritmalariga tushirilgan vodorod elektrodlaridan tuzilgan konsentratsion zanjirning 291 K dagi elektr yurituvchi kuchini aniqlang. Kislotaga to'la dissotsiyanaladi deb hisoblansin.

Yechish: konsentratsion zanjirning elektr yurituvchi kuchi

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} = 0,0577 \lg \frac{0,1}{0,05} = 0,0577 \cdot 0,301 = 0,0174V$$

4. 298K da xingidron-kalomel elektrodlaridan tuzilgan zanjirning elektr yurituvchi kuchi 0,106V. Eritmaning pH va vodorod ionlarining konsentratsiyasini hisoblang.

Yechish: Zanjir sxemasi $Hg | Hg_2Cl_2, KCl | KCl | [H^+] = ? | Pt, xg$

$$pH = \frac{0,4554 - E}{0,0591} = \frac{0,4554 - 0,106}{0,0591} = 5,91$$

$$pH = -\lg[H^+] \text{ dan } \lg[H^+] = -5,91 = -6 + 0,09 = \lg 10^{-6} + \lg 1,23 = \lg 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ yoki}$$

$$[H^+] = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/l}$$

5. 0,5n va 0,05n kumush nitrat eritmalariga tushirilgan kumush plastinkalaridan tashkil topgan konsentratsion zanjirning 291 K da elektr yurituvchi kuchini hisoblang. 0,05n eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $99,5 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2, \text{ g-ekv}^{-1}$, 0,5n eritma uchun $77,5 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2 \text{ g-ekv}^{-1}$.

Yechish: Cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni hisoblanadi

$$I_{Ag^+} = 53,2 \quad I_{NO_3^-} = 62,6 \text{ (jadvaldan olinadi)}$$

$$\lambda_{\infty} = I_{Ag^+} + I_{NO_3^-} = 53,2 + 62,8 = 115,8 \text{ O.m}^{-1} \cdot \text{s.m}^2$$

Xar bir eritma uchun dissotsiatsiya darajasini hisoblanadi:

$$\alpha_{0,05} = \frac{\lambda_{\infty}}{\lambda_{\text{er}}} = \frac{99,5}{115,8} = 0,86 \quad \alpha_{0,05} = \frac{\lambda_{\infty}}{\lambda_{\text{er}}} = \frac{77,5}{115,8} = 0,67$$

Elementning elektr yurituvchi kuchi $E = 0,05771 \lg \frac{C_1}{C_2}$

$$C_{Ag^+} = C_{AgNO_3} \cdot \alpha$$

$$E = 0,05771 \lg \frac{0,5 \cdot 0,67}{0,05 \cdot 0,86} = 0,524 \text{ V}$$

6. Qarshiliklar ko'prigida 291 K da Veston elementiga to'g'ri keladigan masofa 70,2 sm. Kalomel va tekshiriluvchi eritmaga tushirilgan vodorod elektrodlardan tuzilgan galvanik element uchun 43,6sm. Eritma **pH** ini hisoblang.

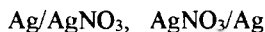
Yechish: $pH = \frac{E - 0,2483}{0,0577}$ formuladan foydalanamiz. Avval E hisoblanadi:

$$E = E_v \frac{43,6}{70,2} = 0,6324 \text{ V}$$

$$pH = \frac{0,6324 - 0,2483}{0,0577} = 6,66$$

7. $m_1=0,1$ va $m_2=4$ konsentratsiyali $AgNO_3$ eritmasiga Ag elektrodi tushirib konsentratsion galvanik element tuzilgan. 298 K da elementning EYUK ni aniqlang.

Yechish: Konsentratsion galvanik elementlar bir xil elektrolit moddaning turli konsentratsiyadagi eritmasiga tushirilgan bir xil metall (*modda*) elektroddan iborat bo'ladi. Bunda



a_1

a_2

EYUK diffuziyanish hisobiga hosil bo'ladi:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Bu yerda a_1 va a_2 lar quyidagicha aniqlanadi:

$$a_1 = \gamma_{\pm} \cdot m_1 = 0.734 \cdot 0.1 = 0.0734$$

$$a_2 = \gamma_{\pm} \cdot m_2 = 0.21 \cdot 4 = 0.84$$

298 K da elementning EYUK quyidagiga teng:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{8,31 \cdot 298}{1 \cdot 96490} \ln \frac{0,84}{0,0734} = 0,026 \ln 11,444 = 0,0634 \text{ V.}$$

8. 298 K da Cu^{2+} ($a = 0,005$) Cu elektrod potentsiali 0,2712 V ga teng. Mis elektrodning standart potentsiali ni aniqlang.

Yechish: (IX.I) tenglamaga muvofiq :

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = \pi^0 \frac{0.0591}{2} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Bu tenglamalarda $\ln$ dan $\lg$ ga o'tish va 298 K da

$$\frac{RT \cdot 2,303}{zF} = 0.0591 \text{ bo'lishi hisobga olinsa,}$$

$$\pi^0 = \pi - \frac{0.0591}{2} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.2712 - 0.0295 \ln 0.005 = 0.3098 \text{ V.}$$

9. 298 K da xlor elektrodning potentsialini aniqlang

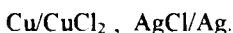
$\begin{aligned} HCl \\ m = 0.1 \\ \gamma_{\pm} = 0.796 \end{aligned}$	$\begin{aligned} Cl_2 \\ P = 2 \text{ atm} \end{aligned}$
--	---

$n_{Cl}^0 = 1.358$ Vga teng.

Yechish. (I.5) tenglamaga muvofiq gaz elektrodning potentsiali:

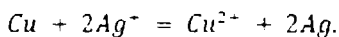
$$\begin{aligned} \pi^0 &= \pi - \frac{0.0591}{1} \lg \left(\frac{a_{Cl}}{P} \right) = \\ &= 1.358 - \frac{0.0591}{1} \left[\lg(0.1 \cdot 0.796) - \frac{1}{2} \lg 2 \right] = 1.440 \text{ V.} \end{aligned}$$

10. Quyidagi galvanik elementning elektrodlarida va galvanik elementda boradigan reaksiya tenglamalarini yozing:

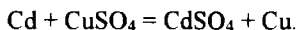


Yechish. Mis elektrod manfiy qutb bo'lganligidan unda oksidlanish reaksiyasi $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ kumush elektrod musbat qutb bo'lganligidan unda qaytarilish reaksiyasi $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$ boradi. Galvanik elementda quyidagi oksidlanish-

qaytarilish reaksiyasi boradi :



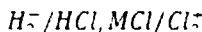
11. Quyidagi reaksiya boradigan galvanik element sxemasini tuzing:



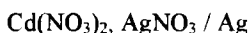
Yechish. Bu reaksiyada Cd oksidlanayapti: $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2\bar{e}$, mis esa qaytarilayapti: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$. Demak, kadmiy elektrod manfiy va mis elektrod musbat bo'ladi: $Cd/CdSO_4, CuSO_4/Cu$.

12. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ reaksiya borayotgan galvanik elementning sxemasini tuzing.

Yechish. Reaksiyada vodorod oksidlanayapti: $1/2 H_2 = H^+ + \bar{e}$ va xlor qaytarilayapti: $\frac{1}{2} Cl_2 + \bar{e} \rightarrow Cl^-$. Demak:



13. 298 K da quyidagi galvanik elementning EYuK ni aniqlang:



Cd

$$C_1 = 0,01 \frac{kmol}{m^3} \quad C_2 = 0,1 \frac{kmol}{m^3}.$$

Kumush va kadmiyning standart elektrod potentsiali mos ravishda:

$$\pi_{Ag}^0 = 0,799 V, \pi_{Cd}^0 = 0,402 V \text{ gateng.}$$

Yechish. Avvalo, konsentratsiyani termodinamik aktivlikka $a = \gamma \pm C^-$ o'tkazish kerak. Buning uchun $\gamma \pm$ ni aniqlash kerak.

$\gamma \pm$ o'z navbatida ion kuchiga bog'liq. Debay-Xyukkel tenglamasiga muvofiq:

$$\lg \gamma \pm = -A\sqrt{I}.$$

Suvli eritmalar uchun $A = 0,508$ ga teng.

Ma'lum ion kuchiga ega eritmada turli valentli ionlar uchun $\gamma \pm$ ning qiymati ma'lumotnomalarda berilgan.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$$I_{Cd, AgNO_3} = \frac{0,01 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2}{2} = 0,03 = 3 \cdot 10^{-2}.$$

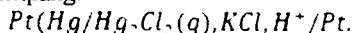
Ion kuchining bu qiymatida ikki valentli ion uchun $\gamma_{\pm} = 0,053$.

$$I_{Cd, NO_2/2} = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{0.1 \cdot 1^2 + 0.1 \cdot 1^2}{2} = 0.1.$$

Ion kuchining bu qiymatida ikki valentli ion uchun $\gamma_{\pm} = 0,78$.

$$E = \pi_{Ag} - \pi_{Cl} = \left(\pi_{Ag}^0 + \frac{0.059}{1} \lg a_{Ag} \right) - \left(\pi_{Cl}^0 + \frac{0.0591}{2} \lg a_{Cd} \right) = \\ = (0.799 + 0.0591 \cdot \lg 0.78 \cdot 0.1) - \left(0.402 + \frac{0.0591}{2} \lg 0.053 \cdot 0.01 \right) = \\ = 1.192 \text{ V}$$

14. Eritma pH ni aniqlang



Bu elementning 298 K da EYUK $E = 0,156$ ga teng. Kalomel elektrodning potentsiali $\pi_k = 0,3369 \text{ V}$, xingidron elektrodning standart potentsiali $\pi_{XG}^0 = 0,6994 \text{ V}$ ga teng.

Yechish. Xidon $C_6H_4O_2$ va gidroxidon $C_6H_4(OH)_2$ ning ekvimolekular birlasmasi C_6H_4O , $C_6H_4(OH)_2$ ga xingidron deyiladi. XG ning to'yingan eritmasiga (muvojudda kam miqdorda eriydi) betaraf metall (*Pt*) tushirilganda hosil bo'ladigan qotilmaga XG elektrod deyiladi. XG elektrodning potentsiali faqat birgina vodorod ion konsentratsiyasiga bog'liq:

$$\pi_{XG} = \pi_{XG}^0 + \frac{RT \cdot 2.3}{F} \lg a_{H^+} = \pi_{XG}^0 + 0.0591 \cdot \lg a_{H^+}.$$

Bunday bog'lanish eritmalarning vodorod ion konsentratsiyasini XG elektrod potentsiali orqali aniqlashga imkon beradi. Buning uchun kalomel elektrod va XG elektroddan (XG — eritmasida bo'adi) tashkil topgan galvanik element tuziladi. Bunday galvanik element EYUK:

$$E = \pi_{XG} - \pi_k = \pi_{XG}^0 + 0.0591 \cdot \lg a_{H^+} - \pi_k,$$

bunda:

$$pH = \frac{\pi_{XG} - \pi_k - R}{0.059} = \frac{0.6994 - 0.3369 - 0.156}{0.0591} = 3.602$$

15. Eritmada mis ionining termodinamik aktivligi $a_{Cu^{2+}}$ ni aniqlang. Galvanik elementda

Cu	$Cu^{2+},$ $a = x$	$Cu^{2+},$ $a = 1$	Cu
----	-----------------------	-----------------------	----

298 K da EYUK $E = 0,8885 \text{ V}$ ga teng.

Yechish. Birorta ma'lum bir ionning termodinamik aktivligi yoki aktivlik koeffitsiyentini aniqlash uchun shu eritma va kalomel yoki potentsiali ma'lum bo'lgan boshqa bir elektroddan iborat galvanik element tuziladi va bu elementning EYuK ini o'lchash orqali a yoki $\gamma_{\pm}$ aniqlanadi:

$$E = \pi_{\pm} - \pi_{\pm} = E_c + \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}} = \frac{0.0591}{z} \lg \frac{1}{\gamma_{\pm}} = -\frac{0.0591}{z} \lg \gamma_{\pm}.$$

Tuzilgan galvanik element konsentratsion element bo'lganligi uchun :

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{2E}{0.0591} = -\frac{2 \cdot 0.8885}{0.0591} = -30.07$$

va

$$a_{Cd^{2+}} = \gamma = 10^{-31}.$$

16. 298 K haroratda $ZnSO_4 + Cd \rightleftharpoons CdSO_4 + Zn$ reaksiyaning muvozanat konstanta (K)sini aniqlang.

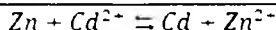
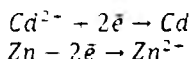
Yechish. (I.14) tenglamaga muvofiq:

$$\lg K = -\frac{zE_c}{0.0591} = \frac{z(\pi_{\pm}^c - \pi_{\pm}^c)}{0.0591}.$$

Ma'lumotnomalardan rux va kadmiyning standart potentsiallari olinadi :

$$\pi_{Zn}^c = -0.762 \text{ V}; \quad \pi_{Cd}^c = -0.402 \text{ V}; \quad E^c = \pi_{Cd}^c - \pi_{Zn}^c$$

Standart potentsiallarga ko'ra, reaksiya kadmiyning qaytarilish yo'nalishida boradi. Reaksiyada quyidagicha oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi boradi :



Demak,

$$K = \frac{a_{Zn}^{2+}}{a_{Cd}^{2+}}.$$

K ni elektrokimyoviy usul bilan aniqlash uchun yuqoridagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi boradigan galvanik elementni tuzish kerak:



Demak,

$$\lg K = \frac{-0.402 - (-0.762)}{0.0591} = 12.182, \quad K = 1.46 \cdot 10^{12}$$

17. Kumush xlorid AgCl ning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlang.

γ_{Cl^-} — ionning termodinamik aktivlik koeffitsiyenti ma'lumotnomadan olingan: $\gamma_{Cl^-} =$

$$0,077, \pi_{Ag}^{\circ} = 0,799.$$

Yechish . AgCl ning eruvchanlik ko'paytmasi:

$$L_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

a_{Cl^-} | ma'lum, faqat a_{Ag^+} ni aniqlash kerak. Buning uchun kumush elektrodni potentsiali ma'lum bo'lgan elektrod (odatda, bu xil elektrod sifatida kalomel elektrod olinadi) bilan birlashtirib galvanik element tuziladi, bu elementning EYuK ini (E) o'lchash kerak:

Ag	AgCl, KCl, Hg ₂ Cl ₂	Hg
a_1	0.1n	

n Elementning EYuKi $E = 0,052$,

$$E = \pi_K - \pi_{Ag} \text{ va Ag elektrod potentsiali } \pi_{Ag}:$$

$$\pi_{Ag} = \pi_K - E = 0.3369 - 0.0525 = 0.2844 \text{ V.}$$

(I.1) tenglamaga muvofiq :

$$\pi_{Ag} = \pi_{Ag}^{\circ} + 0.0591 \lg a_{Ag^+}$$

Bundan :

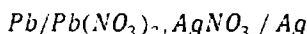
$$\lg a_{Ag^+} = \frac{\pi_{Ag} - \pi_{Ag}^{\circ}}{0.0591} = \frac{0.2844 - 0.799}{0.0591} = -8.708, a_{Ag^+} = 1.96 \cdot 10^{-9}$$

0.1 n KCl eritmasida :

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} \cdot C = 0.77 \cdot 0.1 = 0.077,$$

$$L_{AgCl} = 1.96 \cdot 10^{-9} \cdot 0.077 = 1.51 \cdot 10^{-10}.$$

18. Quyidagi



$$a = 1 \quad a = 1$$

galvanik elementning EYuKini, boradigan reaksiya muvozanat konstantasini va izobarik potensial o'zgarishi ni aniqlang. Kerakli qiymatlarni ma'lumotnomalardan oling

Yechish . (I.7) tenglama orqali E va E_0 aniqlanadi. So'ngra (I.14) tenglamaga ko'ra K va $\Delta G = -RT \ln K$ tenglama yordamida ΔG aniqlanadi.

$E_0 = \pi_{Aq}^0 - \pi_{Pb}^0$ elektrodning standart potentsiallari ma'lumotnomalardan olinadi:

$$\pi_{Aq}^0 = 0.799 \text{ V}; \pi_{Pb}^0 = 0.126 \text{ V}$$

Demak,

$$E_0 = \pi_{Aq}^0 - \pi_{Pb}^0 = 0.799 - 0.126 = 0.925 \text{ V}.$$

E ni aniqlash :

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_{Ag^+}}{a_{Fe^{2+}}} = 0.925 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{1} = 0.925 \text{ V}.$$

Demak, $E = E_0 = 0.925$.

(I.14) tenglama bilan K aniqlanadi:

$$\lg K = \frac{E_0 \cdot z}{2.303 \cdot 0.0591} = \frac{1.850}{0.1182} = 13.6$$

$$K = 3.95 \cdot 10^{13}$$

va

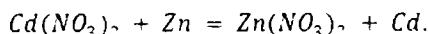
$$\Delta G = -2.303RT \lg K = -2.3 \cdot 8.31 \cdot 10^3 \cdot 298 \cdot 13.6 = -1.78 \cdot 10^7$$

yoki

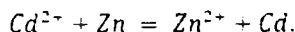
$$\Delta G = -zFE = 2 \cdot 9.5 \cdot 10^4 \cdot 0.925 =$$

$$= -1.78 \cdot 10^7 \text{ J/mol} = 24.4 \text{ kkal/mol}.$$

19. Galvanik elementda quyidagi reaksiya boradi:



Ion reaksiyasi:



Ma'lumotnomalarda ionlar uchun keltirilgan termodinamik kattaliklarning standart qiymatlaridan foydalanib reaksiyaning muvozanat konstantasini aniqlang.

Yechish. Muvozanat konstantasini aniqlashda

$\Delta G^0 = -2.3RT \lg K$ dan foydalaniladi. Bunda:

$$\lg K = -\frac{\Delta G^0}{2.3RT}$$

tengligidan $\Delta G^0 = \Delta G_{Zn^{2+}}^0 - \Delta G_{Cd^{2+}}^0$. Ma'lumotnomadan Zn^{2+} - Cd^{2+} ionlarining standart izobarik potentsiallarini topamiz :

$$\Delta G_{Zn^{2+}}^0 = -147.30 \text{ kJ/mol}$$

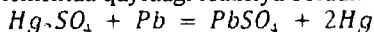
$$\Delta G_{Cd^{2+}}^{\circ} = -77.794 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = -14.30 - (-77.794) = -69.504 \text{ kJ/mol}$$

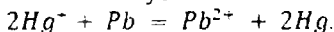
$$\lg K = -\frac{\Delta G^{\circ}}{2.3RT} = \frac{69.504}{2.3 \cdot 8.314 \cdot 298} = 12.17;$$

$$K = 1.47 \cdot 10^{12}$$

20. Galvanik elementda quyidagi reaksiya boradi:



yoki



298 K da entropiyaning o'zgarishi EYuKning harorat bilan o'zgarish

koeffitsiyenti $\left(\frac{dE}{dT}\right)$, reaksiyaning standart issiqlik effekti ΔH° va EYuK ni aniqlang.

Kerakli ma'lumotlarni ma'lumotnomalardan oling.

Yechish. (I.9 - I.14) tenglamalardan foydalangan holda ma'lumotnomalardan reaksiyada ishtirok etgan moddalar uchun entropiyaning mutlaq qiymati ΔS° va hosil bo'lgan issiqlik effekti ΔH_{298}° olinadi.

Modda	Hg	PbSO ₄	Hg ₂ SO ₄	Pb
ΔS_{298}° , J/mol · grad	76,1	148,67	-100,83	64,85
ΔH_{298}° kJ/mol	0	-918,1	-742,0	0

Entropiya o'zgarishi:

$$\Delta S^{\circ} = (2S_{\text{Hg}}^{\circ} + S_{\text{PbSO}_4}^{\circ}) - (S_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}^{\circ} + S_{\text{Pb}}^{\circ}) =$$

$$= (79.1 + 148.62) - (-100.83 + 68.25) = 35.19 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}.$$

EYuK harorat koeffitsiyenti $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$.

(I.10) tenglamaga ko'ra:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \frac{\Delta S}{zF} = \frac{35.19}{2 \cdot 96486} = 1.8510^{-4} \frac{\text{volt}}{\text{grad}}$$

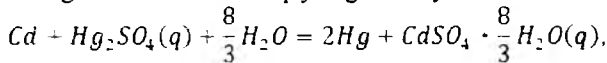
Elementdagi kimyoviy reaksiya issiqlik effekti:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{298\text{PbSO}_4}^{\circ} - \Delta H_{298\text{Hg}_2\text{SO}_4}^{\circ} = -918.1 - \\ &- (0 - 742.0) = -176.11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 176 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

(I.11) tenglamadan EYuK aniqlanadi:

$$E = -\frac{\Delta H^0}{zF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right) = \frac{-176.1 \cdot 10^3}{2 \cdot 96487} + 298 \cdot 1.85 \cdot 10^{-2} = 0.9686 \text{ V}$$

21. Veston galvanik elementida quyidagi reaksiya boradi :



uning EYuK harorat bilan quyidagicha o'zgaradi:

$$E = 1.018 - 0.041 \cdot 10^{-3}(t - 20) - 9.5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 10^{-9} - 20)^3$$

298 K da ΔC_p ni aniqlang.

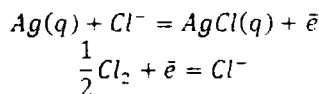
Yechish. (I.12) tenglamaga muvofiq: $\Delta C_p = zFT \left(\frac{d^2 E}{dT^2} \right)$.

Demak, $E = f(t)$ tenglamani ikki marta differensiallash kerak:

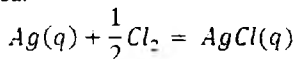
$$\left(\frac{d^2 E}{dT^2} \right) = -16 \cdot 10^{-7} \frac{\text{volt}}{\text{grad}} \quad \text{va (I.12) tenglamaga muvofiq:}$$

$$\Delta C_p = zFT \left(\frac{d^2 E}{dT^2} \right) = -2 \cdot 96478 \cdot 298 \cdot 16 \cdot 10^{-7} = 92,1 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}.$$

22. Ag AgCl(q), HCl₁ * nH₂O Cl₂ (Pt) galvanik elementda quyidagi reaksiya boradi:



Agar bu reaksiyalar jamlansa:



kumush va xlordan AgCl kristali hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effektini hisoblang:

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_p = 0.000477 \frac{\text{volt}}{\text{grad}}; E = 1.132 \text{ V}$$

Yechish. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$. Shunga ko'ra, (I.7)

tenglamadan ΔG va (I.10) tenglama bilan ΔS aniqlanadi.

$$\Delta G = -zFE = -1 \cdot 23062 \cdot 1.132 = -26106 \text{ kal.}$$

$$\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT} \right) = 1 \cdot 23062 \cdot 0.000477 = 11.0 \text{ kal/grad}$$

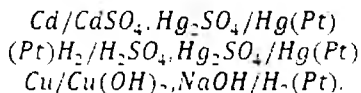
$$T\Delta S = 298 \cdot 11.0 = 3280 \text{ kal.}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -26106 + 3280 = -22826 \text{ kal.}$$

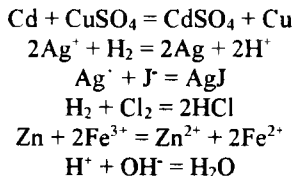
MUSTAQIL RAVISHDA YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Kadmiy ionlarining konsentratsiyasi $0,005\text{g-ion/l}$ bo'lgan eritmaga tushirilgan kadmiy elektrodining 298 K dagi potensialini hisoblang.
2. Kumush ionlarining konsentratsiyasi $0,03\text{g-ion/l}$ bo'lgan eritmaga tushirilgan kumush elektrodining 291 K dagi qiymatini hisoblang.
3. Xingidron elektrodi tushirilgan 1 n eritmani 100 marta suyultirilsa, uning potentsiali qanchaga o'zgaradi?
4. Galvanik element o'zining 1 M li eritmalariga tushirilgan magniy va temir (II) plastinkalaridan tuzilgan. Elementning 25°C dagi elektr yurituvchi kuchini hisoblang. Element ishlaganda qaysi metall sarf bo'ladi? Reaksiyalarni ion ko'rinishida yozing.
5. Galvanik element vodorod ionlari nomalum bo'lgan eritmaga tushirilgan vodorod elektrodi va to'yingan KCl eritmali kalomel elektrodlaridan tuzilgan. Kompensatsion usulda Veston elementiga to'g'ri kelgan masofa 291 K da 50sm , tekshiriluvchi elementga to'g'ri keladigan masofa 25sm ekanligi topildi. pH va vodorod ionlari konsentratsiyasi hisoblansin.
6. 150 ml da $0,16\text{g}$ magniy sulfat saqlagan eritmaga tushirilgan magniy elektrodining 25°C dagi potensialini hisoblang. Dissotsiatsiya darajasi 65% .
7. Vodorod elektrodining potentsiali $-0,145\text{ V}$. Eritma pH va vodorod ionlari konsentratsiyasini hisoblang.
8. Xingidron elektrodini potentsiali $0,4\text{ V}$ ga teng bo'lganda, eritmani pH ini toping.
9. 298 K da $0,1\text{ n}$ AgNO_3 va $0,01\text{ n}$ AgNO_3 dan iborat zanjimining EYuK topilsin. Shu haroratda $0,1\text{ n}$ AgNO_3 eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $10,99\text{ Om}^{\cdot}\text{l m}^2/\text{kg-ekv}$, $0,01\text{ n}$ AgNO_3 eritmasiniki esa $12,53\text{ Om}^{\cdot}\text{l m}^2/\text{kg-ekv}$ ga teng. Diffuzion potentsial hisobga olinmasin.
10. 298 K Daniel - Yakobi elementining $E=1,09337\text{ V}$ va $dE/dT=0,000429\text{ V}$ ekanligi topildi. Reaksiyaning issiqlik effekti hisoblansin. Masalalarni yechish uchun kerakli ma'lumotlarni ilova (ma'lumotnoma)dan oling.

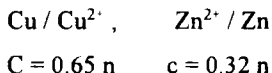
11. Quyidagi galvanik elementlarning manfiy va musbat qutblarida va umuman, elementda boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.



12. Quyidagi reaksiyalar boradigan elektrodlar va galvanik elementlarning sxemalarini yozing.

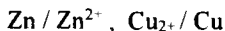


13. Quyidagi elementning



EYuKini aniqlang. Tuzlarning normal eritmalarini dissotsilanish koeffitsiyenti $a = 0,23$ ga teng.

14. Quyidagi elementning

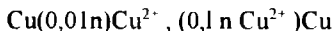


18°C dagi EYuK $E = 1,098 \text{ V}$. Rux ionining konsentratsiyasi 0,4 g ga, misniki 1 litrda 2 g ionga teng bo'lganida EYuK qanchaga teng bo'ladi?

15. $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ chegarasida potensial $\pi = +0,344 \text{ V}$. Bu chegarada potensial nolga teng bo'lishi uchun mis ioni konsentratsiyasini qanchaga kamaytirish kerak?

16. $\text{Zn}(0,01 \text{ n}) / \text{Zn}^{2+}$, 1 n $\text{KClHg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}(\text{Pt})$ galvanik elementning 25° C dagi EYuK $i E = 1,0996$. Ruxning normal potensialini aniqlang. Kalomel elektrodning potentsiali nolga teng deb qabul qilinsin.

17. Quyidagi konsentratsion galvanik elementning



EYuKini aniqlang.

18. 25°C da quyidagi elektrodning $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ ($a = 0,005$) potentsiali $\pi = 0,2712$

V Bu elektrodning standart potentsiali π^0 ni aniqlang.

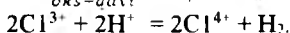
19. Quyidagi elementning



lYuKini aniqlang. $\pi_{oks-qavt}^0 = 0.056$. Kalomel elektrod potentsiali nolga teng deb qabul qilinsin.

20. 90% Cl^{4+} Pt, KCl, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg(Pt)}$ 1% Cl^{3+} Galvanik elementning EYuK i E = 1,464 V. Quyidagi reaksiyaning muvozanat konstantasini aniqlang.

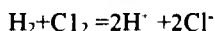
$$\pi_{oks-qavt}^0 = 1,567 \text{ V.}$$



21. $\text{Cl}^{2-} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ reaksiyaning muvozanat konstantasini aniqlang.

$$\pi_{oks-qavt}^0 = +0.153, \pi_{zn}^0 = -0.763 \text{ V}$$

22. Xlor elektrodning standart potentsialidan foydalanib,



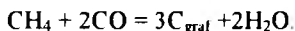
reaksiyaning muvozanat konstantasini aniqlang.

23. 25°da $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ chegarasida elektrod potentsial

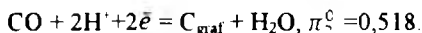
$$\pi_{zn} = -0.758 \text{ V}, \text{Cd}^{2+} / \text{Cd} \text{ chegarasida esa } \pi_{cd} = -0.395 \text{ V}$$

$\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$ reaksiyaning muvozanat konstantasini (K) aniqlang. 2

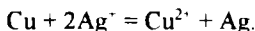
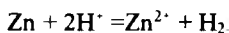
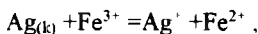
24. Quyidagi reaksiyaning muvozanat konstantasini aniqlang.



25°C da :

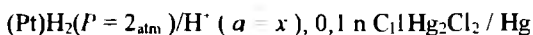


25. Quyidagi reaksiyalarning muvozanat konstantalarini aniqlang.



Elektrodlarning standart potentsialini ilova (ma'lumotnoma)dan oling.

26. Quyidagi galvanik elementning



EYuK i 25°C da $E = 0,5 \text{ V}$ ga teng. pH ini aniqlang, $\pi_K^{\circ} = 0,3369 \text{ V}$.

27. Quyidagi galvanik elementning

$\text{Pt} / \text{H}^+ (\text{pH} = 6), \text{xingidron}, 0,1 \text{ n KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

25°C da EYuKini aniqlang. Xingidron elektrodining standart potentsiali

$$\pi_{\text{XG}}^{\circ} = -0.6994 \text{ V}$$

28. Quyidagi galvanik elementning EYuKini aniqlang:

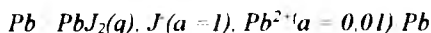
$(\text{Pt})\text{H}_2 (\text{p} - 1\text{Mm})/\text{H}^+ \{a = 0,1\}, \text{H}^+ (\text{pH} = 2) * \text{G}/\text{Pt}$.

Standart xingidron elektrod potentsiali $\pi_{\text{XG}}^{\circ} = 0,6994 \text{ V}$.

29. Kumush elektrod Ag^+/Ag va xlor-kumush elektrod $\text{Cl}^- / \text{AgCl}$, Ag larning standart elektrod potentsialidan foydalanib, 25°C da AgCl ning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlang.

30. Elektrodلarning normal elektrod potentsialidan foydalanib, 298 K da kumush galoidلarning eruvchanliklari nisbatini $L_{\text{AgCl}}, L_{\text{AgBr}}, L_{\text{AgI}}$ aniqlang.

31. 25°C da quyidagi galvanik elementning



EYuK i $E = 0,1728 \text{ V}$ ga teng. PbJ_2 ning eruvchanligini aniqlang.

$\text{Cd}/\text{CdJ}_2, \text{AgJ}(q) / \text{Ag}$ galvanik elementning EYuK 25°C da $E = 0,2860 \text{ V}$ ga teng.

Eritmadagi CdJ_2 ning termodinamik aktivligini aniqlang.

KO'P VARIANTLI MASALALAR

m_1 va m_2 mol/1000g konsentratsiyali B elektrolit eritmasiga A metaldan yasalgan elektrod tushirib konsentratsion galvanik element tuzilgan. 298 K da elementning EYuK ni aniqlang. Termodinamik aktivlik koeffitsiyentining qiymati ma'lumotno-madan olinsin yoki suyultirilgan eritmalar uchun ion qoidasidan foydalanib topilsin.

Намуна рақами	Moddalar		m_1	m_2
	A	B		
1	Cu	CuCl ₂	1	2
2	Cu	CuCl ₂	0,2	0,05
3	Cu	CuCl ₂	2	0,006
4	Cu	CuCl ₂	0,02	0,6
5	Cu	CuSO ₄	0,1	0,5
6	Cu	CuSO ₄	0,01	1
7	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,2	0,61
8	Cd	Cd(NO ₃) ₂	2	0,7
9	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,05	6
10	Cd	Cd(NO ₃) ₂	1	7
11	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,2	8
12	Cd	Cd(NO ₃) ₂	7	8
13	Cd	CdSO ₄	0,05	2
14	Cd	CdSO ₄	1	0,2
15	Cd	CdSO ₄	0,5	1
16	Cd	CdSO ₄	3	4
17	Cd	CdSO ₄	0,02	0,05
18	Cd	CdSO ₄	0,1	3
19	Zn	ZnSO ₄	1	7
20	Zn	ZnSO ₄	0,2	8
21	Zn	ZnSO ₄	7	8
22	Zn	ZnSO ₄	0,05	2
23	Zn	ZnSO ₄	1	0,2
24	Zn	ZnSO ₄	0,5	1
25	Cd	CdJ ₂	3	4
26	Cd	CdJ ₂	0,02	0,05

**ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR TERMODINAMIKASIGA
DOIR FIZIK-KIMYOVIY KATTALIKLAR MA'LUMOTNOMASI**

1-jadval

№ t.b.	Elektrodlar	Reaksiyalar	ϕ^0, V
Kationga nisbatan qaytar ishlovchi elektrodlar			
1.	Li ⁺ , Li	Li ⁺ + e → Li	-3,045
2.	K ⁺ , K	K ⁺ + e → K	-2,925
3.	Rb ⁺ , Rb	Rb ⁺ + e → Rb	-2,925
4.	Cs ⁺ , Cs	Cs ⁺ + e → Cs	-2,923
5.	Ra ²⁺ , Ra	Ra ²⁺ + 2e → Ra	-2,916
6.	Ca ²⁺ , Ca	Ca ²⁺ + 2e → Ca	-2,866
7.	Na ⁺ , Na	Na ⁺ + e → Na	-2,714
8.	Mg ²⁺ , Mg	Mg ²⁺ + 2e → Mg	-2,363
9.	H ⁺ , H	H ⁺ + e → H	-2,106
10.	Th ⁴⁺ , Th	Th ⁴⁺ + 4e → Th	-1,899
11.	Be ²⁺ , Be	Be ²⁺ + 2e → Be	-1,847
12.	U ³⁺ , U	U ³⁺ + 3e → U	-1,789
13.	Al ³⁺ , Al	Al ³⁺ + 3e → Al	-1,662
14.	Mn ²⁺ , Mn	Mn ²⁺ + 2e → Mn	-1,180
15.	Cr ²⁺ , Cr	Cr ²⁺ + 2e → Cr	-0,913
16.	Zn ²⁺ , Zn	Zn ²⁺ + 2e → Zn	-0,763
17.	Cr ³⁺ , Cr	Cr ³⁺ + 3e → Cr	-0,744
18.	Fe ²⁺ , Fe	Fe ²⁺ + 2e → Fe	-0,440
19.	Cd ²⁺ , Cd	Cd ²⁺ + 2e → Cd	-0,403
20.	In ³⁺ , In	In ³⁺ + 3e → In	-0,343
21.	Tl ⁺ , Tl	Tl ⁺ + e → Tl	-0,336
22.	Co ²⁺ , Co	Co ²⁺ + 2e → Co	-0,277
23.	Ni ²⁺ , Ni	Ni ²⁺ + 2e → Ni	-0,250
24.	Sn ²⁺ , Sn	Sn ²⁺ + 2e → Sn	-0,136
25.	Pb ²⁺ , Pb	Pb ²⁺ + 2e → Pb	-0,126
26.	Fe ³⁺ , Fe	Fe ³⁺ + 3e → Fe	-0,036
27.	H ⁺ , H ₂	H ⁺ + e → ½ H ₂	0,000
28.	Cu ²⁺ , Cu	Cu ²⁺ + 2e → Cu	+0,337
29.	Cu ⁺ , Cu	Cu ⁺ + e → Cu	+0,521
30.	Hg ₂ ²⁺ , Hg	½ Hg ₂ ²⁺ + e → Hg	+0,798*
31.	Ag ⁺ , Ag	Ag ⁺ + e → Ag	+0,799
32.	Hg ₂ ²⁺ , Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e → Hg	+0,854
33.	Au ³⁺ , Au	Au ³⁺ + 3e → Au	+1,498
34.	Pu ³⁺ , Pu	Pu ³⁺ + 3e → Pu	+2,03

Anionga nisbatan qaytar ishlovchi elektrodlar

15	Se, Se ²⁻	Se + 2e → Se ²⁻	-0,92
16	S, S ²⁻	S + 2e → S ²⁻	-0,447
17	O ₂ , OH ⁻	½ O ₂ + H ₂ O + 2e → 2OH ⁻	+0,401
18	J ₂ (qat.), J ⁻	½ J ₂ + e → J ⁻	+0,536
19	Br ₂ (s), Br ⁻	½ Br ₂ + e → Br ⁻	+1,065
40	Cl ₂ (g), Cl ⁻	½ Cl ₂ + e → Cl ⁻	+1,360
41	F ₂ (g), F ⁻	½ F ₂ + e → F ⁻	+2,87

Ikkinchi tur elektrodlar

42	Ca, Ca(OH) ₂ , OH ⁻	Ca(OH) ₂ + 2e → Ca + 2OH ⁻	-3,02
43	Mg, Mg(OH) ₂ , OH ⁻	Mg(OH) ₂ + 2e → Mg + 2OH ⁻	-2,69
44	U, UO ₂ , OH ⁻	UO ₂ + 2H ₂ O + 4e → U + 4OH ⁻	-2,39
45	Al, Al(OH) ₃ , OH ⁻	Al(OH) ₃ + 3e → Al + 3OH ⁻	-2,30
46	Mn, Mn(OH) ₂ , OH ⁻	Mn(OH) ₂ + 2e → Mn + 2OH ⁻	-1,55
47	Zn, Zn(OH) ₂ , OH ⁻	Zn(OH) ₂ + 2e → Zn + 2OH ⁻	-1,245
48	Fe, Fe(OH) ₂ , OH ⁻	Fe(OH) ₂ + 2e → Fe + 2OH ⁻	-0,877
49	Si, SiO ₂ , H ⁺	SiO ₂ + 4H ⁺ + 4e → Si + 2H ₂ O	-0,857
50	Cd, Cd(OH) ₂ , OH ⁻	Cd(OH) ₂ + 2e → Cd + 2OH ⁻	-0,809
51	Tl, TlJ, J ⁻	TlJ + e → Tl + J ⁻	-0,753
52	Ni, Ni(OH) ₂ , OH ⁻	Ni(OH) ₂ + 2e → Ni + 2OH ⁻	-0,72
53	Ag, Ag ₂ S(α), S ²⁻	Ag ₂ S(α) + 2e → 2Ag + S ²⁻	-0,66
54	Pb, PbO, OH ⁻	PbO + H ₂ O + 2e → Pb + 2OH ⁻	-0,578
55	Tl, TlCl, Cl ⁻	TlCl + e → Tl + Cl ⁻	-0,557
56	Bi, Bi ₂ O ₃ , OH ⁻	Bi ₂ O ₃ + 3H ₂ O + 3e → 2Bi + 6OH ⁻	-0,46
57	Pb, PbJ ₂ , J ⁻	PbJ ₂ + 2e → Pb + 2J ⁻	-0,365
58	Pb, PbSO ₄ , SO ₄ ²⁻	PbSO ₄ + 2e → Pb + SO ₄ ²⁻	-0,356
59	Pb, PbBr ₂ , Br ⁻	PbBr ₂ + 2e → Pb + 2Br ⁻	-0,284
60	Pb, PbCl ₂ , Cl ⁻	PbCl ₂ + 2e → Pb + 2Cl ⁻	-0,268
61	Cu, CuJ, J ⁻	CuJ + e → Cu + J ⁻	-0,185
62	Ag, AgJ, J ⁻	AgJ + e → Ag + J ⁻	-0,152
63	Ge, GeO ₂ , H ⁺	GeO ₂ + 4H ⁺ + 4e → Ge + 2H ₂ O	-0,15
64	Hg, Hg ₂ J ₂ , J ⁻	½ Hg ₂ J ₂ + e → Hg + J ⁻	-0,040
65	Ag, AgCN, CN ⁻	AgCN + e → Ag + CN ⁻	-0,017
66	Ag, AgBr, Br ⁻	AgBr + e → Ag + Br ⁻	+0,071
67	Hg, HgO, OH ⁻	HgO + H ₂ O + 2e → Hg + 2OH ⁻	+0,098
68	Cu, CuCl, Cl ⁻	CuCl + e → Cu + Cl ⁻	+0,137
69	Hg, Hg ₂ Br ₂ , Br ⁻	½ Hg ₂ Br ₂ + e → Hg + Br ⁻	+0,140
70	Sb, Sb ₂ O ₃ , H ⁺	Sb ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e → 2Sb + 3H ₂ O	+0,152
71	Ag, AgCl, Cl ⁻	AgCl + e → Ag + Cl ⁻	+0,222
72	Hg, Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	½ Hg ₂ Cl ₂ + e → Hg + Cl ⁻	+0,268
73	Ag, AgJO ₃ , JO ₃ ⁻	AgJO ₃ + e → Ag + JO ₃ ⁻	+0,354
74	Bi, Bi ₂ O ₃ , H ⁺	Bi ₂ O ₃ + 6H ⁺ + 6e → 2Bi + 3H ₂ O	+0,371

75.	Ag, Ag ₂ CrO ₄ , CrO ₄ ²⁻	Ag ₂ CrO ₄ + 2e → 2Hg + CrO ₄ ²⁻	+0,464
76.	Hg, Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	Hg ₂ SO ₄ + 2e → 2Hg + SO ₄ ²⁻	+0,615
77.	Ag, Ag ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	Ag ₂ SO ₄ + 2e → 2Hg + SO ₄ ²⁻	+0,654
Oksidlanish-qaytarilish elektrodarlari			
78.	H ₂ , OH ⁻ (Pt)	2H ₂ O + 2e → H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
79.	U ⁴⁺ , U ³⁺ (Pt)	U ⁴⁺ + e → U ³⁺	-0,607
80.	Cr ³⁺ , Cr ²⁺ (Pt)	Cr ³⁺ + e → Cr ²⁺	-0,408
81.	H ⁺ , H ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₃ (Pt)	H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ + 2e → H ₃ PO ₃ + H ₂ O	-0,276
82.	V ³⁺ , V ²⁺ (Pt)	V ³⁺ + e → V ²⁺	-0,255
83.	H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₆ ²⁻ (Pt)	2SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e → S ₂ O ₆ ²⁻ + 2H ₂ O	-0,22
84.	H ⁺ , HCOOH, CO ₂ (Pt)	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e → HCOOH	-0,199
85.	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , OH ⁻ (Pt)	NO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e → NO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	+0,01
86.	UO ₂ ²⁺ , UO ₂ ⁺ (Pt)	UO ₂ ²⁺ + e → UO ₂ ⁺	+0,05
87.	H ⁺ , HCOOH, HCOH (Pt)	HCOOH + 2H ⁺ + 2e → HCOH + H ₂ O	+0,056
88.	Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ (Pt)	Sn ⁴⁺ + 2e → Sn ²⁺	+0,15
89.	Cu ²⁺ , Cu ⁺ (Pt)	Cu ²⁺ + e → Cu ⁺	+0,153
90.	ClO ₃ ⁻ , ClO ₂ ⁻ , OH ⁻ (Pt)	ClO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e → ClO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	+0,33
91.	H ⁺ , UO ₂ ²⁺ , U ⁴⁺ (Pt)	UO ₂ ²⁺ + 4H ⁺ + 2e → U ⁴⁺ + 2H ₂ O	+0,33
92.	Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (Pt)	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e → Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0,36
93.	J ₃ ⁻ , J ⁻ (Pt)	J ₃ ⁻ + 2e → 3J ⁻	+0,536
94.	H ⁺ , H ₃ AsO ₄ , HAsO ₂ (Pt)	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e → HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0,560
95.	H ⁺ , UO ₂ ⁺ , U ⁴⁺ (Pt)	UO ₂ ⁺ + 4H ⁺ + e → U ⁴⁺ + 2H ₂ O	+0,62
96.	ClO ₂ ⁻ , ClO ⁻ , OH ⁻ (Pt)	ClO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e → ClO ⁻ + 2OH ⁻	+0,66
97.	PtCl ₆ ²⁻ , PtCl ₄ ²⁻ , Cl ⁻ (Pt)	PtCl ₆ ²⁻ + 2e → PtCl ₄ ²⁻ + 2Cl ⁻	+0,68
98.	H ⁺ , H ₂ O ₂ , O ₂ (Pt)	O ₂ + 2H ⁺ + 2e → H ₂ O ₂	+0,682
99.	H ⁺ , C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₄ (OH) ₂ (Pt)	C ₆ H ₄ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → C ₆ H ₄ (OH) ₂	+0,699
100.	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (Pt)	Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	+0,771
101.	ClO ⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻ (Pt)	ClO ⁻ + H ₂ O + 2e → Cl ⁻ + 2OH ⁻	+0,89
102.	H ⁺ , NO ₃ ⁻ , HNO ₂ (Pt)	NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e → HNO ₂ + H ₂ O	+0,94
103.	H ⁺ , NO ₃ ⁻ , HNO ₂ (Pt)	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 4e → NO + 2H ₂ O	+0,96
104.	Pu ⁴⁺ , Pu ³⁺ (Pt)	Pu ⁴⁺ + e → Pu ³⁺	+0,97
105.	H ⁺ , HNO ₂ , NO (Pt)	HNO ₂ + H ⁺ + e → NO + H ₂ O	+1,00
106.	H ⁺ , N ₂ O ₄ , HNO ₂ (Pt)	N ₂ O ₄ + 2H ⁺ + 2e → 2HNO ₂	+1,07
107.	ClO ₂ , ClO ₂ ⁻ (Pt)	ClO ₂ + e → ClO ₂ ⁻	+1,16
108.	H ⁺ , ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ (Pt)	ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e → ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	+1,19
109.	H ⁺ , JO ₃ ⁻ , J ₂ (Pt)	JO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e → ½ J ₂ + 3H ₂ O	+1,195
110.	H ⁺ , O ₂ (Pt)	O ₂ + 4H ⁺ + 4e → 2H ₂ O	+1,229
111.	O ₃ , O ₂ , OH ⁻ (Pt)	O ₃ + H ₂ O + 2e → O ₂ + 2OH ⁻	+1,24

112	$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ (\text{Pt})$	$\text{Ti}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Ti}^+$	+1,25
113	$\text{H}^+, \text{ClO}_2, \text{HClO}_2 (\text{Pt})$	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{HClO}_2$	+1,275
114	$\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
115	$\text{H}^+, \text{PbO}_2, \text{Pb}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
116	$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,51
117	$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
118	$\text{H}^+, \text{HClO}, \text{Cl}_2 (\text{Pt})$	$\text{HClO} + \text{H}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
119	$\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4 (\text{Pt})$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
120	$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2 (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
121	$\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2 (\text{Pt})$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
122	$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,81
123	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-} (\text{Pt})$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,010
124	$\text{OH}^-, \text{OH}^+ (\text{Pt})$	$\text{OH} + e \rightarrow \text{OH}^-$	+2,02
125	$\text{H}^+, \text{O}_3, \text{O}_2 (\text{Pt})$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
126	$\text{H}^+, \text{O} (\text{Pt})$	$\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+2,422

Diffuzion potentsialning (Φ_D) 25°C temperaturadagi qiymatlari
Turli elektrolitlar chegara sirtidagi

2-jadval

Elektrodlar	$c_1=c_2$	Φ_D kuzat, mV	Φ_D hisob, mV
HCl/KCl	0,1	26,8	28,5
	0,01	25,7	27,5
HCl/NaCl	0,1	33,1	33,4
	0,01	33,1	32,0
HCl/LiCl	0,1	34,9	36,1
	0,01	33,8	34,6
KCl/LiCl	0,1	8,8	7,6
	0,01	8,2	7,1
NaCl/LiCl	0,1	2,6	2,8
	0,01	2,6	2,5

Elektr yurituvchi kuchning temperatura koeffitsienti dE/dT

3-jadval

Reaksiyalar	$t, ^\circ\text{C}$	E, B	$\frac{dE}{dT} \cdot 10^4, \text{ gradus}^{-1}$	ΔH°	
				kJ/mol	kkal/mol
$\text{Zn} + 2\text{AgCl} \leftrightarrow \text{ZnCl}_2 (0,555\text{m}) + 2\text{Ag}$	0	1,015	-4,02	-244,3	-52,046
$\text{Pb} + 2\text{AgJ} \leftrightarrow \text{PbJ}_2 + 2\text{Ag}$	25	0,21069	-1,38	-48,75	-11,650
$\text{Cd} + 2\text{AgCl} + 2,5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag}$	25	0,67531	-6,5	-165,4	-39,530
$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + \text{Pb}$	25	0,18801	-4,8	-61,31	-14,650

t, °C	$\frac{2,303RT}{F}$	t, °C	$\frac{2,303RT}{F}$	t, °C	$\frac{2,303RT}{F}$
0	0,0542	22	0,0586	45	0,0631
5	0,0552	23	0,0588	50	0,0641
10	0,0562	24	0,0599	60	0,0661
15	0,0572	25	0,0592	70	0,0681
18	0,0578	30	0,0601	80	0,0701
19	0,0580	35	0,0611	90	0,0721
20	0,0582	40	0,621	100	0,0740
21	0,0584				

Ba'zi elektrodning tok almashinishi

Belgilanishi: i_0 – muvozanat potensial, i_0° – standart potensial

Elektrod	Eritma	t, °C	Almashinish koefitsienti	Tok almashinishi, $a \cdot \text{sm}^{-2}$
Ag	1,0 n. KClO_4 0,1 va 1,0 mmol Ag^+	xona harorati	$\beta=0,74 \pm 0,02$	$i_0^\circ=24 \pm 5$
	100 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ da 10g AgNO_3	xona harorati	—	$i_0=1,1 \cdot 10^{-2}$
C(gr.)	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	20	$\alpha=0,50 \pm 0,05$	$i_0^\circ=5,8 \cdot 10^{-1}$
Cd	100 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ da 15 g CdSO_4	xona harorati	$\alpha=0,50 \pm 0,05$	$i_0=1,4 \cdot 10^{-2}$
	0,8 n. K_2SO_4 da $1 \cdot 10^{-2}$ n. Cd^{2+}	20	$\alpha=0,45 \pm 0,03$	$i_0=1,5 \cdot 10^{-2}$
Co	0,1–2,0 n. CoCl_2	xona harorati	$\alpha=0,5$	$i_0=8 \cdot 10^{-7}$
Cu	2,0 n. CuSO_4	xona harorati	$\alpha=0,5$	$i_0=2 \cdot 10^{-5}$
	0,001 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	20	$\alpha z=0,22$	$i_0=10^{-9}$
	0,01 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	20	$\alpha z=0,55$	$i_0=10^{-11}$
	0,1 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	20	$\alpha z=0,76$	$i_0=10^{-10}$
	1 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	xona harorati	$\alpha=0,5$	$i_0=2 \cdot 10^{-5}$
	0,1 n. H_2SO_4	25	$\alpha=0,5$	$i_0^\circ=(8,05 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$
		20	$\alpha=0,5$	$i_0^\circ=(2,39 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$
Fe	2,0 n. FeSO_4	xona harorati	—	$i_0=10^{-8}$

	1,0m FeSO ₄	xona harorati	$\alpha=0,5$	$i_0=10^{-8}$
H ₂ (Hg)	1,0 n. H ₂ SO ₄	xona harorati	–	$i_0=5 \cdot 10^{-13}$
H ₂ (Pt)	0,2 n. H ₂ SO ₄	xona harorati	–	$i_0=5 \cdot 10^{-3}$
Hg	2,0 n. HClO ₄ da $2 \cdot 10^{-3}$ n. Hg ₂ (NO ₃) ₂	xona harorati	–	$i_0=5 \cdot 10^{-1}$
Ni	2,0 n. H ₂ SO ₄ da 0,1 n. NiSO ₄ (pH 0,0)	xona harorati	$\beta=0,35-0,40$	$i_0=8,3 \cdot 10^{-10}$
	0,5 mNiSO ₄ atsetatning buffer eritmasida (pH 6,7)	20	$\alpha z=0,56$	$i_0=10^{-5}$
	1,0m NiSO ₄	xona harorati	$\beta=0,5$	$i_0=2 \cdot 10^{-9}$
Pb	1,0 n. KNO ₃ da $2 \cdot 10^{-3}$ n. Pb(NO ₃) ₂	xona harorati	–	$i_0=10^{-1}$
Pt	3m HClO ₄ da 3,0m Ce ³⁺ , 3,0m Ce ⁴⁺	0	–	$i_0=9,65 \cdot 10^{-5}$
		0	–	$i_0=2,8 \cdot 10^{-4}$
		20	–	$i_0=1,9 \cdot 10^{-4}$
	10mmolCe ³⁺ , 10mmolCe ⁴⁺ 1 n. H ₂ SO ₄ da	25	$\beta=0,75$	$i_0=4,4 \cdot 10^{-5}$
Zn	$2 \cdot 10^{-3}$ n. Zn(NO ₃) ₂ 1,0 n KNO ₃ da	xona harorati	–	$i_0=7 \cdot 10^{-4}$
	1m ZnSO ₄	xona harorati	$\beta=0,5$	$i_0=2 \cdot 10^{-5}$

Noorganik kislotalar

6-jadval

Nomlari	Kimyoviy formulasi	t, °C	K _a	pK _a
Nitrit	HNO ₂	18	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4
Nitrat	HNO ₃	25	$4,36 \cdot 10$	-1,64
Aluminiy	HAIO ₂	18	$4 \cdot 10^{-13}$	12,4
Borat (orto)	H ₃ BO ₃	25	(I) $5,8 \cdot 10^{-10}$	9,4
		20	(II) $1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		20	(III) $1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Bromid	HBr	25	$1 \cdot 10^9$	-9,0
Bromat	HBrO ₃	18	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7
Yo'dit	HI	25	$1 \cdot 10^{11}$	-11,0

Yo'dat	HIO_3	18	$1,9 \cdot 10^{-1}$	0,72
		25	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Silikat (meta)	H_2SiO_3	18	(I) $2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
		18	(II) $1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Arsenat (orto)	H_3AsO_4	25	(I) $5,98 \cdot 10^{-3}$	2,22
		25	(II) $1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
		18	(III) $3,89 \cdot 10^{-12}$	11,41
Pirofosfat	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	18	(I) $1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
		25	(II) $1,1 \cdot 10^{-1}$	1,95
		25	(III) $2,1 \cdot 10^{-7}$	6,68
		25	(IV) $4,1 \cdot 10^{-10}$	9,39
Sulfat	H_2SO_4	25	(I) $1 \cdot 10^3$	-3,0
		25	(II) $1,2 \cdot 10^{-2}$	1,9
Sulfid	H_2SO_3	25	(I) $1,58 \cdot 10^{-2}$	1,8
		25	(II) $6,31 \cdot 10^{-8}$	7,2
Sulfit	H_2S	25	(I) $6 \cdot 10^{-8}$	7,2
		25	(II) $1 \cdot 10^{-14}$	14,0
Karbonat Tuyuladigan(hayoliy) Konstantalar	H_2SO_3	25	(I) $4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
		25	(II) $4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33
"Haqiqiy" konstanta		25	(I) $1,32 \cdot 10^{-4}$	3,88
Metafosfat	H_3PO_3	25	(I) $1,6 \cdot 10^{-3}$	1,80
		25	(II) $6,3 \cdot 10^{-7}$	6,2
Fosfat	H_3PO_4	25	(I) $7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
		25	(II) $6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20
		25	(III) $1,26 \cdot 10^{-12}$	11,9
Ftorid	HF	25	$6,61 \cdot 10^{-4}$	3,18
Hlorid	HCl	25	$1 \cdot 10^7$	-7,0
Hromat	H_2CrO_4	25	(I) $1 \cdot 10$	-1,0
		25	(II) $3,16 \cdot 10^{-7}$	6,5
Sianid	HCN	25	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,1

Organik kislotalar

7-Jadval

Nomlari	Kimyoviy formulasi	$K_a(25^\circ\text{C})$	pK _a
Adipin	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$	(I) $3,8 \cdot 10^{-5}$ (II) $5,2 \cdot 10^{-6}$	4,42 5,28
m-aminobenzol	$\text{m-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
n-aminobenzol	$\text{n-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
benzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,18
bonzosulfokislota	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7
o-brombenzol	$\text{o-BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85

Valerian	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Gilitin(aminosirka)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,88
Kapron	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	4,86
Malein	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(I) $1,2 \cdot 10^{-2}$ (II) $5,5 \cdot 10^{-7}$	1,92 6,26
Moy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	4,82
Sut	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	3,86
Chumoli	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Naftoy	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COOH}$	$2 \cdot 10^{-4}$	3,70
Propian	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	4,87
Solitsil	$\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	(I) $1,0 \cdot 10^{-3}$ (II) $1,5 \cdot 10^{-14}$	3,00 13,82
Sulfanil	$\text{n-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	$5,93 \cdot 10^{-4}$	3,23
m-sulfabenzol	$\text{m-HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	(I) $4,9 \cdot 10^{-1}$ (II) $1,7 \cdot 10^{-4}$	0,31 3,78
Sirka	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Shovul	$(\text{COOH})_2$	(I) $5,4 \cdot 10^{-2}$ (II) $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27

Asoslar

8-jadval

Moddalar nomi	Kimyoviy formulasi	T, °C	K_b	pK_b
Alyumini gidroksidi	$\text{Al}(\text{OH})_3$	25	(III) $1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Alyumini gidroksidi (haqiqiy konstanta)	NH_4OH	25	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Alyumini gidroksidi (tuyuladigan konstanta)	NH_4OH	25	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Bariy gidroksidi	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	25	$2,3 \cdot 10^{-1}$	4,64
Temir (II) gidroksidi	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	25	(II) $1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Temir (III) gidroksidi	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	25	(II) $1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
Kadmiy gidroksidi	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	30	(II) $5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Kaltsiy gidroksidi	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	25	(II) $4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37
Magniy gidroksidi	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	25	(II) $2,2 \cdot 10^{-3}$	2,60
Marganets gidroksidi	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	30	(II) $5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Mis (II) gidroksidi	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	25	(II) $3,4 \cdot 10^{-7}$	6,67
Natriy gidroksidi	NaOH	25	5,9	0,77
Nikel gidroksidi	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	30	(II) $2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
Simob gidroksidi	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	25	(I) $4,0 \cdot 10^{-12}$	11,40
Qo'rg'oshn (II) gidroksidi	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	25	(I) $9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02

Kumush gidroksidi	AgOH	25	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96
Xrom gidroksidi	Cr(OH) ₃	25	(III) $1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Ruh gidroksidi	Zn(OH) ₂	25	(II) $4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40

**Eruvchanlik (E) va ba'zi kam eruvchan moddalarning
eruvchanlik hosilasi (EH)**

9-jadval

Modda, formula	E, mol/l	EH
Xloridlar:		
AgCl	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
Cu ₂ Cl ₂	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Hg ₂ Cl ₂	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
PbCl ₂	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Bromidlar:		
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
CuBr	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
Hg ₂ Br ₂	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-23}$
PbBr ₂	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
Yodidlar:		
AgI	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
CuI	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Hg ₂ I ₂	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-29}$
PbI ₂	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Sulfidlar:		
Ag ₂ S	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Bi ₂ S ₃	$1,7 \cdot 10^{-15}$ (18 ⁰ C)	$1,6 \cdot 10^{-72}$
CdS	$6 \cdot 10^{-15}$ (18 ⁰ C)	$3,6 \cdot 10^{-29}$
CoS	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-23}$
CuS	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Cu ₂ S	$4,1 \cdot 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-49}$
FeS	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-20}$
HgS	$6,3 \cdot 10^{-27}$ (18 ⁰ C)	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Hg ₂ S	$3,0 \cdot 10^{-23}$	$1,0 \cdot 10^{-45}$
MnS	$3,1 \cdot 10^{-8}$ (18 ⁰ C)	$1,4 \cdot 10^{-15}$
NiS	$5,5 \cdot 10^{-11}$ (18 ⁰ C)	$3,0 \cdot 10^{-21}$
PbS	$8,2 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-29}$
Sb ₂ S ₃	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-27}$
SnS	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-28}$
ZnS	$2,8 \cdot 10^{-13}$ (20 ⁰ C)	$7,9 \cdot 10^{-26}$

Sulfatlar:		
Ag_2SO_4	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
BaSO_4	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
CaSO_4	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
SbSO_4	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Hg_2SO_4	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Karbonatlar:		
Ag_2CO_3	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-15}$
BaCO_3	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$
CdCO_3	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
FeCO_3	$5,0 \cdot 10^{-6} (20^\circ \text{C})$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
Hg_2CO_3	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-17}$
MgCO_3	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
MnCO_3	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$
PbCO_3	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
SrCO_3	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
ZnCO_3	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Xromatlar:		
Ag_2CrO_4	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-12}$
BaCrO_4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
CaCrO_4	$0,15 (18^\circ \text{C})$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
PbCrO_4	$1,3 \cdot 10^{-7} (18^\circ \text{C})$	$1,77 \cdot 10^{-14}$
SrCrO_4	$5,9 \cdot 10^{-3} (15^\circ \text{C})$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
Oksalatlar:		
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4,0 \cdot 10^{-4} (18^\circ \text{C})$	$1,61 \cdot 10^{-7}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{-5} (18^\circ \text{C})$	$2,57 \cdot 10^9$
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
MgC_2O_4	$9,1 \cdot 10^{-3} (18^\circ \text{C})$	$8,57 \cdot 10^{-5}$
PbC_2O_4	$5,6 \cdot 10^{-6} (18^\circ \text{C})$	$3,2 \cdot 10^{-11}$
SrC_2O_4	$5,3 \cdot 10^{-4} (18^\circ \text{C})$	$5,61 \cdot 10^{-8}$
ZnC_2O_4	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
NiC_2O_4	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$
Fosfatlar:		
Ag_3PO_4	$1,6 \cdot 10^{-5} (20^\circ \text{C})$	$1,8 \cdot 10^{-18}$
MgNH_4PO_4	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-34}$

$\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$	Erimaydi	
$\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$	Erimaydi	
Gidroksidlar:		
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-32}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$3,9 \cdot 10^{-5} (18^0 \text{ C})$	$2,4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$1,2 \cdot 10^{-7} (17^0 \text{ C})$	$5,4 \cdot 10^{-31}$
$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-20}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-5} (18^0 \text{ C})$	$1,64 \cdot 10^{-14}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4,5 \cdot 10^{-10} (18^0 \text{ C})$	$1,1 \cdot 10^{-39}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-4} (18^0 \text{ C})$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2,1 \cdot 10^{-5} (18^0 \text{ C})$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-7} (17^0 \text{ C})$	$8,7 \cdot 10^{-19}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-5} (18^0 \text{ C})$	$6,8 \cdot 10^{-13}$
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-26}$
$\text{Ti}(\text{OH})_2$	-	$1,0 \cdot 10^{-35}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-17}$

Eritmalar kislotaliigi shkalasi.

10- jadval

pH	[H⁺]	pOH	Tafsifi
0	10^0	14	Juda nordon
1	10^{-1}	13	
2	10^{-2}	12	
3	10^{-3}	11	O'rta nordon
4	10^{-4}	10	O'rta nordon
5	10^{-5}	9	Past nordon
6	10^{-6}	8	
7	10^{-7}	7	Nitral
8	10^{-8}	6	Kuchsiz ishqoriy
9	10^{-9}	5	
10	10^{-10}	4	O'rta ishqoriy
11	10^{-11}	3	
12	10^{-12}	2	Kushli ishqoriy
13	10^{-13}	1	
14	10^{-14}	0	

**Analitik kimyoda ishlatiladigan eng muhim
oksidlovchilar va qaytaruvchilar**

11- jadval

Oksidlovchilar	Qaytaruvchilar
H_2O_2 , HNO_3 , $KClO_3$, K_2CrO_4 , K_2CrO_7 , $KMnO_4$, KIO_3 , MnO_2 , Na_2O_2 , $Na_2S_2O_8$, $NaBrO_3$, PbO_2 , Pb_3O_4 ,	Al , Cd , Fe , Zn , H_2O_2 , HI , H_2S , H_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$,

Har bir atom va ionlarning oksidlovchi va qaytaruvchanlik xususiyati ularning normal oksidlovchi va qaytaruvchi potentsiali orqali tavsiflanadi. Uni normal vodorod elektrod yoki tuz eritmasiga galvanik element bo'lgan metall orqali o'lchanadi. Vodorod elektrodining normal potentsiali 0 ga teng, vodorod ionlari konsentratsiyasi 1h va temperatura 25 °C eng muhim metall ionlarning normal oksidlanish – qaytarish potentsiallari 11-jadvalda ko'rsatilgan.

**Asosiy metall va ionlarning normal
oksidlanish-qaytarilish potentsiallari**

12- jadval

Element nomi	Oksidlovchi	Elektron soni	Qaytaruvchi	Potensial E_0 , V
Ag	Ag^+	$+e^-$	Ag	+0,7994
Al	Al^{3+}	$+3e^-$	Al	-1,66
As	$H_3AsO_4+2H^+$	$+2e^-$	$HAsO_2+2H_2O$	+0,56
Au	Au^{3+}	$+3e^-$	Au	+1,50
	Au^+	$+e^-$	Au	+1,68
Ba	Ba^{2+}	$+2e^-$	Ba	-2,90
Bi	BiO^++2H^+	$+3e^-$	$Bi+H_2O$	+3,2
Br	Br_2	$+2e^-$	$2Br^-$	+1,087
	$BrO_3^-+6H^+$	$+2e^-$	$Br+3H_2O$	+1,45
Ca	Ca^{2+}	$+2e^-$	Ca	-2,87
Cd	Cd^{2+}	$+2e^-$	Cd	-0,403
Ce	Ce^{4+}	$+e^-$	Ce^{3+}	+1,74
Cl	Cl_2	$+2e^-$	$2Cl^-$	+1,359
		$+2e^-$	Cl^-+2OH^-	+0,88
		$+2e^-$	ClO^-+2OH^-	+0,66
		$+6e^-$	Cl^-+3H_2O	+1,45
		$+2e^-$	$ClO_3^-+H_2O$	+1,19
Co	Co^{3+}	$+e^-$	Co^{2+}	+1,95

	Co^{2+}	$+2e^-$	Co	-0,29
Cr	Cr^{3+}	$+e^-$	Cr^{2+}	-0,41
	Cr^{3+}	$+3e^-$	Cr	-0,74
	$\text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+3e^-$	$\text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,20
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$+6e^-$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cu	Cu^{2+}	$+2e^-$	Cu	+0,345
	Cu^+	$+e^-$	Cu	+0,531
	Cu^{2+}	$+e^-$	Cu^+	+0,159
Fe	Fe^{3+}	$+e^-$	Fe^{2+}	+0,771
	Fe^{3+}	$+3e^-$	Fe^{3+}	-0,058
	Fe^{2+}	$+2e^-$	Fe	-0,473
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+$	$+8e^-$	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,085
H	2H^+	$+2e^-$	H_2	+ -0,0000
	H_2	$+2e^-$	2H^+	-2,25
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$+2e^-$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Hg	2Hg^{2+}	$+2e^-$	Hg_2^{2+}	+0,907
	Hg^{2+}	$+2e^-$	Hg	+0,850
	Hg_2^{2+}	$+2e^-$	Hg	+0,792
	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cl}_2^-$	$+2e^-$	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268
I	I_2	$+2e^-$	2I^-	+0,536
	I_3^-	$+2e^-$	3I^-	+0,545
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+$	$+2e^-$	$\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+$	$+4e^-$	$\text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	$+6e^-$	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
K	K^+	$+e^-$	K	-2,923
Mg	Mg^{2+}	$+2e^-$	Mg	-2,37
Mn	Mn^{3+}	$+e^-$	Mn^{2+}	+1,51
	Mn^{2+}	$+2e^-$	Mn	-1,17
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	$+2e^-$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{Mn}_4^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$+2e^-$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
	MnO_4^-	$+e^-$	MnO_4^{2-}	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	$+3e^-$	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$+5e^-$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Mo	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+$	$+6e^-$	$\text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,0
	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$+6e^-$	$\text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
N	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$+e^-$	$\text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	$+2e^-$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$+e^-$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$+3e^-$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+$	$+6e^-$	$(\text{NH}_2\text{OH})\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,73
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	$+8e^-$	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
Na	Na^+	$+e^-$	Na	-2,71
Ni	Ni^{2+}	$+2e^-$	Ni	-0,228

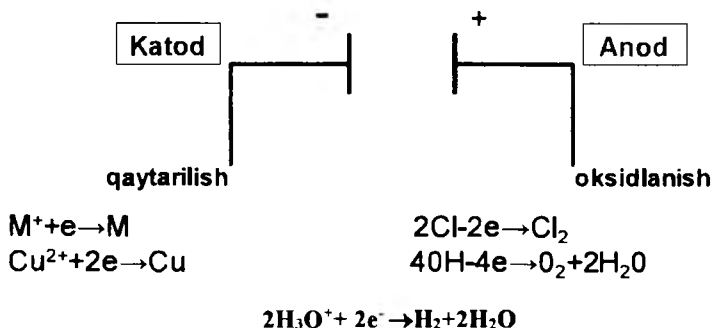
O	O_2+4H^+	+4e	$2H_2O$	+1,229
	O_2+2H_2O	+4e	$4OH^-$	+0,401
	O_2+2H^+	+2e	H_2O_2	+0,682
	$H_2O_2+2H^+$	+2e	$2H_2O$	+1,77
	O_3+2H^+	+2e	O_2+H_2O	+2,07
P	$P+3H^+$	+3e	PH_3	+0,06
	$P+3H_2O$	+3e	PH_3+3OH^-	-0,89
	$H_3PO_2+H^+$	+e	$P+2H_2O$	-0,51
	$H_3PO_2^-$	+e	$P+2OH^-$	-2,05
	$H_3PO_3+2H^+$	+2e	$H_3PO_2+H_2O$	-0,50
	$H_3PO_4+2H^+$	+2e	$H_3PO_3+H_2O$	-0,276
	$H_4P_2O_6+2H^+$	+2e	$2H_3PO_3$	+0,38
Pb	Pb^{2-}	+2e	Pb	-0,126
	Pb^{4+}	+2e	Pb^{2+}	+1,166
	PbO_2+4H^+	+2e	$Pb^{2+}+2H_2O$	+1,455
S	S	+2e	S^{2-}	-0,464
	$S_4O_6^{2-}$	+4e	$2S_2O_3^{2-}$	+0,09
	$S_2O_3^{2-}+6H^+$	+2e	$2S+3H_2O$	+0,5
	$SO_4^{2-}+4H^+$	+2e	$H_2SO_3+H_2O$	+0,07
	$S_2O_8^{2-}$	+3e	$2SO_4^{2-}$	+2,00
Sb	$Sb+3H^+$	+3e	SbH_3	-0,51
	SbO_2+2H_2O	+3e	$Sb+4OH^-$	-0,675
	SbO_3+2H_2O	+2e	$SbO_2^-+2OH^-$	-0,43
Si	$Si+4H^+$	+4e	SiH_4	+0,10
	$Si+4H_2O$	+4e	SiH_4+OH^-	-0,73
	$[SiF_6]^{2-}$	+4e	$Si+6F^-$	-1,2
	$H_2SiO_3+4H^+$	+4e	$Si+3H_2O$	-0,79
Sn	Sn^{2+}	+2e	Sn	-0,140
	Sn^{4+}	+2e	Sn^{2+}	+1,5
	$H_2SnO_2+H_2O$	+2e	$Sn+3OH^-$	-0,91
	$[Sn(OH)_6]^{2-}$	+2e	$H_2SnO_2+3OH^-$	-0,93
Si	Sr^{2+}	+2e	Sr	-2,89
Ti	Ti^{2+}	+2e	Ti	-1,63
	$TiO^{2+}+2H^+$	+e	$Ti^{3+}+H_2O$	+0,1
	Ti^{3+}	+e	Ti^{2+}	-0,37
	Ti^{4+}	+e	Ti^{3+}	+0,092
Zn^{2+}	Zn^{2+}	+2e	Zn	-0,764
	$ZnO_2^{2-}+2H_2O$	+2e	$Zn+4OH^-$	-1,216

II bob. ELEKTROLIZ

O'quv qo'llanmaning o'tgan paragraflarda ionlar ishtirokida elektrolit eritma ichida boradigan muvozanat holatlarini *-elektrolitni dissotsialanish, gidroliz, solvatlanish* va shuningdek boshqa elektrodalarda boradigan muvozanat holatlarini ko'rib chiqdik. Bu holatlar vaqtga bog'liq emas. Shunga ko'ra, bu hodisalarga termodinamika qonunlarini qo'llash mumkin, elektrokimyoning bu sohasiga elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi deyiladi.

Elektrolitdan elektr oqimi o'tganda jarayon muvozanatda bo'lmaydi. Elektr oqimini o'tishi davom etarkan jarayonning borishi ham davom etaveradi. Bundan tashqari, jarayonni tavsiflovchi miqdorlar (parametrlar) o'tayotgan oqim kuchiga bog'liq bo'ladi. Elektrokimyoning bu sohasi elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi deyiladi. Elektrolit eritma va elektrolitlarning suyuqlanmalaridan tashqi elektr manba-idan elektr oqimi o'tkazilganda elektrodalarda sodir bo'ladigan jarayonlarga *elektroliz deyiladi*. Eritmaga ikkita elektrod tushirib, bularni tashqi elektr manbai (masalan, *akkumulyator*) ning qutblari birlashtirilsa, eritmada elektr oqimi o'ta boshlaydi. Tashqi elektr manbaining musbat qutbiga birlashgan elektrod anod (+) va manfiy qutbga birlashgan elektrod katod (-) deyiladi (yoki anod-katod uchastkalar) deyiladi. Bu vaqtda elektrodalarda, galvanik elementning qutblarida boradigan jarayonlarning aksi boradi: *anodda (musbat qutbda) – oksidlanish, katodda (manfiy qutbda) – qaytarilish jarayoni boradi*.

Masalan.



Bu jarayonlar natijasida, elektrod uchastkalarida moddalar ajralib chiqadi. Kimyoviy jarayon tashqaridan berilgan elektr energiya ta'sirida boradi, ya'ni elektroda elektr energiya kimyoviy energiyaga aylanadi. Mana shu energiyalar o'rtasidagi nisbat (bog'lanish) ingliz olimi **Faradeyning (1834 y.)** ikkita qonunida izohlab berilgan:

1-qonun Elektrodda ajralib chiqadigan moddaning miqdori faqatgina eritmadan o'tayotgan elektr miqdorining kulon soniga bog'liq, ya'ni

$$m=kQ,$$

bu erda, **m**—modda massasi, kg; **k**—elektrokimyoviy ekvivalent; **Q**—elektr tokini oqimi.

O'z navbatida $Q = I \cdot \tau$ (I — tok kuchi, τ — tokni o'tish vaqti) ga tengdir. Shunga ko'ra $m = kI\tau$ bo'ladi.

2-qonun Ma'lum miqdordagi elektr toki yordamida ajratiladigan moddalar massasi ularning kimyoviy ekvivalentiga (E) to'g'ri proportsionaldir, ya'ni

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Elektrokimyoviy ekvivalent quyidagi nisbat orqali aniqlanadi:

$$\frac{E}{F} = \frac{k}{1}, \quad \text{ya'ni} \quad k = \frac{E}{F}$$

Bundagi $E = \left(\frac{M}{n} \right) \left(\frac{1}{F} \right)$ bo'ladi va u *Faradeyning 2-nchi qonunining* matematik ifodasidir.

Eritma orqali bir Faradey $F = 9,65 \cdot 10^7 \text{ kg-ekv}$ ($9,65 \cdot 10^4 \text{ gr-ekv}$) **kulon** elektr miqdori oqib o'tganida elektrodalarda bir kg-ekv (gr-ekv) modda ajralib chiqadi.

Ma'lumki kulon miqdori $Q = I \cdot t$ amp-sek (amp-soat) ga teng.

Aytib o'tilgan bu asosiy jarayonlar bilan bir qatorda elektrolizda quyidagi yonaki jarayonlar ham boradi:

1) elektrodda ajralib chiqqan gaz atomlarining birikib, molekulalar hosil qilish jarayoni;

2) metall kristallari va metall cho'kmasining hosil bo'lish jarayoni;

3) elektroliz natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarning eritma bilan o'zaro ta'siri jarayoni;

4) qutblanish hodisasi.

Elektroliz unumi - amalda elektrodlarda bir kg-ekv (g-ekv) modda ajralib chiqishi uchun bir Faradey (F) dan ko'proq elektr miqdori kerak bo'ladi. Bunga sabab yuqorida ko'rsatilgandek, yonaki jarayonlarning borishidir. Natijada, kerakli modda bilan bir qatorda kerak bo'lmagan modda ham ajralib chiqadi. Amalda, elektrodda ajralib chiqqan moddalar miqdorining (Faradey qonuniga binoan) ajralib chiqishi kerak bo'lgan miqdorlar nisbatiga elektroliz unumi deyiladi (A) va u foiz (%) bilan ifodalanadi.

2.1. ELEKTROLIZ JARAYONI ASOSLARI (QUTBLANISH, AJRALISH POTENTIALI VA AJRALISH KUCHLANISHI)

Qutblanish jarayoni elektrolizning borish jarayoniga ta'sir qiluvchi omillardan biridir. *Qutblanish uch xil bo'ladi* – elektrod qutblanish, kimyoviy qutblanish va konsentratsion qutblanish.

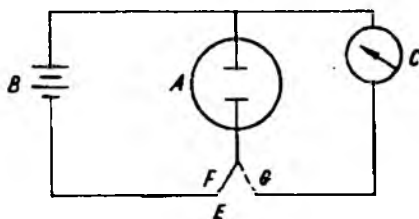
Elektrod qutblanish. Elektroliz jarayonida bir elektrodga elektronlar keladi, boshqa bir elektroddan esa ketadi. Elektrolitga tashqi manbadan elektr oqimi yuborilganda katodga elektron kelishi sababli uning potentsiali manfiylashadi va aksincha, anoddan elektronlar ketishi sababli uning musbat potentsiali oshadi, ya'ni elektrodlar qutblashadi. Elektrolitdan elektr oqimi o'tganda, elektrodning elektrik holati – uning potentsiali, qo'sh elektr qavati zaryadining zichligi o'zgaradi. Bu hodisaga elektrodning qutblanishi deyiladi. Bunda elektrodning elektr oqimi o'tishdan ilgari holatdagi muvozanat potentsiali o'zgaradi.

Ikkala elektroddagi potentsial siljishlar yig'indisi qutblanish EYukni beradi. Elektrokimyanoatda elektrodga juda katta elektr oqimi beriladi, natijada qutblanish va EYuk ham katta bo'ladi. Agar H_2SO_4 eritmasiga platina elektrodlar tushirilib, eritmaga tashqi manbadan elektr oqimi yuborilsa va bu vaqtda potentsial ayirmasi 1 V ga teng bo'lsa, zanjirdagi ampermetr unda elektr oqimining borligini

ko'rsatadi, so'ngra asta-sekin yana nolga yaqinlashadi. Demak, bora-bora zanjirda elektr oqimi qolmaydi. Elektrolizda hamma vaqt ana shunday hodisa sodir bo'ladi. Bu hodisaning sabablarini tekshirib ko'raylik. Om qonuniga muvofiq:

$$I = \frac{E}{R+r} \quad (2.1)$$

bo'ladi, elektr toki kuchi (I) EYuk (E) ning kamayishi yoki ichki (R) va tashqi (r) qarshiliklarning ko'payishi yoxud ikkala holning bir vaqtda sodir bo'lishi natijasida kamayishi mumkin. Elektroliz vaqtida tashqi qarshilik o'zgarmaydi. Agar elektroliz natijasida elektron yomon o'tkazadigan moddalar hosil bo'lsa, ichki qarshilik oshishi mumkin. Lekin elektroliz vaqtida zanjirda elektr oqimining yo'q bo'lib qolishiga sabab, faqat ichki qarshilikning oshishidir, deb bo'lmaydi. Bundan tashqari, elektronni yomon o'tkazuvchi moddalar hosil bo'lmaganda ham elektroliz vaqtida elektr oqimi yo'qolganligini ko'rish mumkin. Shunday qilib, elektroliz vaqtida elektr oqimi kuchining kamayishiga qarshilikning oshishi sabab bo'la olmaydi. Shunday ekan, elektr oqimi yo'qolishining asosiy sababi E ning kamayishidir. Buning haqiqatligini quyidagi tajribadan ko'rish mumkin. 2.1-rasmda ko'rsatilgandek qilib zanjir tuzaylik.



2.1-rasm. Qutblanish

Bu rasmda B – tashqi elektr manbai, A – elektrolitli vanna, C – galvanometr, F, F', G – kalitlar.

Agar E kalit F kalitga tutashtirilsa, **BAFEB** (I kontur) – kontur orqali elektr oqimi o'ta boshlaydi va A vannada elektroliz boradi. Bir qancha vaqtdan so'ng F kalitni E dan uzib, G ga tutashtirilsa, tashqi elektr manbai **ACGFA** (II kontur) konturdan uzilgan bo'ladi. Demak, **ACGFD** konturida elektr oqimi bo'lmazligi

kerak. Vaholanki, galvanometr bu konturda elektr oqimi borligini ko'rsatadi. Bu konturda qanday qilib elektr paydo bo'ldi? Qanday narsa elektr manbai bo'lishi mumkin? Agar sxemaga diqqat bilan nazar solsak, elektr manbai faqat elektrolitli vanna (A) bo'lishi mumkinligi ko'rinadi. haqiqatan ham, elektroliz vaqtida elektrolitli vanna galvanik elementga aylanadi va uning elektrodleri orasida tashqi elektr manbaiga qarshi yo'nalgan potentsiallar ayirmasi vujudga keladi. Bu hodisaga elektrolitik qutblanish yoki qisqacha qutblanish deyiladi. Elektroliz vaqtida elektrolitli vannaning elektrodleri orasida hosil bo'lgan elektr yurituvchi kuchga qutblanish elektr yurituvchi kuchi deb ataladi.

Shuning uchun, elektroliz vaqtida zanjirdagi elektr oqimining kuchi:

$$I = \frac{E - E_x}{R + r} \quad (2.2)$$

bo'ladi. Bu yerda, E_x - qutblanish elektr yurituvchi kuchi. qutblanish elektr yurituvchi kuchi tashqi manbaning elektr yurituvchi kuchiga qarama-qarshi yo'nalgan bo'ladi.

Agar metall, shu metall ionini tutgan eritmaga tushirilgan bo'lsa (*masalan: Cu metall $CuSO_4$ eritmasiga yoki Zn metall $ZnSO_4$ eritmasiga*), buning natijasida kation eritmadan elektrodga o'ta boshlaydi va kelayotgan elektronni neytrallaydi: $M^+ + e^- \rightarrow M$. Natijada potentsial qiymati ko'p miqdorga o'zgarmaydi. Elektrodning musbat potentsiali oshganda esa bu jarayonning teskarisi boradi: $M \rightarrow M^+ + e^-$ va yana potentsial ko'p miqdorga o'zgarmaydi. Bunday elektrodler qutblanmaydigan elektrodler deyiladi. Si, Zn singari elektrodler shunday elektrodlerdir.

Asl (*Au, Pt*) metallar o'z ionlarini eritmaga deyarli yubormaydi. Agar eritmada bu metallarning ionlari (tuzi) bo'lmasa yuqorida bayon etilgan $M \rightarrow M^+ + e^-$ jarayon bormaydi. Tashqaridan yuborilgan kam oqim ham elektrodning potentsialini sezilarli o'zgartiradi. Bunday elektrodlerga ideal qutblanuvchan elektrodler deyiladi.

Kimyoviy qutblanish. Yuqorida keltirilgan misolni ko'rib chiqaylik. Sulfat kislota eritmasiga platinadan yasalgan ikki elektrod tushirilib tashqaridan elektr oqimi yuborilsa, katoddagi potentsial vodorodning muvozanat potentsiallaridan oshganidan

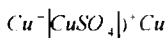
anodda esa kislorod ajraladi.

Elektrodlarda ajralib chiqayotgan bu gazlar platina elektrodga adsorbtsiyalanib, **gas** elektrodlar – **kislorod hamda vodorod elektrodni** hosil qiladi. Natijada, sulfat **halkola** eritmasiga tushirilgan platina plastinkalarda kislorod hamda vodorod elektrodlardan iborat quyidagi galvanik element vujudga keladi:

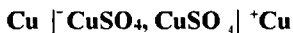


Bu galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi elektroliz davomida asta-**mekin** osha boradi va nihoyat, o'zining eng yuqori qiymatiga erishadi. Elektroliz jarayonida katodga tashqi manbadan elektron keladi va katodda qaytarilish jarayoni boradi. Anoddan elektron ketadi va anodda oksidlanish reaksiyasi boradi. Galvanik element elektrodlarida teskari jarayon boradi. Katoddan elektron ketadi va oksidlanish reaksiyasi boradi, anodga elektronlar keladi va qaytarilish reaksiyasi boradi. Shunday kilib, elektroliz jarayonida katod anodga va anod katodga aylanadi. Shu sababdan, elektroliz jarayonida elektrolizyorda hosil bo'lgan qutblanish galvanik elementining elektr oqimi tashqi elektr manbaining elektr oqimiga qarshi tomonga yo'nalgan bo'ladi. Natijada zanjirda elektr kuchi kamayadi. Demak, yuqoridagi misolda qutblanishning sababi galvanik elementning vujudga kelishidir. Shuning uchun bu xil qutblanish kimyoviy qutblanish deyiladi.

Kontsentratsion qutblanish elektrolit vannasida kontsentratsion galvanik elementni vujudga kelishidan ham qutblanish sodir bo'lishi mumkin. Agar elektrod qaytar bo'lsa, ya'ni metall tarkibida shu metallning ioni bo'lgan eritmaga tushirilganda, masalan:



va zanjirdan elektr oqimi o'tkazilsa, katodda mis ionlari eritmadan elektrodga o'tib qaytariladi, mis hoida ajralib chiqishi sababli katodda Cu^{2+} ning kontsentratsiyasi kamayadi, anodda esa aksmcha Cu^{2+} ning kontsentratsiyasi ko'payadi, chunki anodda mis elektrokimyoviy jarayonga uchrab eriydi. Natijada vannada quyidagi kontsentratsion galvanik element vujudga keladi:



Galvanik elementda katodda (-) oksidlanish ($\text{Cu} - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$), anodda (+) qaytarilish ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$) jarayonlari boradi, ya'ni elektron katoddan anodga tomon harakat qiladi. Elektroliz jarayonida teskari jarayon boradi –katodda qaytarilish va anodda oksidlanish jarayonlari boradi, ya'ni elektron anoddan katod tomon harakat qiladi. Shu sababli elektroliz natijasida elektrolizyorda hosil bo'lgan galvanik elementning elektr oqimi tashqi elektr manbaining elektr oqimiga qarshi yo'nalgan bo'ladi. Natijada elektrokimyoviy zanjirda elektr okimi kuchi kamayadi.

Odatda, bunday konsentratsion elementlarning elektr yurituvchi kuchi kam bo'ladi, ba'zan esa, masalan, kompleks tuzlar elektroliz qilinganda katta qiymatga erishadi.

Qutbsizlantirish. Qutblanish jarayoni elektroliz bilan ma'lum miqdorda modda ajratib olish uchun ortiqcha elektr energiya sarf qilishni talab qiladi. Bu esa zarardir. Shunga ko'ra, qutblanishni yo'qotish yoki juda bo'lmaganda uning ta'sirini kamaytirishga harakat qilinadi.

Elektroliz jarayonida qutblanishni yo'qotish qutbsizlantirish (*depolyarizatsiya*) deyiladi. Qutblanishni yo'qotish uchun uning sabablarini yo'qotish kerak. Konsentratsion qutblanish eritmani *shiddatli aralashtirish yo'li* bilan yo'qotilishi mumkin, lekin uni butunlay yo'q qilib bo'lmaydi, chunki elektrodlarda hosil bo'lgan diffuzion qatlam (*elektroddan ajralmaydigan suyuqlik qatlami*) bunga yo'l qo'ymaydi. Ortiqcha ionni (bizning misolimizda Cu^{2+} ni) cho'ktirish yo'li bilan ham konsentratsion qutblanishdan qutulish mumkin.

Kimyoviy qutblanishni esa elektrodlarda ajralib chiqayotgan moddalar bilan oson reaksiyaga kirishadigan moddalarni qo'shish orqali yo'qotish mumkin. Masalan, elektrodlarda kislorod ham, vodorod ham ajralib chiqayotgan bo'lsa, qaytaruvchi va oksidlovchi moddalarni qo'shish bilan ularni yo'qotish mumkin. Kislorod ajralib chiqayotgan elektrod qismiga qaytaruvchi, vodorod ajralib chiqayotgan elektrod qismiga esa oksidlovchi xossasiga ega bo'lgan modda qo'shiladi.

Katod va anod qismlarida qutbsizlantiruvchi sifatida turli moddalar ishlatilganda ular sharoitga qarab, turli darajagacha oksidlanishi yoki qaytarilishi mumkin. qo'shilgan moddaning qaysi darajada qaytarilishi (*yoki oksidlanishi*) shu moddaning konsentratsiyasiga, elektrodning tabiatiga, uning potentsial miqdoriga, temperatura va katalizatorlarga bog'liq. *Masalan*, nitrat kislota qo'rg'oshin elektrodga, asosan, gidrosilamingacha, mis elektrodga esa ammiakgacha qaytarilishi mumkin. Nitrobenzol ($C_6H_5NO_3$) mis elektrodga anilindagacha ($C_6H_5NH_2$), platina yoki nikel elektrodga (*ishqorli muhitda*) azoksibenzolgacha rux elektrodga esa gidrobenzolgacha C_6H_5NHOH qaytarilishi mumkin va hokazo.

Qaytarilish reaksiyalarini elektrokimyoviy usulda olib borish odatdagi kimyoviy usullardan ancha ustundir. Bitta depolyarizatoridan (*qutbsizlantiruvchi modda*) sharoitni o'zgartirib turli darajada qaytarilgan (*yoki anod uchastkasida oksidlangan*) qator moddalar olish mumkin. Sof kimyoviy usulda esa, ma'lum darajada qaytarilgan (*yoki oksidlangan*) modda olish uchun boshqa-boshqa qaytariluvchi (*oksidlanuvchi*) modda kerak bo'ladi. Bu usulning yana bir afzalligi qaytarilish jarayonida olingan modda toza bo'ladi, qaytaruvchi (*oksidlovchi*) modda aralashmasi bo'lmaydi.

Katod sohasida, olein kislotadan stearin kislota, ishqoriy muhitda benzoin kislotadan tetrabenzoin kislota, piridindan piperidin olinadi. Aldegid va ketonlar bir necha xil moddalar olinadi va hokazo

AJRALISH POTENSIALI VA AJRALISH KUCHLANISHI

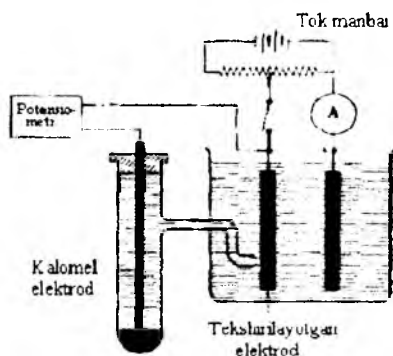
Biror kation eritmada (*katodga*) metall holida ajralib chiqishi uchun u o'z zaryadini berishi kerak. Lekin elektrod potentsiallarning hosil bo'lishidan ko'rib o'tilgandek, metallar eritmaga ion holida o'tishga intiladi. Metallarning bu tabiati kationning zaryadsizlanishiga qarshilik qiladi. Bu qarshilikni yengish uchun katodga ma'lum potentsial berish kerak. Shunday qilib, kation zaryadsizlanib katodga ajralishi, ya'ni elektroliz jarayoni borishi uchun elektrodga beriladigan potentsial ajralib chiqishi kerak bo'lgan shu metallning ma'lum sharoitda hosil qiladigan muvozanat potentsialidan bir oz bo'lsa ham ko'proq bo'lishi kerak. Kationning

zaryadsizlanishi uchun kerak bo'lgan minimum potentsial ajralish potentsiali yoki (agar elektroliz natijasida elektrod erisa) erish potentsiali deyiladi.

Metallarning hosil qiladigan potentsiali (*ionlarning o'rtacha aktivligi $a_i = 1$ bo'lgan eritmada*) ularning normal potentsiali bilan ifodalanadi. Shuning uchun ham kuchlanishlar qatori ajralish potentsialining minimum miqdorini ifodalaydi.

Eritmadan elektr oqimining o'tishi va elektrolizning borishi uchun tashqi manbadan beriladigan elektr yurituvchi kuch ma'lum minimum qiymatdan kam bo'lmasligi kerak. Bunday elektr yurituvchi kuch *ajralish kuchlanishi* (E_a) deb ataladi.

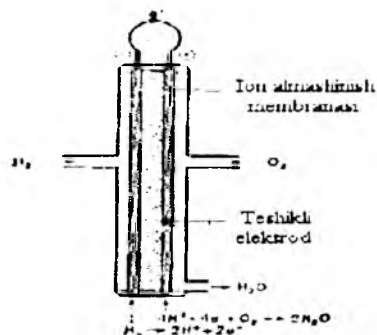
O'ta kuchlanish. O'ta kuchlanishni o'lchash uchun 2.2-rasmda keltirilgan qurilmadan foydalaniladi.



2.2-rasm.

Bu qurilma bo'yicha o'ta kuchlanish o'lchanayotgan elektrod ishchi elektrod deb yuritiladi. Ishchi elektroddan o'tuvchi tok miqdori o'zgarsa unda ishchi elektrod potentsiali ham o'zgaradi.

Vodorod va kislorod elektrodlaridan iborat bo'lgan elektrokimyoviy sistemalarda yonilg'i energiyasini olish mumkin. Bunda vodorod va kislorod bilan boruvchi reaksiyalarni tok energiyasiga almashinuvi bir xilda bo'lishi uchun elektrodlar platina bilan qoplangan titandan yasaladi va elektrolit eritmasi sifatida kation almashinuvchi smola ishlatiladi.

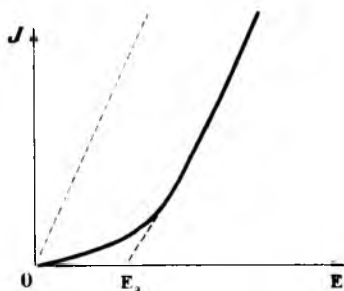


2.3-rasm

Shuningdek, hozirgi kunda turli yoqilg'i energiyalarini olish uchun har xil yonilg'i va texnik moslamalardan foydalangan holda boshqa tipdagi elektrokimyoviy elementlar ishlab chiqilgan, masalan $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, $C + O_2 \rightarrow CO_2$ va boshqalar.

Amalda biror moddaning ajralib chiqishi uchun kerak bo'ladigan ajralish potentsiali ba'zi sabablarga ko'ra shu moddaning muvozanat potentsialiga nisbatan ko'p bo'ladi. Bu hodisaga elektroddagi o'ta kuchlanish yoki o'ta kuchlanish potentsiali deyiladi.

Moddalarning elektroliz vaqtida ajralib chiqishi uchun kerak bo'lgan minimum F'Yuk qutblanish EYuk sidan anchagina ko'p bo'lishi kerak. Bu hol elektrolizdagi o'ta kuchlanish deyiladi



2.4-rasm. Kuchlanishni (E) tok kuchiga (I) bog'liqligi.

E_2 – ajralish kuchlanishi.

O'ta kuchlanish potentsiali qutblanish egri chizig'i usuli bilan aniqlanadi. Qutblanish egri chizig'i usulini kislorod hamda vodorodning ajralib chiqishi misolida ko'rib chiqaylik. Sulfat kislota eritmasiga platina elektrod tushirilib tashqi elektr manbaidan kelayotgan kuchlanish asta-sekin oshirib borilsa va shu bilan birga eritmadan o'tayotgan elektr oqimining kuchi milliampermetr yordamida va elektroddagi potentsial millivoltmetr yordami bilan o'lchab borilsa, II.4-rasmda ko'rsatilgan grafik hosil qilinadi. Grafikda absissalar o'qiga elektroddagi potentsial π , ordinatalar o'qiga esa elektr oqimi kuchi I qo'yiladi, punktir chiziq birinchi xil o'tkazgichlar uchun mansubdir.

Agar elektroddagi potentsial qiymati o'miga tashqaridan berilgan kuchlanish (*elektr yurituvchi kuch*) qo'yilganda ham xuddi 2.4-rasmdagidek grafik hosil bo'ladi.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, tashqi kuchlanish (potentsial) oshishi bilan elektr oqim kuchi dastlab sekin oshadi, agar elektrodlarga tashqaridan beriladigan EYuk ajralish kuchlanishidan kam bo'lsa, ajralish kuchlanishigacha elektrolitdan juda kuchsiz elektr oqimi o'tadi. Bu – ajralish kuchlanishigacha bo'lgan oqimga **qoldiq oqim deyiladi**. Qoldiq oqim sohasida katodning potentsiali normal vodorod potentsialiga nisbatan musbatroq, anodning potentsiali normal kislorod elektrod potentsialiga nisbatan manfiyroq bo'ladi. Tashqi kuchlanish (*potentsial*) ma'lum miqdorga yetgandan so'ng esa elektr oqimi kuchi tez oshib ketadi. Bu hol tashqi kuchlanish qutblanish elektr yurituvchi kuchidan (*yuqoridagi misolda tashqi manbaidan beriladigan elektr yurituvchi kuch kislorod hamda vodorod elektrodlaridan tuzilgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchidan*) ortiq bo'lgandagina yuz beradi.

Egri chiziqqa o'tkazilgan urinmaning absissalar o'qi bilan kesishgan nuqtasi ajralish kuchlanishi (E_d) ni ko'rsatadi.

H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, NaOH, KOH larning ajralish potentsiali qariyb bir xil bo'lib, taxminan 1,70 v ga tengligi ko'rinib turibdi. Buning sababi shuki, bu elektrolitlarning elektrolizi natijasida suv parchalanib, katodda vodorod, anodda esa kislorod ajralib chiqadi. Aslida bu elektrolit eritmalarining elektrolizlanish natijasida

suvi parchalanib, katodda vodorod, anodda esa kislorod ajralib chiqadi. Aslida bu elektrolitlarning ajralish kuchlanishi quyidagi galvanik elementning elektr yurituvchi kuchiga (1,07 V ga) teng bo'lishi kerak edi:



Demak, kislorod hamda vodorod elektrodalarda o'ta kuchlanish $\eta = 0,63$ v ga teng, ya'ni:

$$\eta = E_a - E_q \quad (2.3)$$

bu yerda, E_a –ajralish kuchlanishi, E_q –qutblanish elektr yurituvchi kuchi; η –o'ta kuchlanish. Bu o'ta kuchlanish elektrodlardagi o'ta kuchlanishlar qiymatini yig'indisiga teng.

Shunday qilib, o'ta kuchlanish-ajralish kuchlanishi bilan elektrodlardagi muvozanat potentsiallari ayirmasi, ya'ni qutblanish elektr yurituvchi kuchining ayirmasiga teng.

Shuningdek, elektrodning o'ta kuchlanishi quyidagi formula bilan ham hisoblanadi:

$$\eta_a = \varphi_a - \varphi_M \quad \text{yoki} \quad \varphi_a = \varphi_M + \eta_e \quad (2.4)$$

bu yerda: φ_a -elektroddagi ajralish yoki elektrodning erish potentsiali; φ_M -elektrodning muvozanat potentsiali. Demak, moddani ajratib chiqarish uchun ortiqcha energiya (η_e) sarf qilinishi kerak.

Elektrodda gazlar ajralib chiqishi bilan boradigan elektrolizlar boshqa elektrolizlardan o'ziga xos bir qancha xususiyatlari bilan farq qiladi. Bu xususiyatlar ichida eng ahamiyatlisi elektrodda *gaz ajralib chiqishi uchun juda ko'p elektr energiyaning kerak bo'lishidir*, ya'ni o'ta kuchlanishning katta bo'lishidir. Elektroliz yo'li bilan gazlarni olish uchun sarf bo'ladigan elektr energiya bu reaksiya uchun termodinamika usulida hisoblangan nazariy energiyadan bir necha marta ko'p bo'ladi. Sanoatda elektrokimyoviy usul bilan kislorod, vodorod, xlor singari gazlar ko'p miqdorda olinadi. Shuning uchun elektrolizda ortiqcha sarf bo'ladigan elektr energiyasini kamaytirish katta amaliy ahamiyatga ega.

O'ta kuchlanish miqdori bir qancha omilga, masalan, elektrolitning tabiati va elektrolit eritmaning konsentratsiyasiga, elektrod sifatida ishlatilgan metallning tabiatiga va uning sirtiga qanday ishlov berilganligiga, asosan elektr oqimining zichligiga va temperaturaga bog'liq.

O'ta kuchlanish hodisasi katta amaliy ahamiyatga ega. Vodorodning o'ta kuchlanishi juda mukammal tekshirilgan. Hozir o'ta kuchlanishga kinetik omillar sabab bo'lsa kerak, degan fikrlar ham bor.

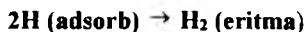
Vodorodning katodda ajralib chiqishi birin-ketin boradigan quyidagi jarayonlardan iborat:

1. Katod qismida kamaygan vodorod ionlarining o'rmini qoplash uchun eritmada H_3O^+ ionlari katodga diffuziyanadi.

2. Hidroksoniy H_3O^+ ionida proton H^+ suv bilan mustahkam bog'langan. Degidratatsiya $H_3O^+ \rightarrow H_2O + H^+$ bo'lmagan turib gidroksoniy zaryadsizlanmaydi.

3. Vodorod ioni katodda zaryadsizlanib, neytral atomga aylanadi va elektrodga adsorbtsiyanadi: $H^+ + e^- \rightarrow H$

4. Katod yuzasi adsorbtsiyalangan vodorod atomlari bilan to'yingandan so'ng vodorod atomlari molekula hosil qiladi va elektroddan eritmaga o'tadi:



5. Eritma vodorod molekullari bilan to'yingandan so'ng vodorod pufakchalari eritmadan havoga o'tadi.

Vodorodning ajralib chiqishidagi umumiy tezlik eng sekin boradigan jarayon tezligi bilan o'lchanadi, sekin boruvchi ana shu jarayon o'ta kuchlanishga sabab bo'ladi. N.I.Kobozev fikricha bu sekin boruvchi jarayon atomlarning molekulaga aylanishi $2H^+ \rightarrow H_2$ jarayonidir. A.Frumkin fikricha esa bu zaryadsizlanish $H^+ + e^- \rightarrow H$ jarayonidir. Shunday qilib, hozirgacha o'ta kuchlanish nazariyasida o'ta kuchlanishlarning sababi to'g'risida ma'lum bir fikrga kelingan emas.

Eritmalar aralashmasidan qaysi modda oson va boshqalaridan oldin ajralib chiqishi tartibini belgilashda kuchlanishlar qatori bilan bir qatorda o'ta kuchlanishni

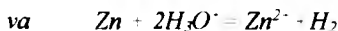
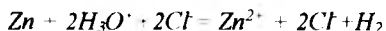
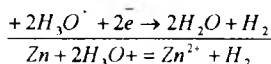
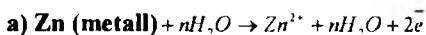
ham e'tiborga olish kerak. Masalan, kuchlanishlar qatorida Fe, Pb, Zn lar vodoroddan yuqorida turadi. Shuning uchun oldin vodorod, so'ngra metallar ajralib chiqishi kerak edi, lekin vodorod o'ta kuchlanishi yuqori bo'lganligi uchun bu metallarning ajralib chiqish potentsiali vodorodnikidan kam bo'ladi va elektroliz vaqtida vodorod bu metallardan keyin ajralib chiqadi. Qo'rg'oshinning normal potentsiali $\varphi_{0\text{Pb}} = -0,12 \text{ v}$ vodorodniki esa $\varphi_{0\text{H}_2} = \pm 0,0$ ga teng.

Qo'rg'oshin elektrodda vodorodning o'ta kuchlanishi $\eta = 0,64$ ga teng. Demak, o'ta-kuchlanish hisobga olinganda, kuchlanish qatorida vodorod qo'rg'oshindan yuqorida turadi. Tashqaridan eritmaga beriladigan elektr oqimining kuchlanishini oshira borish natijasida katod elektrodda potentsial $\varphi = -0,12$ voltga etganda qo'rg'oshin va $\varphi = -0,64$ voltga etganda vodorod ajralib chiqish boshlaydi. Elektrolizda, demak, oldin qo'rg'oshin so'ng vodorod ajralib chiqadi. Qo'rg'oshin vodorodni uni neytral birikmalardan siqib chiqara olmaydi.

0,1 M ZnSO_4 eritmada $\varphi_{0\text{Zn}} = -0,76 \text{ v}$ ga teng, rux elektrodda vodorodning o'ta kuchlanish potentsiali $\eta = -0,7 \text{ v}$ ga teng. Demak, bu sharoitda kuchlanish qatorida vodorod ruxdan yuqorida turadi. Tashqi manbadan beriladigan elektr oqimining kuchaytirib borilganda, katodda potentsial $-0,522 \text{ v}$ ga etganda rux va $-0,7 \text{ v}$ ga etganda vodorod ajralib chiqadi. Xuddi shunday $\varphi_{0\text{Zn}} = -0,76 \text{ v}$. Rux elektrodda vodorodni o'ta kuchlanish potentsiali $\eta_{\text{H}} = -0,7 \text{ v}$, natriy sulfat eritmasida vodorodning muvozanat potentsiali $\varphi_{\text{a(H}_2)} = -0,41 \text{ v}$, demak, neytral eritmada rux elektrodda vodorodning ajralib chiqish potentsiali $\varphi_{\text{a}} = -1,11 \text{ v}$. Demak, elektrolizda rux $\varphi_{\text{a(Zn)}} = -0,76 \text{ v}$ da, vodorod esa $\varphi_{\text{aH}_2} = -1,11 \text{ v}$ da ajralib chiqadi. Demak, o'ta kuchlanish e'tiborga olinsa kuchlanish qatorida vodorod ruxdan yuqori turadi. Demak, rux vodorodni uning birikmasidan siqib chiqara olmaydi. Bundan $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ reaksiyasi bormaydi, degan xulosa chiqadi. Lekin amalda bu reaksiya boradi, laboratoriyada Kipp asbobida shu reaksiya yordamida vodorod olinadi-ku?

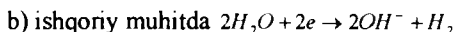
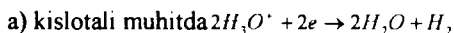
$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ reaksiyasi yig'indi reaksiya bo'lib, u elektrokimyoviy reaksiyadir. Rux plastinkasi HCl eritmasiga tushirilganda bir qism rux elektrokimyoviy

viy eriydi, ya'ni Zn^{2+} holida eritmaga o'tadi ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$). Bu reaksiya natijasida hosil bo'lgan elektron plastinka yuzasida qolib, uni manfiy zaryadlaydi va kation (Zn^{2+} , H_3O^+) lar tortilib elektr qo'sh kavati hosil bo'ladi. Elektrod potentsiali katta bo'lganligidan H_3O^+ ioni rux yuzasidan elektronlarni olib zaryadsizlanadi. Ruxning yangi portsiyalari elektrokimyoviy erib, muvozanat potentsiali (muvozanat) tiklanadi. Shunday qilib birin-ketin quyidagi jarayon boradi:

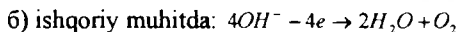
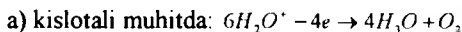


Bu tenglamalardan *a* va *b* larning bir xil natija berishi yuqorida bayon etilganlarni tasdiqlaydi.

Tarkibida kislorod bo'lgan kislotalar, ishqorlar va ishqoriy er metallar tuzlari gidrolizida *katodda vodorod ajraladi*:



Anodda kislorod ajralib chiqadi:



Akkumulyatorlarning ishlashi ham vodorodning yuqori o'ta kuchlanishiga asoslangan, aks holda zaryadlanish jarayonida akkumulyatorlarda vodorod ajralib chiqar edi.

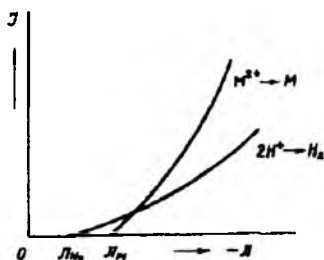
Moddalarni elektrodlarda ajralib chiqish tartibi elektrodning qaysi materialdan yasalganligiga ham bog'liq. Simobdan boshqa hamma elektrodlarda yuqorida bayon etilgan mulohazalar o'z kuchini saqlab qoladi. Agar elektrod sifatida simob olinsa,

yuqoridagi tartib buziladi. Masalan, KCl eritmasi simob elektrod yordamida elektroliz qilinganda katodda vodorod emas, balki kaliy ajralib chiqadi. Bunga asosiy sabab, kaliyning simobga moyilligi, ya'ni amalgama hosil qilish xususiyatining kuchliligidir.

KATIONLARNING BIRGALIKDA QAYTARILISHI

Ko'pincha kerakli metallning katodda qaytarilishi va metall holida ajralib chiqishi, eritmada mavjud bo'lgan aralashmadagi kationlarning va vodorod ionining birgalikda qaytarilishi, ya'ni *ajralib chiqishi* bilan murakkablashadi. Bu metallar aralashmalarini elektrokimyoviy tozalash (rafinatsiyalash), ba'zi metallarning yuzasini boshqa metallar bilan qoplash (*tillalash, kumushlash, xromlash*) kabi jarayonlarida katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgan muammodir. Masalan, rux tuzlarining suvdagi eritmasi elektroliz qilinganda rux bilan birgalikda vodorod ham ajralib chiqadi. Tuzlarning suvdagi eritmalarida (*katodda*) bu tuzning kationi bilan bir qatorda vodorod ionlari ham mavjud bo'ladi.

Vodorod ionlarning konsentratsiyasi eritmaning OH^- qiymati bilan aniqlaniladi. Agar katod elektrodining potentsiali vodorod ionining muvozanat potentsialidan manfiyroq qiymatda bo'lsa, ikkala ion ham birgalikda qaytariladi. Agar metall ionining eritmadagi muvozanat potentsiali, vodorod ionining shu eritmadagi muvozanat potentsialidan manfiyroq bo'lsa, katod kuchli qutblangan holda ionlarning muvozanat potentsiallariga nisbatan musbatroq potentsialga ega bo'lganda ham ikkala ion birgalikda qaytariladi. 2.5-rasmda metall va vodorod ionlari uchun qutblanish egrisi sxematik ravishda tasvirlangan. Rasmda ko'rsatilgandek, metallning muvozanat potentsiali φ_M vodorodning muvozanat potentsialidan (φ_H) manfiyroq (*rux, vodorod ionlarida shu hol mavjud*). Vodorod ionining qaytarilishi katta o'ta kuchlanish bilan boradi, shunga ko'ra uning kuchlanish egrisi yotiqroq bo'ladi (*2-chiziq*), metall ionining qaytarilishi kichik o'ta kuchlanish bilan boradi, shunga ko'ra, u keskinroq o'zgaradi (*1-chiziq*).



2.5-rasm. Metall va vodorod ionlarining birgalikda qaytarilishi uchun qutblanish egri chizig'i

Elektrod potentsiali – φ_H nisbatan musbatroq bo'lganda, vodorod ham, metall ham qaytarilmaydi, agar elektrod potentsiali φ_H va φ_M oralig'ida bo'lsa, faqat vodorod ioni qaytariladi, metall ioni qaytarilmaydi. Elektrod potentsiali φ_M dan manfiyroq bo'lganda, vodorod metall ioni birga qaytariladi.

1- chiziq 2-chiziqqa nisbatan keskin o'zgarganda, qutblanishning oshishi, ya'ni qutblanish EYuk ning oshishi (φ -potentsialning o'ng tomonga siljishi) metall ionining oqim bo'yicha unumini oshiradi.

Eritma tarkibining o'zgarishi ham metallga nisbatan unumni o'zgartiradi, bunda φ_H va φ_M larning qiymati ham o'zgaradi. $[H^+]$ kamayishi, ya'ni eritma P_H ning oshishi, φ_H ni manfiy qiymati bo'lishiga olib keladi. H^+ muvozanat potentsiali o'ng tomonga siljiydi, M^{2+} -ioni-ning muvozanat potentsiali musbatlashadi (chapga siljiydi), natijada metallni chiqish unumi oshadi.

2.2. QO'SH ELEKTR QATLAMINING TUZILISHI, TEZLIGI VA ELEKTROLIZNING AMALIY AHAMIYATI

«Metall - eritma» chegarasida elektr potentsiallarini vujudga kelishi baxs etilganda, elektr qo'sh qatlami (EQQ) to'g'risida qisqacha soddalashtirilgan holda to'xtalib o'tilgan, lekin uning tuzilishi ustida so'z bormagan edi. «Metall – eritma» chegarasida bir necha xil potentsiallar vujudga keladi, ularning algebraik yig'indisi muvozanat vaqtidagi elektrod potentsialini beradi. Muvozanat potentsiali EQQ - ning

tuzilishiga bog'liq emas.

Elektrokimyoviy reaksiyalar, jumladan, elektroliz ma'lum tezlik bilan boradi, ya'ni elektrodda jarayon (*oksidlanish yoki qaytarilish reaksiyasi*) borishi uchun, ion *EQQ* – o'tib yo eritmadan elektrodga yoki aksincha elektroddan eritmaga o'tishi kerak, bu o'tishning tezligiga *EQQ* – ning elektr maydoni ta'sir ko'rsatadi. Shunga ko'ra vakt omilini e'tiborga olish kerak bo'ladi. Bu amaliy va nazariy ahamiyatga ega. Elektrokimyoviy reaksiyalarning tezligi, mexanizmi va turli omillarning bu tezlikka ta'siri elektr qo'sh qatlami tuzilishiga bog'liq. Elektr qo'sh qatlami hosil bo'lishi, metall - eritma chegarasida vujudga keladigan potentsiallar, elektr qo'sh qatlami tuzilishi to'g'risida qisqacha baxs etamiz.

Elektr qo'sh qatlami to'rt xil jarayonlar natijasida vujudga kelishi mumkin:

1. Elektr qo'sh qatlami ion almashinishi natijasida hosil bo'ladi,

2. Kimyoviy kuch ta'siri natijasida metall yuzasida kation va yoki anionlar to'planishi mumkin. Bu hodisa o'ziga xos (*spesifik*) adsorbtsiya deyiladi. Ayniqsa *anionlar kationlarga nisbatan bu xil adsorbtsiyaga ko'proq moyil*. Faraz qilaylik, elektrod zaryadlanmagan bo'lsin, bu xil adsorbtsiya natijasida elektrod yuzasida to'plangan anionlar, eritmadagi kationlarni o'ziga tortishi natijasida elektr qo'sh qatlami vujudga keladi. Agar ion almashinish natijasida, elektrod musbat zaryadlangan bo'lsa elektrostatik tortishuv natijasida, zaryadsiz elektroddagiga nisbatan anionlarning tuplanishi ortadi, agar elektrod manfiy zaryadlangan bo'lsa, aksincha kamayadi. Agar metall yuzasida va eritmada ham elektr zaryadi bir xil ishorali bo'lsa, almashinish va adsorbtsion elektr qo'sh qatlamlarning potentsiali qo'shiladi, aks holatda esa ayriladi.

Agar eritmada qutblangan molekullar bo'lsa, ular o'z qutblari bilan, ya'ni elektrod manfiy zaryadlangan bo'lsa musbat qutblari bilan va aksincha, elektrod musbat zaryadlangan bo'lsa, manfiy qutblari bilan tortiladi. Suv eritmalarida suv dipollari adsorbtsiyalangan bo'ladi va natijada *EQQ* – hosil bo'lib, potentsial vujudga keladi.

Metalldagi (*elektrod*) elektron gaz, metall kristall chegarasidan chiqishi

natijada metall yuzi manfiy, ichkarisi esa musbat zaryadlanishi natijasida elektr qo'sh qatlami hosil bo'ladi va potentsial vujudga keladi.

Shunday qilib, to'rt xil jarayon natijasida elektr qo'sh qatlami hosil bo'ladi, ya'ni *to'rt xil potentsial vujudga keladi*. Bularning algebraik yig'indisi muvozanat potentsialini beradi. Agar bu potentsiallarning algebraik yig'indisi nolga teng bo'lsa, elektrod yuzasida no'l potentsial bo'ladi; No'l potentsialga nisbatan o'lchangan potentsial mutlaq (*absolyut*) no'l potentsial deyiladi.

Har qanday elektrolit eritmada kation(C_K) va anionning (C_A) konsentratsiyasi teng $C_K = C_A$ ba eritma elektro-neytral bo'ladi. Yuqorida bayon etilgan turlicha elektr qo'sh qatlami hosil bo'lishi natijasida elektrod chegarasidagi suyuq qavatda A kation yoki anion miqdori ortiqcha bo'ladi ($C_K > C_A$ **yoki** $C_K < C_A$). Elektrodan ancha uzoqda yana $C_K = C_A$ bo'ladi. Elektrod atrofidagi suyuq qatlam ikki qavatdan iborat bo'ladi. Elektrod yuzasidan solvatlangan ion radiusi doirasigacha bo'lgan elektr qo'sh qatlam «*zich*» qatlam deyiladi, bu qatlamning qalinligi angstromda o'lchanadi va bu qatlamda kation yoki anion ortiqcha bo'ladi. Bu qatlamdan eritmaning quyi qismiga kirgan sari C_K va C_A – o'zaro tenglasha boradi, bu qatlamga elektr qo'sh qatlamning diffuzion qatlami deyiladi. Diffuzion qatlamda potentsiallar qiymati borgan sari kamaya boshlaydi va oxirida potentsial vujudga kelmaydi. Bu qatlamning qalinligi eritmaning tabiatiga va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, taxminan 10^{-4} mm atrofida bo'ladi. Elektr qo'sh qatlamning qalinligi shu ikki qatlamning yig'indisiga teng bo'ladi.

Chegarali oqim. Katod maydonida kationning qaytarilishi $M^+ + e \rightarrow M$ natijasida, katod yuzasida kationning konsentratsiyasi kamayadi, natijada elektr qo'sh qatlamdagi muvozanat buziladi, ionning oldingi konsentratsiyasiga keltirish, muvozanat holatni qaytadan tiklash, ya'ni katod maydoniga eritma hajmidan yangi ionlarning kelishi bilan amalga oshadi. Ionlarning elektrod yuzasiga kelishi ikki omil natijasida sodir bo'ladi:

1) katod maydonida kation konsentratsiyasining o'zgarishi, elektrod yuzasida kationlar konsentratsiyasining o'zgarishiga olib keladi. Natijada elektrod yuzasida va

eritmada kationning konsentratsiyasi har xil bo'ladi. Mana shu farq natijasida kation eritma xajmidan elektrod yuzasiga diffuziylanib keladi;

2) kationlar elektr maydon ta'sirida ham eritma ichidan elektrod yuzasiga keladi. *Diffuzion jarayon natijasida kationlarning olib o'tgan elektr zaryadi chegarali oqim deyiladi*

ELEKTROKIMYOVIY REAKSIYALAR TEZLIGI

Muvozanat potentsialidan farq qiladigan potentsialning mavjudligidan, vaqt o'tishi bilan elektrod yuzasida boradigan jarayonga – **elektrod jarayon** deb ataladi. Bu jarayon murakkab bo'lib, u bir qancha bosqichdan tashkil topadi. Ion ishtirokida yangi moddaning hosil bo'lishi bilan elektrod yuzasida boradigan jarayonni ma'lum tezlikda boradigan bir qancha bosqichlarga bo'lish mumkin:

1-bosqich: zich qatlamda ion reaksiyaga kirishganligi sababli uni zich qavatdagi konsentratsiyasi eritma ichidagi konsentratsiyadan kam bo'ladi. Reaksiya davom etishi uchun ionni zich qatlamga uzluksiz keltirib turish kerak. Buning uchun, ionlar eritma ichkarisidan *EQQ*ning tashqi chegarasiga, ya'ni diffuzion qavatning tashqi chegarasiga keladi, so'ng diffuzion qatlamdan o'tib (*bu qatlamda ionga EQQ potentsiali ta'sir qiladi*) zich qatlamga keladi.

2-bosqich: elektrokimyoviy reaksiya – *EQQ* zich qatlamidagi ionlar reaksiyaga kirishishadi. Bu reaksiya natijasida ion solvat qatlamini va zaryadini yo'qotadi (*qaytariladi yoki oksidlanadi*).

3-bosqich: elektrodda yangi modda hosil bo'lishi bilan bog'langan bosqichlar. Bu holda quyidagilarni e'tiborga olish kerak:

a) agar bu mahsulot gaz holida bo'lsa (*masalan, H_2 , O_2*), ajralib chiqqan bu atomlardan molekulalarning hosil bo'lishi va bu molekulalarning pufakchalar hosil qilib, elektrod yuzasidan ketishi;

b) agar bu mahsulot qattiq holatda bo'lsa, masalan, bu metalli atomlarni biri-biri bilan birlashib kristall hosil qilishi;

v) agar bu mahsulot eritmada qoladigan ion bo'lsa (*masalan: Fe^{3+} ni Fe^{2+} gacha qaytarsa*) temir elektrod yuzasidan Fe^{3+} ionining eritmaga o'tishi kuzatiladi.

Kimyoviy kinetika qoidasiga binoan, agar jarayon birin-ketin boradigan bir qancha bosqichlardan iborat bo'lsa, umumiy jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi, ya'ni jarayonning tezligi *eng sekin boradigan bosqich tezligiga teng bo'ladi*. Lekin «tez», «sekin» – so'zidan bu jarayonlarning imkoniyatini tushunish kerak. *Masalan*, elektrokimyoviy reaksiya tezligi diffuziya tezligidan katta bo'lsa, elektrod yuzasida reaksiya tez borishi mumkin. Lekin diffuziya tezligi kichik bo'lgani uchun vaqt birligi ichida, diffuziya zich qavatga yetarli miqdorda ionlarni keltira olmaydi va natijada reaksiya sust boradi, ya'ni *reaksiyaning tez borishiga diffuziya xalal beradi*. qaysi bosqich sekin borishiga qarab, elektrod yuzasida boradigan jarayon diffuzion yoki elektrokimyoviy sohalarda boradi. Bunda elektrokimyoviy reaksiya tezligi *diffuzion kinetika va elektrokimyoviy kinetika* bilan belgilanadi.

Diffuziya tezligiga, eruvchi va erituvchining tabiati, harorat va eritmaning elektrod atrofida turli sabablar bilan chayqalishiga (*harakatiga*) bog'liq, eritmani muntazam ravishda aralashtirib, uning tezligini bir muayyan holatda ushlab turish mumkin. Muvozanat potentsiali mavjudligida, metall ionining eritmaga o'tishi va, aksincha, metall ionining eritmadan elektrodga o'tish jarayoni to'xtamaydi faqat bu ikki qarama-qarshi jarayonning tezliklari tenglashadi. Shunga ko'ra, sistemaning fazalarida (*elektrod va eritmada*) makroskopik o'zgarish bo'lmaydi, ularning tarkibi va ayrim fazalarning massasi o'zgarmaydi.

Potentsial muvozanat potentsialidan farq qilganda, oksidlanish-qaytarish reaksiyalarining tezligi teng bo'lmaydi. Bu tezliklarning farqi elektrokimyoviy reaksiya tezligiga teng bo'ladi. Mavjud potentsialning muvozanat potentsialidan farqi oshgan sari, umumiy tezlik ham osha boradi.

Solishtirma tezlikni elektr zichligi orqali ifodalash mumkin. Reaksiya tezligi yuza birligida va vaqt birligida bir fazadan ikkinchi fazaga (elektrod eritmach) o'tgan elektronlar soni bilan o'lchanadi. Bu vaqt ichida qancha ko'p ion o'tsa, elektrodagi elektr zichligi (i) ham shuncha ko'p bo'ladi. Anod maydonida boradigan oksidlash reaksiyasini tezligini i_a , katod maydonida boradigan qaytarilish tezligini i_k -bilan

ishoralanadi (k , a ishoralari kation va anionga mansub)

$$i_a = k_a a e^{-\frac{B}{RT}} \quad (2.6)$$

$$i_k = k_k a e^{\frac{E}{RT}} \quad (2.7)$$

Metall yuzasidan kation eritmaga o'tishi bilan yuzada kationning termodinamik aktivligi amalda o'zgarmaydi. Chunki eritmaga o'tayotgan kationning miqdori metall yuzasidagi kationning miqdoridan ancha kam. Shunga ko'ra, metall yuzasidagi kationning miqdori (aktivligi) amalda o'zgarmaydi. Metallning juda kam qismi ion holida eritmaga o'tishi bilan metallning konsentratsiyasi o'zgarmaydi - birga teng boladi ($C_{mem} = I$).

Elektrod potentsiallarining o'zgarishi elektrokimyoviy reaksiyalarning tezligini o'zgartiradi. Berilgan potentsialning muvozanat potentsialidan farqi ortgan sari tezligi ham oshib boradi, elektrokimyoviy reaksiyalarda potentsiallar farqi o'zgarishi bilan aktivlanish energiyasining (E) qiymati o'zgaradi, potentsiallar farqi ko'paygan sari E - ning qiymati kamayadi. Potentsiallar farqini osonlik bilan o'zgartirish mumkin. Shunday qilib, elektrokimyoviy reaksiyalarda aktivlanish energiyasini bevosita o'zgartirish bilan reaksiya tezligining o'zgarishini idora qilish mumkin.

TUZ SUYUQLANMALARINING ELEKTROLIZI

Xozir sanoatda keng miqyosda katta miqdorda turli metallar va gazlarni olishda suyuqlanmalarining elektroliz usuli keng qo'llaniladi. Ko'pgina yengil metallar va qiyin suyuqlanuvchi metallar, masalan, **alyuminiy, magniy, litiy, natriy, kaliy, berilliy, kaltsiy, sirkoniy, tantal, shuningdek, ftor, xlor** kabi gazlar olinadi. Bundam tashqari metallarni tozalashda (*rafinatsiya*), qotishmalar olishda ham qo'llaniladi.

Katodda suyuq metallar (*alyuminiy, magniy, natriy, litiy va hokazo*) olinadi. Katod sifatida turli metallarning suyuqlanmasini qo'llab turli krtishmalar olinadi. qattiq holdagi metall katodni qo'llab, qiyin eruvchi metallar olinadi. Anodda esa gazlar olinadi.

Suyuqlanmada elektrolizning tezligi suvli elektrolit eritmasiga nisbatan **25-100**

marta tez boradi. Suyuqlanmalar elektrolizida oqim zichligi 100 kA/m^3 ga etadi, suvli eritmalarida esa atigi 1 kA/m^3 bo'ladi. Bu katta manfiy muvozanat potentsialiga ega bo'lgan metallarni (kuchlanish katorida vodoroddan ancha yuqorida turgan metallar) katodda ajratib olishga imkon beradi.

Bu usulning kamchiligi – ko'p elektr energiya sarflanishi va ish jarayoni katta xarajat talab qilishi, fluor va xlor kabi zararli gazlarni olishda atrof muhit muhofazasiga katta e'tibor qilish kerakligidir.

Suvli eritmalarida, moddalarning elektrodda ajralib chiqish tartibini ularning kuchlanishlar qatoridagi o'zmi (*o'z kuchlanishni e'tiborga olgan holda*) bilan belgilanadi. Tuzlarning suyuqlanmalari elektrolizda moddalarning elektrodda ajralib chiqish tartibini belgilovchi bunday yagona o'lcham (*qator*) yo'q.

Agar bitta tuzning suyuqlanmasi elektrolizlanayotgan bo'lsa, yuqori haroratda ionlar kuchli harakat qiladi. Kationni elektrodan eritmaga yoki aksincha, eritmadan elektroddga o'tishi, ya'ni kation almashinuvi natijasida hosil bo'lgan elektr oqimi (i_0) juda katta qiymatga ega bo'ladi ($I=5-33 \text{ kA/m}^3$ ga yetadi). Suvli elektrolit eritmalarida $I=10^{-2}-10^{-6} \text{ kA/m}^3$ bo'ladi. Shular natijasida kontsentratsion qutblanish deyarli bo'lmaydi va o'z kuchlanish juda kichik bo'ladi. Elektrod qutblanish deyarli bo'lmaganligidan elektrodslarni musbatlanish va manfiylanishi (elektrodda potentsiallarning o'zgarishi juda kam) muvozanat potentsiaddan juda kam farq qiladi (2-3 mv chegarasida bo'ladi). Agar har xil tuzlar aralashmasi suyuqlanmasi elektroliz qilinsa, boshqa (aralashgan) ionlar ta'sirida asosiy metall ionining kontsentratsiyasi elektrod o'zgarishi va demak, kontsentratsion qutblanish sodir bo'lishi mumkin. Kimyoviy qutblanishning ta'siri kuchsiz bo'ladi.

Elektroliz jarayoniga elektrolit suyuqlanmaning qator fizik kimyoviy xossalari – *qovushqoqligi, sirt tarangligi, to'yingan bug' bosimi, dastlabki mahsulot va hosilalarning tarkibi, shuningdek, o'z tayotgan elektr oqimining zichligi ta'sir qiladi.*

Qovushqoqlik o'zgarishi bilan ionlarning harakat tezligi o'zgaradi va natijada elektr o'tkazuvchanlik ham o'zgaradi. Lekin suyuqlanmalarning qovushqoqligi kichik bo'ladi, shunga ko'ra, uning ta'siri kuchsiz bo'ladi.

Elektroliz unumi. Suvli elektrolitlar elektrolizida elektroliz unumining kamayishi sabablaridan biri katodda kerakli metall bilan birgalikda vodorodning ajralib chiqishidir. Katod va anoddagi elektroliz maxsulotlarini elektrolit bilan o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishib dastlabki moddani hosil qilishidir.

Suyuqlanmalar elektrolizining o'ziga xos suvda eritilgan elektrolitlar elektrolizidan farqi, anod effekti deb ataluvchi hodisadir. Anodda to'planib qolgan gazlar elektrod yuzasiga adsorbilanib (*o'rab olib*) elektr oqimi o'tishini qiyinlashtiradi, elektrodda o'ta kuchlanishni oshiradi, natijada sistemada elektr oqimi kamayadi, bu esa ortiqcha energiya sarf qilishni talab qiladi.

ELEKTROLIZNING AMALIY AHAMIYATI

Elektroliz jarayonidan sanoatda turli maqsadlarda keng foydalaniladi. Elektrokimyoviy yo'l bilan turli reaksiyalarni o'tkazish mumkin, hatto izotermik (**F, G**) energiyalarning ortishi bilan boradigan va demak, oddiy sharoitda qiyin yoki butunlay bormaydigan reaksiyalarni ham amalga oshirish mumkin. *Masalan*, suvni osonlik bilan uy harorati sharoitida vodorod va kislorodga ajratish mumkin. Elektroliz usuli bilan *alyuminiy, magniy singari metallar, ularning tuzlari eritmasidan gaz holdagi xlor, ishqorlar*, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bilan *organik moddalar* olinadi. Biz quyida keng tarqalgan elektrolizlardan ba'zilarini keltirib o'tamiz.

Ammiak ishlab chiqarish uchun kerakli vodorod suvni elektroliz qilish yo'li bilan olinadi. Suv elektrni yomon o'tkazgani uchun suvga ozroq elektrolit qo'shiladi. Lekin qo'shilgan elektrolit kationining ajralish potentsiali vodorod kationikiga qaraganda anchagina manfiyroq bo'lishi kerak. Keyingi vaqtda bu maqsad uchun vodorod tabiiy gaz CH_4 dan olinib boshlandi. Elektroliz yo'li bilan ko'p miqdorda xlor olinadi.

Ba'zi maqsadlar uchun sof metall ishlatish kerak. Lekin kimyoviy yo'l bilan sof metall, *masalan*, mis olish juda qiyin. Sof holdagi metallar faqat elektroliz yo'li bilan olinadi. Bu usulga metallarni tozalash (*rafinatsiya*) deyiladi.

Toza mis olishda elektrolizdan keng foydalaniladi. Elektrolit sifatida H_2SO_4 va

CuSO_4 , anod sifatida esa tozalanmagan (*kimyoviy yo'l bilan olingan*) mis tayoqchasi, katod sifatida toza mis plastinka ishlatiladi. Elektroliz natijasida anoddagi mis erib, katodda toza mis ajralib chiqadi. Turli qo'shimchalar eritmada qoladi yoki eritma tagiga cho'kadi. Bu yo'l bilan tozaligi 99,9 % bo'lgan mis olish mumkin.

Elektrolizdan *galvanoplastikada* va metall buyumlarning sirtlarini boshqa metall bilan qoplashda keng foydalaniladi. Metall buyumlarning sirtini *xromlash*, *nikellash*, *qalaylash*, *kumushlash* va boshqa shu singari ishlar xammaga ma'lum va ko'p tarqalgan jarayonlardir. Metall buyum xrom bilan qoplanga, u korroziyaga chidamli bo'lishi bilan birga, uning mustahkamligi oshadi, ishqalanganda yoyilmaydigan bo'lib qoladi. Galvanoplastika ham tozalash jarayoniga o'xshashdir. Anod sifatida qoplovchi metall, katod sifatida esa qoplanishi kerak bo'lgan metall olinadi.

Katodda metallarni qaytarish bilan olinadigan cho'kma (*qoplanma*) tuzilishi, qoplanmaning texnik sifatini belgilaydi. qoplanma (*cho'kma*) zich joylashgan kichik kristallardan iborat bo'lishi kerak, bunga tegishli tarkibdagi eritmadan foydalanish va elektrolizni ma'lum sharoitda olib borish kerak bo'ladi. Cho'kma (*qoplanma*) hosil bo'lganda ikki jarayon yonma-yon boradi. Kristallanish markazlarining hosil bo'lishi va mavjud kristall markazlarining o'sishi. Bu nisbatga eritmada turli aralashma va boshqa faktorlarni hisobga olmaganda elektrodda elektr kuchining zichligi katta ta'sir ko'rsatadi. Elektrodda elektr oqimi kuchi oshgan sari, ya'ni oqim zichligi oshgan sari kristallanish markazlarining hosil bo'lish ehtimoli oshadi. Natijada kristallarning shakllanishi – *o'sishi tezligi ortadi*, ajralib chiqayotgan kristallarning o'lchami katta bo'ladi, zichlanmagan qoplanma (*cho'kma*) olinadi.

Mayda donali va zich joylashgan qoplanma (*cho'kma*) olish uchun, katodda elektr oqimining zichligi mumkin qadar kichik bo'lishi kerak, bunda kristallanish tezligi kichik bo'ladi. Eritma konsentratsiyasi (*masalan*, AgNO_3 suvdagi eritmasi) kamaygan sari kristallarning ajralish tezligi oshadi. Lekin eritma konsen-tratsiyasini o'ta kamaytirish o'rinsiz natijalarga olib keladi. Modda, ya'ni katod sirtida metall g'ovak, zichlanmagan dispers holda ajralib chiqadi va ajralgan metall zarrachalari

bu-birga bo'sh yopishib turadi. *Elektrometallurgiya elektroliz hodusasiga moslangan-dir.*

Qaytariluvchi metallar, *masalan*, temir domna pechida koks bilan qayta-riladi. Lekin bu usulda qiyin qaytariluvchi metallarni olib bo'lmaydi, bunda elektroliz usuli qo'llaniladi. Bunday metallar suvda oson oksidlanadi. shu sababli, ularning suyuqlantirilgan rudalari yoki suvsiz eritmaları elektroliz qilinadi. Masalan, magniy metalli suyuqlantirilgan magniy xloridni, natriy metalli suyuqlantirilgan natriy nitratni, alyuminiy metalli esa suyuqlantirilgan alyuminiy oksid bilan kriolit ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) aralashmasini elektroliz qilib olinadi.

Elektrolizdan *analitik maqsadlar* uchun ham foydalaniladi. Ko'pchilik metallarning o'ta kuchlanish xususiyati juda kuchsiz bo'lgani uchun ularning ajralib chiqish potentsiali muvozanat potentsialiga amalda teng bo'ladi. Shuning uchun eritmada turli metallarning ionlari bo'lsa, elektroliz natijasida ular kuchlanishlar qatori tartibida ajralib chiqadi. Bu hol eritmadagi metallarni elektroliz qilish yo'li bilan miqdor jihatdan analiz qilishga imkon beradi (*har bir jarayondan so'ng katodning massasi aniqlanadi*). Bu usulga elektroanalitik massa usuli deb ataladi

AKKUMULYATORLAR

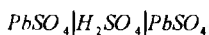
Agar elektrokimyoviy elementga elektr oqimi yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodleri sim bilan tutashtirilsa, yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiya hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi. Kimyoviy energiya elektr energiyaga aylanadi (*element elektr oqimi beradi*). Bunday elektrokimyoviy element *akkumulyator deyiladi*. Shunday qilib, akkumulyatorlar ikkilamchi elektr manbaidir. Akkumulyatorlar zaryadlanganda boradigan reaksiya bilan zaryadsizlanganda boradigan reaksiya bir-biriga qarama-qarshi kimyo-viy reaksiyalardir.

Umuman, hamma *qaytar galvanik elementlar akkumulyator bo'la olishi mumkin*. Lekin ayrim sabablarga ko'ra, masalan, elektr sig'imi kichik bo'lishi, moddalar fizik holatining to'la qaytar bo'lmasligini saqlash natijasida ba'zi kimyoviy va boshqa

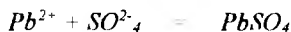
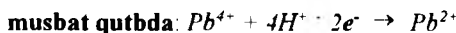
o'zgarishlarning bo'lishi tufayli qaytar galvanik element-larning ko'pchiligi akkumulyator bo'la olmaydi.

Xozirda ikki xil akkumulyator–kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyator ko'p tarqalgan.

Kislotali (qo'rg'oshin) akkumulyator sirti qo'rg'oshin oksid pastasi bilan qoplangan ikki qo'rg'oshin elektroddan iborat. Elektrolit sifatida sulfat kislotaning 25-30 % li eritmasi (solishtirma og'irligi taxminan 1,15-1,21) ishlatiladi. Sulfat kislotaga tushirilgan qo'rg'oshin plastinka sirtida qo'rg'oshin oksid, sulfat kislota eritmasida $PbSO_4$ ga aylanadi. Natijada quyidagi elektrokimyoviy zanjir vujudga keladi:



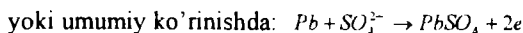
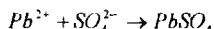
Sistemadan elektr oqimi o'tkazilganda manfiy qutbda Pb^{2+} ioni Pb - gacha qaytariladi. Musbat qutbda esa Pb^{2+} ioni Pb^{4+} gacha oksidlanadi. Shunday qilib, qo'rg'oshin ikkala elektrodda ikki xil holatga keladi va *har xil qiymatli elektr potentsialga ega bo'ladi*. Natijada quyidagicha elektrokimyoviy zanjir vujudga keladi: **$Pb, PbSO_4 | H_2SO_4 | PbSO_4, PbO_2$** . Akkumulyator ishlaganda (**zaryadsizlanganda**) bu jarayonning teskarisi boradi va qo'rg'oshin ikkala elektrodda *bir xil oksidlanish darajasiga* ega bo'ladi. Shunday qilib, akkumulyator ishlaganda, ya'ni elektr oqimi berilganda quyidagi jarayonlar boradi:



yoki umumiy ko'rinishda: **$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$** . Demak, musbat elektrodda hosil bo'lgan potentsial:

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb^{4+}}}$$

bo'ladi. φ_1 - qo'rg'oshinning normal potentsiali.



Demak, manfiy elektrodda hosil bo'lgan potentsial

$$\varphi_2 = \varphi_1 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \quad \text{bo'ladi.}$$

Elektrodlarda borgan reaksiyalarning tenglamalari umumlashtirilsa akkumulyatorda borgan reaksiya tenglamasi chiqadi. Akkumulyator zaryadlanganda (*undan elektr oqimi o'tkazilganda*) bu reaksiyaning aksi boradi. Shunday qilib, akkumulyatorda sodir bo'ladigan reaksiyalarni quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

zaryadsizlanganda →

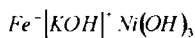


← **zaryadlanganda**

Kislotali akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi $E = \varphi_1 - \varphi_2 = 2.02 \text{ V}$ bo'ladi.

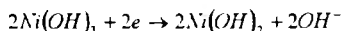
Bu qiymatni yuqoridagi φ_1 va φ_2 ning tenglamalaridan hisoblab topish mumkin.

Ishqorli akkumulyator: nikel (III)-gidroksid (musbat) va temir (manfiy) elektrodlardan iborat. Elektroit sifatida oyuvchi kaliyning toyingan eritmasi ishlatiladi. Bu elementning zanjiri quyidagicha ifodalanadi:

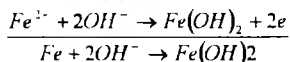
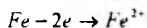


Akkumulyator zaryadsizlangan (ishlagan) da quyidagi jarayonlar boradi:

musbat elektrodda

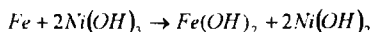


manfiy elektrodda



Demak, umumiy reaksiya:

zaryadlanganda →



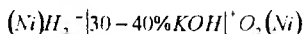
← **zaryadsizlanganda**

Ishqorli akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi **1,35 - 1,39 V** ga teng.

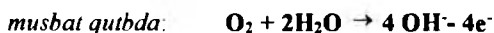
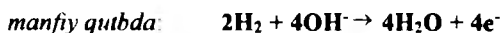
Bundan tashqari, *kadmий - nikel* va *kumush - rux* ishqoriy akkumulyatori ham

mavjud.

Galvanik elementlarda elektr oqimi oksidlovchi-qaytaruvchi kimyoviy reaksiyalar energiyasi hisobiga vujudga kelishini ko'rdik. Sanoatda ham elektr energiya oksidlovchi kislorod bilan qaytaruvchi yoqilg'i (*masalan*, ko'mir) o'rtasida boradigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyasidan hosil bo'ladigan energiya hisobiga vujudga keladi. Bu jarayon bir oz murakkabroq boradi. Oldin kimyoviy energiya issiqlik energiyasiga, issiqlik energiyasi mexanik energiyaga va nihoyat, mexanik energiya elektr energiyaga aylanadi. Lekin bu xil jarayonlarda *foydali ish koeffitsienti* 40% dan oshmaydi. Yoqilg'i energiyasini to'g'ridan-to'g'ri elektr energiyaga aylantirish mumkin (*bu ishning mumkinligi XIX asrning oxirlarida isbotlangan*). Bunday elementlar vodorod (*yoqilg'i*) va kislorod (*oksidlovchi*) galvanik elementidir:



Bu element ishlaganda quyidagi jarayon boradi:



Bu elementni EYuk 0,7-0,9 voltga, oqim zichligi 200-300 m/sm² ga yetadi.

Yoqilg'i elementlarini muntazam ravishda ishlashini ta'min qilish va qutblanishini oldini olish maqsadida turli katalizatorlar qo'llaniladi. Manfiy qutbda – *volfram karbamid, metall sulfidlari* (molibden, kobalt, nikel va volframning sulfidlari), musbat qutbda – *platina, kumush va magniy* kabi metallarning katalizatorlari qo'llaniladi.

Xozir boshqa yoqilg'i elementlari ham bor. Ularning foydali ish koeffitsienti 75-90%. Korroziya jarayonida metallar o'zlarining oksid va gidroksidlariga aylanadi. Oksid va gidroksidlar metallga nisbatan barqarordir, shunga ko'ra, ter-modinamika printsiplariga binoan bu jarayon o'z-o'zicha boradigan jarayondir.

Masalan, gidrazin - havo elementi:



Manfiy qutbda nikel, aktivlangan palladiy katalizatori qo'llaniladi. *Metanol - havo*

elementi CH_3OH | kislota yoki ishqor | havo.

Munfiy qutbda - platina, palladiy katalizatorlari qo'llaniladi.

2.3. METALLARNING ELEKTROKIMYOVIY KORROZIYASI VA UNDAN SAQLASH USULLARI

Elektrokimyoviy korroziya mexanizmi. Metallar havo, tuz, suv, kislota va ishqor eritmaları ta'sirida yemiriladi. Metallarning, umuman, turli moddalarning muhit bilan kimyoviy yoki elektrokimyoviy ta'sirlanishi natijasida buzilishi va yemirilishiga *korroziya* deyiladi.

Korroziya xalq xo'jaligiga juda katta zarar yetkazadi.

Tabiiy sharoitda metallar, korroziyaga uchrashi mumkin. Korroziyaning xillari o'zining mohiyati, mexanizmi jihatidan bir-biridan juda keskin farq qiladi. Korroziya faqat kimyoviy tabiatiga ko'ra ikki xil bo'ladi: kimyoviy korroziya va elektrokimyoviy korroziya.

Kimyoviy korroziya yuqori haroratda metallga noelektrolit suyuqlik - gazlar ta'sir qilganda kimyoviy reaksiya natijasida sodir bo'ladi. Yuqori harorat ta'sirida havoda temirning zanglashi bunga misol bo'ladi. Lekin, past haroratda yuqori tezlik bilan boradigan elektrokimyoviy korroziya xili ham juda ko'p tarqalgan. Ko'p zarar xalq xo'jaligiga shu xil korroziyadan keladi. quyida biz faqat elektrokimyoviy korroziya to'g'risida baxs yuritamiz.

Elektrokimyoviy korroziya metallar elektrolit eritmaları muhitida turganda sodir bo'ladi. Korroziya oqibatida oksidlar va gidroksidlar hosil bo'ladi. Shunday qilib, korroziyaning kimyoviy sababi, metall oksidi va gidroksidining shu metallga nisbatan barqaror bo'lishidir. Korroziya mexanizmi galvanik element hosil bo'lishidan iborat. Shunday qilib, metallning elektrokimyoviy korroziyaga uchrashi ularda elektr galvanik elementlarning hosil bo'lishi bilan bog'liq.

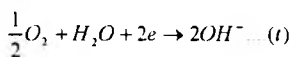
Metallar ko'pincha sof bo'lmaydi, metall buyumlar esa asosan metall qotishma-laridan tayyorlanadi. Shuning uchun metall yoki metall buyum elektrolit eritmasiga tushirilsa yoki nam havoda qoldirilsa, galvanik elementlar hosil bo'ladi. Metallning o'zi bir qutb bo'lsa, undagi aralashma ikkinchi qutb bo'ladi va shu

metallning o'zi qutblarni tutashtiruvchi o'tkazgich vazifasini bajaradi. Natijada galvanik elementlar ishlay boshlaydi. Oksidlanish jarayoni borayotgan qutb anod, qaytarilish jarayoni borayotgan qutb katod deyiladi. Shunga ko'ra, elektrolizda oksidlanish musbat qutbda va qaytarilish manfiy qutbda boradi, galvanik-elementlarda esa aksinchadir. Shuning uchun ham elektrolizda manfiy qutb katod va musbat qutb anod bo'ladi, galvanik elementlarda aksincha manfiy qutb anod, musbat qutb esa katod bo'ladi.

Metall toza bo'lganda ham uning ma'lum joylari turli fizik kimyoviy xossaga ega bo'lishi natijasida mikroelement hosil bo'lishi mumkin. Masalan, toza alyuminiy yoki temir tayoqchasi bukilsa, bukilgan joyi anod, bukilmagan joyi esa katod bo'ladi. Temir tayoqchalarning bukilgan joyi ko'proq korroziyalanganini ko'rgan bo'lsangiz kerak. Kristallarning yuzasi anod, kristallarning ichi esa katod bo'ladi. *XI. 4-rasmda* kislota eritmasiga tushirilgan metallarning korroziyalanish jarayoni tasvirlangan.

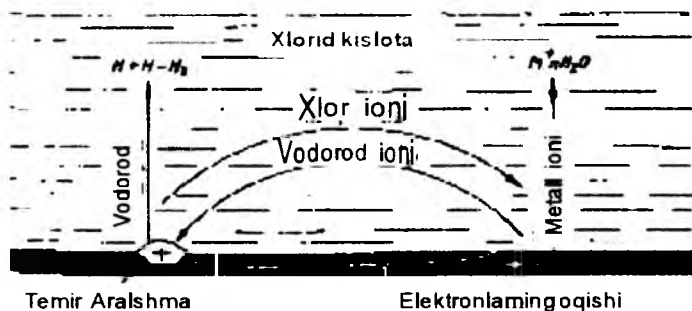
Katod jarayonini osonlashtiruvchi moddalarning mavjudligi korroziyani tezlatadi. Masalan, katod qismida vodorod ioni qaytarilayotgan bo'lsa, eritmada mavjud bo'lgan oksidlovchilar (*masalan, suvda erigan kislorod*) ajralib chiqayotgan vodorod atomi bilan birikib, H^+ ionining qaytarilishini osonlashtiradi (kislorodning qutbsizlanishi).

Yuzadan elektronning ketishini osonlashtiruvchi va elektronni o'ziga oson birlashtiruvchi faktorlar – *moddalar korroziyani* tezlatadi. Bunday modda oksidlovchilardir. *Masalan*, eritmada (suvda) doimo kislorod erigan bo'ladi va quyidagi reaksiya boradi:



Bu reaksiya boyicha kislorodning qaytarilish potentsiali OH^- ionining qaytarilish potentsialidan musbatroq va demak, «a» reaksiya «b» ga nisbatan osonroq (*oldin*) boradi. Demak, elektrokimyoviy korroziya elektr oqimining vujudga kelishi bilan bog'liq ekan. Shunday ekan, korroziya tezligi elektr oqimining miqdoriga, bu esa element qutblaridagi potentsiallar ayirmasiga proporsionaldir.

Elektrod potentsiali ayirmasi anod maydonida vodorod ionining konsentratsiyasiga va vodorodning ajralib chiqish potentsialiga, ya'ni vodorodning o'ta kuchlanishiga bog'liq, bu esa anod elektrodning tabiatiga - qaysi metall dan yasalganiga bog'liq.



2.6-rasm. Korroziyalanish sxemasi

uning ortishi va o'ta kuchlanishning kichik bo'lishi bu ayirmani oshiradi. O'ta kuchlanishning kattalashishi esa elektrodning potentsialini manfiylashtiradi va natijada potentsiallar ayirmasi kamayadi. Shunday qilib, vodorod o'ta kuchlanishining o'zgarishi qarama-qarshi natijaga olib keladi, u ko'paysa $\Delta\phi$ kamayadi. Natijada korroziya sustlashadi, lekin elektrodda vodorodning ajralishini qiyinlashtiradi va aksincha. Anod uchastkada qutbsizlantiruvchi (*depolyalizator*, masalan, kislorod) kiritilsa, o'ta kuchlanishning o'zgarishi, sezilarli bo'lmaydi. Shuning uchun, qutblanish (*qutblovchi moddalar*) elektrokimyoviy korroziyani susaytiradi, aksincha yuqorida kislorod misolida ko'rib o'tilganidek, *qutbsizlantiruvchi moddalar korroziyani tezlashtiradi*.

Korroziyaning borishiga pH ning qiymati ham katta ta'sir etadi. H^+ ionlari konsentratsiyasining ko'payishi ularning katodda zaryadsizlanishini osonlashtiradi va demak, korroziyani kuchaytiradi.

METALLARNI KORROZIYADAN SAQLASH USULLARI

Korroziyaga *qarshi kurash* usullarining hammasi metall sirtini elektrolit muhitidan ajratish va mikrogalvanik elementlar elektr oqimini kamaytirishga asoslangan. Biz bu usullarning ba'zilarini bilan tanishib o'tamiz.

Korroziyaning borishiga *oksid* va *gidroksidlardan* iborat korroziya mahsulotlari katta qarshilik ko'rsatadi. Bu mahsulotlar metall sirtida *yupqa parda* hosil qiladi. Bu parda metallni yanada korroziyalanishdan saqlab qoladi. Oksid yoki gidroksid pardalarni korroziyadan saqlashni **V.A.Kistyakovskiy** yaxshi tekshirgan. *Masalan*, alyuminiy temirga qaraganda yuqori musbat potentsialga ega bo'lganligi uchun temirdan ko'ra osonroq korroziyalanishi kerak. Lekin shunga qaramasdan, atmo-sferada alyuminiy korroziyaga temirdan ko'ra ancha chidamlidir. Buning sababi shundaki, alyuminiy korroziyalanganda, uning sirti zich oksid parda bilan qoplanadi. Bu parda qalinlashgan sari (*ularning qalinligi 50-100 Å ga etadi*) metall ichiga *havoning kirishi qiyinlashadi*, natijada korroziya to'xtaydi. Bunday pardalar hamma metallarda bo'ladi. Lekin ularni korroziyadan saqlanish xususiyati har xildir.

Metallar *passivlashganda ularning korroziyaga bardosh berish xususiyati kuchayadi*. Metallarning passivlanishida yuqorida aytib o'tilgan oksid va shu singari pardalarning asosiy rol oynashi yaxshi isbotlangan. Metallar passivlashganda ularning ion holida eritmaga o'tishi qiyinlashadi.

Metallarni korroziyadan saqlashda ***metallni passivlash usuli*** alohida ahamiyatlidir. Metallarni reaksiyaga kirish moyilligini yo'qotishga (*yoki sustlashtirishga*) **passivlanish jarayoni** deyiladi. Passivlashgan metallarning kimyoviy xossalari ham o'zgaradi. Ular reaksiyaga sust kirishadi. Passiv holdagi temir mis tuzlari eritmasidan misni siqib chiqara olmaydi. Elektroliz vaqtida xromdan yasalgan anod eritmaga aktiv holda Cr^{3+} kationini, passiv holda esa CrO_4^{2-} anionini beradi. Marganetsdan yasalgan anod passivlanish darajasiga qarab, Mn^{2+} , Mn^{4+} yoki MnO_2 ionini yuboradi. ***Metallarni ikki usul bilan:*** kimyoviy va elektrokimyoviy usul bilan passivlashtirish mumkin.

Kimyoviy usul. Ba'zi metallarni (masalan, *temir, nikel, xrom*) kontsentratsionlangan nitrat kislota, bixromat, permanganat, xlorat kabi oksidlovchilar bilan passivlashtirish mumkin. Ba'zi metallar (*xrom, oltin, platina*) sovuqda havodagi kislorod ta'sirida ham passivlanishi mumkin.

Elektrokimyoviy passivlash. Anodga, ya'ni metall elektrodga muvozanat

potentsialidan katta potentsial berilsa, u passivlashishi mumkin. *Masalan*, nikelli elektrodga tashqaridan beriladigan oqimning zichligini oshira borilsa, oqimning kuchlik zichligida elektrodga Faradey qonuniga muvofiq Ni ajralib chiqadi. Oqim zichligi ma'lum darajaga yetganda anodning potentsiali keskin oshadi va oqim kuchi kamayadi. Bu vaqtda Ni ning eritmaga o'tishi to'xtaydi. Shunday qilib nikel passivlashadi.

Passivlanish sharoitiga muhitning reaksiyasi, unda turli aralashmalarning mavjudligi va temperatura ta'sir ko'rsatadi. *Masalan*, nikel, molibden, volframlarning passivlanishi ishqoriy muhitga qaraganda kislotali muhitda kamroq oqim zichligida sodir bo'ladi, xrom uchun aksincha *eritmada Cl^- ionining mavjudligi passivlanish vaqtini uzaytiradi* (sekin passivlashadi), aksincha yodat, bromat ionlarining mavjudligi passivlanishni tezlatadi. Haroratning ko'tarilishi passivlanishni qiyinlashtiradi va yuqori oqim zichligini talab qiladi.

Passivlashgan metallni qaytadan aktiv holatga keltirish mumkin. Agar passivlangan metallni katod sifatida ishlatilsa aktiv holatga o'tadi. Suv ostida, suyultirilgan kislotali eritmada, galloid ionlarini tutgan eritma qaytaruvchi moddalar eritmasi ichida suyuqlanganda, mexanik ravishda metall sirti qirib tashlanganda ham aktiv holatga o'tadi. Isitish o'tish jarayonini tezlatadi.

Korroziyaga qarshi kurashning eng ko'p qo'llaniladigan usuli *korroziyalanishi mumkin bo'lgan metallning sirtini boshqa materiallar bilan qoplashdan iborat*. Bu qoplamalar, asosan, metall sirtini elektrolit muhitidan ajratib *mikrogalvanik elementlar* hosil bo'lishiga yo'l qoymaydi. Shuning uchun qoplamalar zich bo'lishi, ular korroziyadan saqlanuvchi metall yuzasiga bir tekisda va yaxshi yopishishi kerak. Xozirgi vaqtda turli qoplamalar ishlatiladi.

Qanday qoplamadan foydalanish korroziyalanuvchi metall yoki metall buyumning qaysi sharoitda ishlashiga bog'liq. *Masalan*, turar joylarda ishlatiladigan va zarb yemaydigan, ishqalanmaydigan metall buyumlar laklanadi yoki ularning sirtiga kimyoviy usulda ishlov beriladi: temir buyumlar toblanadi, fosfatlantiriladi, alyuminiy buyumlar esa oksidlantiriladi.

Suyuqlik ichida (*suvda, tuz, kislota va asos eritmalarida*) ishlashga mo'ljallangan metall buyumlar metall va metallmaslar bilan qoplanadi. Suv yoki nam havoda ishlaydigan buyumlar ruxlanadi, sulfat kislota ichida ishlaydigan buyumlar qo'rgoshin bilan qoplanadi, idish-tovoq, sovun zavodi asboblari, umuman, organik moddalar eritmasi va oziq-ovqat mahsulotlari uchun mo'ljallangan buyumlar esa nikellanadi va hokazo.

Agar buyumlarni korroziyadan saqlash bilan birga, ularni chiroyli qilish ham kerak bo'lsa, bunday buyumlar nikellanadi, xromlanadi, kumushlanadi va hokazo.

Agar buyumlarni korroziyadan saqlash bilan birga, ularni mexanik ta'sirlarga chidamli ham qilish kerak bo'lsa, bunday buyumlarning sirti xrom bilan qoplanadi.

Metall yoki metall buyumlarni korroziyaga bardosh beradigan materiallar bilan qoplash usullariga to'xtalib o'tamiz.

Bu qoplamalar korroziyadan saqlash tabiatiga ko'ra ikki gruppaga: anod qoplama va katod qoplama gruppalariga bo'linadi. **Anod qoplama** - ma'lum muhitda, qoplanayotgan metall qoplanuvchi metallga qaraganda manfiyroq elektrod potentsialiga ega bo'ladi, ya'ni kuchlanishlar qatorida qoplanuvchi metallardan yuqorida turadi. **Katod qoplama** esa buning aksidir. Temirni rux bilan qoplash anod qoplamaga, temirni qalay bilan qoplash katod qoplamaga misol bola oladi.

So'nggi vaqtlarda ayniqsa, kislotali muhitda boradigan korroziyaga qarshi kurashda, jarayonni sekinlatuvchilar (*ingibitorlar*) keng ishlatila boshlandi.

Ingibitorlar ko'pincha, organik moddalardan iborat bo'ladi. Ular kimyoviy tarkiblari jihatidan bir necha gruppaga bo'linadi. Ingibitorlar ta'sir qilish mexanizmi jihatidan ham bir necha gruppaga bo'linishi mumkin. Ularning ba'zilari metallning sirtiga o'tirib yupqa parda hosil qiladi va natijada metallni korroziyadan saqlaydi; ba'zilari metallning hamma sirtiga bir tekis emas, balki faqat katod va anod qismlarigagina adsorbtsiyalanadi, ba'zilari esa eriyotgan metall ioni ta'sirida koagulyatsiyalanadi va hokazo.

Korroziyaga qarshi kurashda korroziyalanuvchi metallga turli moddalar qo'shiladi, ya'ni ularga kimyoviy ishlov beriladi. *Masalan*, po'latga xrom va nikel

qo'shilgan po'lat zanglamaydigan bo'ladi. Qo'shiladigan moddalarning ba'zilari anod fa'aliyati, ya'ni anod vazifasini o'tayotgan metallning termodinamik puxtaligini ta'minlaydi, ba'zilari ularni susaytiradi, ba'zilari katod fazasining sirtini yaxshilaydi. Shuningdek, korroziya mahsulotini metall sirtiga yaxshi yopishtiradi va hokazo.

ELEKTROLIZ JARAYONI BO'YICHA MASHQ VA MISOLLAR

1. CuSO_4 eritmasidan 5 amper-soat elektr oqimi o'tkazilgan va bunda katod elektrodida 5,6 g mis ajralib chiqqan. Oqim bo'yicha unumni aniqlang.

Yechish. Amper-soatni kulonga aylantirish kerak:

$$\alpha \left\{ \frac{1F - 26.8 \text{ ac}}{x - 5} = \frac{5}{26.8} = 0.1866 F \right.$$

Demak, elektrodlardan shuncha miqdor zaryad oqib o'tganida qancha gramm mis ajralib chiqishi kerak? $M_{\text{m}} = 63,546$; valentlik 2 ga teng. Demak, g-ekvivalent: $63,546/2 = 31,773$.

$$\left\{ \begin{array}{l} 1F \text{ } 31.785 \text{ g mis} \\ 0.1866 - x \text{ g mis} \end{array} \right. = 31.773 \cdot 0.1866 = 5.93$$

Shu sababli oqim bo'yicha unum:

$$A = \frac{5.6}{5.93} 100 = 94.4\%.$$

2. Sulfat kislota eritmasidan 5 minut davomida elektr toki o'tkazilganda katodda 298 K va 748 mm sim. ust. bosimida 40 sm^3 vodorod ajralib chiqqan. O'tkazilgan elektr toki kuchini (J) aniqlang.

Yechish. Ajralgan vodorodning massasini topish kerak. $pV = nRT$ tenglamadan foydalanib topiladi:

$$n = \frac{g}{M}; \quad g = \frac{MpV}{RT}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2.016; \quad P = 748/760 \text{ atm.}$$

$$V = 0,04 \text{ l}; \quad R = 0,082 \text{ l} - \text{atm./grad} \cdot \text{mol.}$$

Bu qiymatlar yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$g = \frac{2.016 \cdot 748 \cdot 0.04}{760 \cdot 0.082 \cdot 298} = 0.0032 g H_2$$

$$Q = I \tau \quad \text{va} \quad J = \frac{Q}{\tau}$$

Demak, I ni aniqlash uchun eritmadan qancha kulon (Q) o'tganligini bilish kerak. Ma'lumki, 1 Faradey (96500 kulon) elektr o'tganda 1 g-ekvivalent

$E = \frac{M H g}{z} = 1,008 g$ vodorod ajralib chiqadi. Boshqacha aytganda, 1,008 g vodorod ajralib chiqishi uchun 1 Faradey elektr toki (96500 kulon) talab qilinadi. 0,0032 g vodorod ajralib chiqishi uchun qancha kulon kerak bo'ladi?

Ya'ni:

$$Q = \frac{0.0032 \cdot 96500}{1.008}$$

Demak:

$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{0.0032 \cdot 96500}{1.008 \cdot 300} = 1.02 A$$

3. Yuzasi $10 \times 10 \text{ sm}^2$ bo'lgan plastinkaning ikki tomonini 0,05 mm qalinlikdagi nikel qatlami bilan qoplash kerak. Buning uchun $Ni(NO_3)_2$ eritmasidan kuchi 2 amper bo'lgan elektr toki o'tkazilgan. Qoplash uchun kerakli nikelni olish uchun elektr tokini qancha vaqt davomida yuborish kerak bo'ladi? Nikelning zichligi $d = 8,9 \text{ g/sm}^3$. Oqim bo'yicha unum 96% ga teng.

Yechish. Qoplash kerak bo'lgan yuza 200 sm^2 ga teng. Demak, qoplanishi kerak boigan hajm $200 \cdot 0,005 = 1,0 \text{ sm}^3$.

Bu hajmdan nikelning massasi aniqlanadi:

$$d = \frac{g}{\text{sm}^3}; \quad g = d \cdot V = 8.9 g$$

Nikelning atom massasi $A = 58,69$ va valentligi 2 ga teng. Demak, uning 1 g-ekvivalenti $E = 29,35$ ga teng. 8,9 g ga esa 0,303 g-ekvivalent to'g'ri keladi. Bu miqdorda nikel ajralib chiqishi uchun (nazariy) $0,303 \cdot 26,8 = 8,12$ amper-soat tok kerak bo'ladi. Agar oqim bo'yicha A (unum) e'tiborga olinsa, $8,12/0,96 = 8,46$ amper-soat kerak bo'ladi.

Demak,

$$Q = It; \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{8.46}{2} = 4.13,$$

ya'ni 4 soat 13 minut.

MUSTAQIL RAVISHDA YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Sulfat kislotaning suyultirilgan eritmasidan elektr oqimi 10 minut davomida yuborilganda ajralgan Vodorodning 17°C va 760 mm.sim.ust, bosimidagi hajmi 100 sm^3 ga teng bo'lgan, O'rtacha elektr toki kuchini aniqlang.

2. Mis xlorid eritmasidan 30 minut davomida $2/3$ amper elektr oqimi yuborilgan. Elektroliz davomida qancha CuCl_2 ajralgan?

3. Mis bromidning suvdagi eritmasida 45 minut davomida 20 g mis bromid ajralishi uchun elektr oqimi kuchi qancha bo'lishi kerak?

4. Mis sulfat, qo'rg'oshin nitrat, kumush nitrat va vismut nitrat eritmalaridan 1 amper-soat elektr oqimi yuborilgan. Har qaysi metallning qancha gramm-ekvivalenti ajralib chiqadi?

5. Nikel sulfat eritmasidan 1 amper-soat elektr oqimi o'tganda katodda nikel va vodorod ajralib chiqqan. Ajralib chiqqan nikel qiymati 0,342 g-ekv. ga teng. Erkin holda necha g-ekv. vodorod ajralib chiqqan?

6. CuCl_2 eritmasidan 2 amper elektr toki 2 soat davomida o'tkazilganda katodda qancha gramm mis ajralib chiqdi? Agar shu sharoitda CuCl_2 ni Cu_2Cl_2 bilan almashtirilsa, qayerda qancha mis ajralib chiqadi?

7. 80 sm^3 0,1 molar eritmadagi Fe^{3+} ni Fe^{2+} gacha qaytarish uchun 1 amper elektr oqimini qancha vaqt davomida yuborish kerak bo'ladi?

8. Oqim bo'yicha unum 90% bo'lganda 1 tonna mis olish uchun qancha elektr energiya (Joul) kerak bo'ladi?

9. AgNO_3 , CuSO_4 , KJ, HClO_4 har qaysi eritmadan elektr oqimi o'tkazilganda platina elektrodda AgNO_3 eritmasida 0,1079 g kumush ajralib chiqqan. CuSO_4 , KJ, HClO_4 eritmalarida qanday modda va qancha miqdorda ajraladi?

10. KJ eritmasidan 1 soat davomida turg'un elektr oqimi yuborilgan. Ajralgan

yodni titrlash uchun 200 sm^3 $0,05$ molar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi sarflangan. Elektr oqimi kuchini aniqlang.

11. Nikel sulfat NiSO_4 eritmasidan elektr oqimi yuborilganda katodda nikel va vodorod birga ajralgan. Eritmadan $0,5$ amper-soat elektr o'tkazilganda (n.sh.da) $7,4 \text{ sm}^3$ vodorod ajralib chiqqan. Nikelda ajralib chiqish oqimi bo'yicha unumini aniqlang.

12. Rux sulfat ZnSO_4 eritmasidan elektr oqimi o'tkazilganda katodda rux bilan birgalikda vodorod ham ajralib chiqqan. Eritmadan 20 amper-soat elektr oqimi yuborilganda va ruxning oqim bo'yicha unumi 90% bo'lsa, katodda necha gramm rux va qancha hajm vodorod (n. sh. da) ajralib chiqadi?

13. Natriy sulfat Na_2SO_4 eritmasidan 4 A kuchga ega elektr oqim 10 soat davomida o'tkazilgan. Katod va anod maydonlari bir - biridan ajratilgan. Katodda NaOH va anodda H_2SO_4 hosil bo'ladi. Ishqor va kislotaning konsentratsiyasini aniqlang. Katod uchastkasi hajmi 5 l , anod maydoni hajmi 8 l ga teng.

14. Yuzasi 100 sm^2 bo'lgan metall qurilma $0,3 \text{ mm}$ qalinlikda elektr vositasida nikel qatlami bilan qoplanishi kerak. 3 amper kuch bilan elektr oqimi eritmadan o'tkazilganda cho'ktirish qancha vaqt davom etishi kerak? Agar nikelning oqim bo'yicha unumi 90% bo'lsa, qoplashga qancha vaqt kerak bo'ladi? Nikelning zichligi 9 g/sm^3 .

15. Rux tuzi elektroliz qilinganda umumiy yuzasi 100 sm^2 bo'lgan tunukadan katod sifatida foydalanilgan. Eritmadan 25 minut davomida $2,5$ amper kuchli elektr oqimi o'tkazilgan. Ruxning zichligi $7,15 \text{ g/sm}^3$ ga teng. Tunukani qoplagan rux qatlamining qalinligi qancha?

16. 15% li $2 / \text{NaOH}$ eritmasidan 5 amper elektr oqimi 3 sutka davomida yuborilgan. Elektrolizdan so'ng NaOH ning konsentratsiyasini aniqlang. 15% li NaOH eritmasining zichligi $1,1665 \text{ g/sm}^3$ ga teng.

ELEKTROLIZ JARAYONI TERMODINAMIKASIGA TEGISHLI FIZIK-KIMYOVIY KATTALIKLAR MA'LUMOTNOMASI

Atomlar va bog'larning paraxori (P) qiymatlari

1-jadval

Atom yoki guruh	$P \cdot 10^{-6}, \text{J}^1 + \cdot \text{m}^5 \cdot \text{s}^{-2}$	$P \cdot 10, \text{erg}^1 + \cdot \text{sm}^5 \cdot \text{s}^{-2}$	Atom yoki guruh	$P \cdot 10^{-6}, \text{J}^1 + \cdot \text{m}^5 \cdot \text{s}^{-2}$	$P \cdot 10, \text{erg}^1 + \cdot \text{sm}^5 \cdot \text{s}^{-2}$
Azot	98,4	17,5	Qalay	362,7	64,5
Bor	120,9	21,5	Simob	388,1	69
Brom	382,4	68	Selen	354,3	63
Uleroddagi vodorod	87,2	15,5	Oltinugurt	276,1	49,1
Kisloroddagi vodorod	56,2	10,0	Surma	382,4	68
Azotdagi vodorod	70,3	12,5	Uglerod	50,6	9,0
Yod	507,8	90,3	CH ₂ -gruppa	225,0	40
Kislorod	111,3	19,8	Fosfor	227,8	40,5
Perekisdagi kislorod	119,8	21,3	Ftor	146,8	26,1
Kremniy	174,3	31	Xlor	310,4	55,2
Mishyak	303,7	54			

Bog'lar inkrementlari

2-jadval

Bog'	$P \cdot 10^{-6}, \text{J}^1 + \cdot \text{m}^5 \cdot \text{s}^{-2}$	$P \cdot 10, \text{эpr}^1 + \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{s}^{-2}$	Bog'	$P \cdot 10^{-6}, \text{J}^1 + \cdot \text{m}^5 \cdot \text{s}^{-2}$	$P \cdot 10, \text{эpr}^1 + \cdot \text{cm}^5 \cdot \text{s}^{-2}$
Bir xil qutbli qo'sh bog'	106,9	19	To'rtlamchi sikl	33,7	6,0
Uchlamchi	213,7	38	Beshlamchi sikl	16,9	3,0
Ionli	-9,0	-1,6	Oltlamchi sikl	4,5	0,8
Uchlamchi sikl	70,3	12,5	Ettlamchi sikl	-22,5	-4,0

Atom refraksiyalari

3-jadval

Atom	$R_D, \text{sm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Atom	$R_D, \text{sm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Azot:		Nitroarillardagi nitrogruppa	7,30
Birlamchi alifatik aminlar	2,322	Brom	8,865

Ikkilamchi alifatik aminlar	2,502	Vodorod	1,100
Uchalifatik aminlar	2,840	Yod	13,900
Birlamchi aromatik aminlar	3,213	Gidroksidli kislorod	1,525
nitril	3,118	Karbonilli kislorod	2,211
imid	3,776	Efirli kislorod	1,643
ammiakdagi	2,48	R-SH dagi oltingugurt	7,69
Nitroguruh	7,59	Uglerod	2,418
		CH ₂ -guruh	4,618
		Ftor	0,997
		Xlor	5,967
		Karbonildagi xlor	6,336

Bog'lar inkrementlari

4-jadval

Bog'	$R_D, \text{sm}^3 \text{g-at}$	Bog'	$R_D, \text{sm}^3 \text{g-at}$
Qo'sh bog'	1,733	To'rt a'zoli sikl	0,46
Uch bog'	2,398	Sikllar C ₈ -C ₁₅	-0,55
Uch a'zoli sikl	0,71		

Ion va tuzlarning suvli eritmalarini molyar refraksiyasi (cheksiz to'lqin uzunligiga ega bo'lgan yorug'lik uchun)

5-jadval

Ion	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	NO ₃ ⁻
H ⁺	—	8,22	11,56	17,61	—	—
Li ⁺	— (2,34)	8,42 (7,59)	11,73 (10,56)	17,66 (15,98)	4,60 —	10,27 —
Na ⁺	— (3,02)	8,88 (8,52)	12,33 (11,56)	18,24 (17,07)	5,23 —	10,84 —
K ⁺	4,88 (5,16)	10,93 (10,85)	14,40 (13,98)	20,32 (19,75)	7,25 —	12,84 —
Rb ⁺	6,33 (6,74)	12,40 (12,55)	15,71 (15,78)	21,58 (21,71)	8,49 —	14,40 —
Cs ⁺	— (9,51)	14,92 (15,25)	18,35 (18,46)	— (24,27)	— —	16,91 —

Ionli refraksiyalar $R_0, \text{sm}^3 \cdot \text{g-ion}^{-1}$

(G – Geydveller bo'yicha, P – Poling bo'yicha)

6-jadval

Ion	G	P	Ion	G	P
H ⁺	-0,09	0	Ba ²⁺	5,00	3,94

Li^+	+0,12	0,074	Zn^{2+}	1,24	0,72
Na^+	0,65	0,457	Cd^{2+}	3,26	2,74
K^+	2,71	2,12	Hg^{2+}	3,66	3,14
Rb^+	4,10	3,57	F^-	2,17	2,65
Cs^+	6,71	6,15	Cl^-	8,22	9,30
NH_4^+	4,65	–	Br^-	11,60	12,12
Ag^+	4,87	4,33	J^-	17,53	18,07
Be^{2+}	-0,62	0,20	OH^-	4,42	–
Mg^{2+}	-0,60	0,238	ClO_3^-	12,16	–
Ca^{2+}	+1,60	1,19	NO_3^-	10,10	–

Gaz holatidagi ba'zi molekularning dipol momenti

7-jadval

Molekula	$\mu \cdot 10^{29}$, K·M	μ , D*	Molekula	$\mu \cdot 10^{29}$, K·M	μ , D*	Molekula	$\mu \cdot 10^{29}$, K·M	μ , D*
H_2	0	0	CO_2	0	0	CH_4	0	0
N_2	0	0	H_2O	0,610	1,83	CH_3Cl	0,657	1,97
CO	0,033	0,10	H_2S	0,340	1,02	CH_2Cl_2	0,530	1,59
HBr	0,027	0,80	NO_2	0,097	0,29	CHCl_3	0,32	0,95
HCl	0,347	1,04	SO_2	0,53	1,6	CCl_4	0	0
HF	0,640	1,92	NH_3	0,494	1,48	C_2H_6	0	0
HI	0,127	0,38	PH_3	0,183	0,55	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	0,33	0,99
NO	0,023	0,07	SO_3	0	0			

Turtli molekullardagi guruhlarning dipol momenti

Molekulalarning dipol momentini quyidagicha hisoblash amalga oshiriladi:

$$\mu_0^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2; \mu_0^2 = \mu_1^2 - \mu_2^2 + \mu_3^2; \mu_0^2 = \mu_1^2 - \mu_2^2 + \mu_3^2 - \sqrt{3}\mu_4$$

Keltirilgan jadvalda θ –molekular tarkibidagi faol guruhlarning yo'nalishlarini asosiy momenti va uni uglerod atomi bilan bog'lanish orasidagi burchak qiymati

	CH ₃				C ₂ H ₅				C ₃ H ₇				C ₄ H ₉				C ₆ H ₅				Bur- chak
	$\mu \cdot 10^{29}$, K.M		μ, D^*		$\mu \cdot 10^{29}$, K.M		μ, D^*		$\mu \cdot 10^{29}$, K.M		μ, D^*		$\mu \cdot 10^{29}$, K.M		μ, D^*		$\mu \cdot 10^{29}$, K.M		μ, D^*		
	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	gaz	erit- ma	
	CH ₃	0	–	0	–	0	–	0	–	0	–	0	–	0	–	0,12	0,13	0,36	0,4	180	
CHO	0,91	0,83	2,72	2,5	0,91	0,83	2,73	2,5	–	–	–	–	–	–	–	1,03	0,93	3,1	2,8	58	
CN	1,31	–	3,94	–	1,34	–	4,04	–	1,37	–	4,05	–	1,36	–	4,09	–	–	1,31	–	3,93	–
COOH	0,58	0,53	1,73	1,6	0,58	0,57	1,73	1,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,57	–	1,7	74
COOCH ₃	0,56	0,584	1,67	1,75	0,59	0,63	1,76	1,90	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,63	–	1,9	70
NH ₂	0,41	–	1,23	–	0,40	0,46	1,2	1,38	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,49	0,51	1,48	1,53
NO ₂	1,17	1,0	3,50	3,1	1,23	1,1	3,68	3,3	1,19	–	3,57	–	1,18	–	3,55	–	1,4	1,33	4,21	3,98	0
OCH ₃	0,43	–	1,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,45	0,42	1,35	1,25
OH	0,56	0,554	1,69	1,66	0,56	0,57	1,69	1,7	0,55	–	1,65	–	0,55	–	1,65	–	0,47	0,53	1,4	1,6	62
Br	0,60	0,60	1,80	1,8	0,67	0,63	2,01	1,9	0,71	–	2,13	–	0,72	–	2,15	–	0,58	0,51	1,75	1,52	0
Cl	0,62	0,57	1,87	1,7	0,68	0,60	2,05	1,8	0,70	–	2,10	–	0,70	–	2,11	–	0,57	0,52	1,72	1,55	0
F	0,60	–	1,81	–	0,64	–	1,92	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,52	0,48	1,57	1,43	0
J	0,55	0,50	1,64	1,5	0,62	0,60	1,87	1,8	0,668	–	2,01	–	0,69	–	2,08	–	0,53	0,43	1,6	1,30	0

8-jadval

$$ID = 10^{-18} \text{ } \gamma, \text{ } \text{cm} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}$$

Ayrim suyuqliklar molekulasining dipol momenti, dielektrik singdirtuvchanligi va qat'lanishi

Polyanizasiya qiymatini (Pc) m²/mol o'ltrov birligida hisoblashda jadvaldagi sonlarni 10⁻⁶ ga ko'paytirish lozim

9-jadval

Modda	Suv	Xloroform	To'rt xlorli uglerod	Etil spirti	Atseton										
$\mu \cdot 10^{29}$, K.M	0,61	0,39	0	0,55	0,90										
μ , D*	1,84	1,18	0	1,67	2,71										
t , °C	ϵ_{20}^{20} , 10 ¹² , f/m	ϵ	P_{∞} , sm ³ / mol	ϵ_{20}^{20} , 10 ¹² , f/m	ϵ	P_{∞} , sm ³ / mol									
0	777, 5	87,83	—	45,95	5,19	51,1	—	—	—	246,8	27,88	74,3	206,3	23,3	184
10	742, 3	83,86	—	44,27	5,00	50,0	—	—	—	233,7	26,41	72,2	199,2	22,5	178
20	708, 9	80,08	—	42,58	4,81	49,7	19,83	2,24	—	221,3	25,00	70,2	189,5	21,4	173
25	692, 8	78,25	—	41,78	4,72	47,5	19,74	2,23	28,2	214,7	24,25	69,2	185,0	20,9	170
30	677, 0	76,47	—	41,08	4,64	48,8	—	—	—	208,3	23,52	68,3	181,5	20,5	167
40	246, 5	73,02	—	39,58	4,47	48,3	—	—	—	196,2	22,16	66,5	172,6	19,5	162
50	617, 3	69,73	—	38,16	4,31	47,5	19,31	2,18	—	184,8	20,87	64,8	165,5	18,7	158

Modda	Etil efiri	Benzol			Brombenzol			Xlorbenzol			Nitrobenzol		
$\mu \cdot 10^{20}$, κ·м	0,41	0			0,51			0,52			1,31		
μ , D*	1,22	0			1,53			1,57			3,93		
t , °C	$\epsilon\epsilon_0$, 10^{12} , f/м	ϵ	$\epsilon\epsilon_0 \cdot 10^{12}$, f/м	ϵ	$\epsilon\epsilon_0$, sm ³ / mol	ϵ	$\epsilon\epsilon_0 \cdot 10^{12}$, f/м	ϵ	$\epsilon\epsilon_0$, sm ³ / mol	ϵ	$\epsilon\epsilon_0 \cdot 10^{12}$, f/м	ϵ	$\epsilon\epsilon_0$, sm ³ / mol
0	42,49	4,80	57,4	—	—	50,47	5,7	107,9	53,90	6,09	85,5	—	—
10	40,55	4,58	56,2	20,36	2,30	48,70	5,5	105,5	—	—	335,2	37,85	365
20	38,78	4,38	55,0	20,27	2,29	47,80	5,4	103,3	50,01	5,65	81,5	318,5	354
25	37,80	4,27	54,5	20,09	2,27	—	—	—	49,84	5,63	82,0	—	348
30	36,74	4,15	54,0	20,01	2,26	46,92	5,3	100,2	—	—	293,9	33,97	339
40	—	—	—	19,92	2,25	45,15	5,1	97,6	47,54	5,37	77,8	285,6	320
50	—	—	—	19,65	2,22	44,27	5,0	95,4	46,30	5,23	76,8	270,1	316

$1D = 10^{-18}$, 3,1 cm.em. ч.м.

**Gaz fazadagi molekulalarning 0 K temperaturadagi
dissosiasiyalanish energiyasi**

10-jadval

Molekula	Dissosiasiyalanish mahsulotlari	Dissosiasiyalanish energiyasi	
		kJ/mol	kkal/mol
C^*H	C, H	334,7	80
C^*H_2	CH, H	535,6	128
C^*H_3	CH_2, H	355,6	85
C^*H_4	CH_3, H	425,0	101,6
C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}, \text{H}$	472,9	113
	CH, CH	962,3	230
C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_3, \text{H}$	435,1	104
	CH_2, CH_2	502,1	120
C_2H_6	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{H}$	410,1	98
CH_3Cl	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$	426,8	102
CHCl_3	$\text{CH}_2\text{Cl}, \text{H}$	410,1	98
CHCl_3	CCl_3, H	385,0	92
CH_3Br	$\text{CH}_2\text{Br}, \text{H}$	401,7	96
CHBr_3	CBr_3, H	376,6	90
HCHO	CHO, H	313,8	75
CH_3OH	$\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}$	~385,0	~92
	CH_3, OH	~376,5	~90
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CHOH}, \text{H}$	~368,2	~88
CH_3CHO	CH_3, CHO	284,5	68
CH_3Br	CH_3, Br	280,3	67
CH_3Cl	CH_3, Cl	335,0	80,5
CH_3F	CH_3, F	493,8	118
CH_3J	CH_3, J	220,1	52,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{Br}$	297,1	71
$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{J}$	255,2	61

C_2H_5OH	C_2H_5, OH	~376,5	~90
CH_3NH_2	CH_3, NH_2	334,7	80
CH_3NO_2	CH_3, NO_2	242,7	58
CH_3COOH	CH_3COO, H	~468,6	~112
H_2O	OH, H	493,8	118,0
H_2O_2	OH, OH	207,1	49,56
NH	N, H	347,3	83
NH_2	NH, H	376,5	90
NH_3	NH_2, H	439,3	105
N_2O_3	NO, NO_2	41,8	10
N_2O_4	NO_2, NO_2	543,9	13
N_2O	N_2, O	167,4	40
O_3	O_2, O	100	23,9
SiO_2	SiO, O	464,4	111

Radikallarning hosil bo'lish issiqligi ($\Delta H^\circ_{f, 298}$)

11-jadval

Radikal	$\Delta H^\circ_{f, 298}$		Radikal	$\Delta H^\circ_{f, 298}$	
	kJ/mol	kcal/mol		kJ/mol	kcal/mol
C	714,8	170,9	CN	372,4	89,0
CH	594,1	142	Br	111,9	26,73
CH_2	276,2	66	Cl	121,2	28,95
CH_3	138,0	33	F	79,5	19,00
C_2H_5	104,6	25	J	106,6	25,48
C_6H_5	292,9	70	H	218,0	52,10
CH_2OH	-37,6	-9	N	472,6	112,98
CH_3CO	-46,0	-11	NH	339,6	81,18
CBr_3	184,1	44	NH_2	177,0	42,3
CCl_3	54,4	13	OH	39,0	9,32
CF_3	-502,1	-120			

Metallarning elektrokimyoviy kuchlanish qatori

12-jadval

Element nomi	Elektrodli reaksiya	Standart potensial, V
Metallar		
Li	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$	-3,05
K	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}^-$	-2,92
Ba	$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{e}^-$	-2,90
Sr	$\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,89
Ca	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,87
Na	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + 2\text{e}^-$	-2,71
Mg	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,36
Al	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,66
Mn	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1,18
Zn	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,76
Cr	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,74
Fe	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,44
Cd	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,40
Co	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,28
Ni	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,25
Sn	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,14
Pb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,13
Fe	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,04
H	$\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,000
Cu	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,34
Hg	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,79
Ag	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{e}^-$	+0,80
Hg	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,85
Au	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,50
Metallmaslar		
S	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,51

O	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,40
I	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54
Br	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,07
Cl	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
F	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,85

Asosiy galvanik elementlar

13 – jadval

Element turi	Sistema	Elektroddagi reaksiyalar	EYuK, V
Ko'rg'oshinli nadliyli	$PbO_2 H_2SO_4 Cd$	$Cd + 2H_2SO_4 + PbO_2 = CdSO_4 + PbSO_4 + 2H_2O$	2,2 2,0
Marganets magniyli	$MnO_2 MgBr_2 Mg$	$Mg + H_2O + 2MnO_2 = Mn_2O_3 + 2MgO$	1,85
Kumush ruhli	$Ag_2O KOH Zn$	$O_3 + Mg(OH)_2 + 2KOH + Ag_2O = 2Ag + K_2ZnO_2 + 2H_2O$	1,5.
Marganets ruhli	$MnO_2 NH_4Cl Zn$	$H_2OZn + 2NH_4Cl + MnO_2 = [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + Mn_2O_3 + 2H_2O$	1,8
Oksidlangan simobli	$HgO KOH Zn$	$Zn + 2KOH + HgO = Hg + K_2ZnO_2 + H_2O$	1,34
Oksidlangan misli	$CuO NaOH Zn$	$Zn + 2NaOH + CuO = Cu + Na_2ZnO_2 + H_2O$	0,85

Akkumlyatorlarning asosiy xillari

14-jadval

Akkumlyator hili	Sistema	Elektrod reaksiyalari	EYuK, V
Qo'rg'oshinli	$PbO_2 H_2SO_4 Pb$	$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = Pb$	2,10
Kumush ruhli	$Ag_2O KOH Zn$	$SO_4 + 2H_2O + 2Ag_2O + 2Zn$	1,85
Nikel ruhli	$NiOOH KOH Zn$	$+H_2O = 4Ag + ZnO + Zn(OH)_2$	1,70
Kumush nadliyli	$Ag_2O KOH Cd$	$2NiOOH + Zn + 2H_2O = 2Ni(OH)_2 + Zn(OH)_2 + 2Ag_2O + 2Cd + H_2O = 4Ag + CdO + Cd(OH)_2$	1,50
Temir nikeli	$NiOOH KOH Fe$	$2NiOOH + Fe + 2H_2O = 2Ni$	1,40
Nikel nadliyli	$NiOOH KOH Cd$	$OOH + Cd + 2H_2O = 2Ni(OH)_2$	1,36

Kationlarning kislotali – asosli klassifikatsiyasi

15- jadval

Analytik guruhning tartib raqami	Guruh reagenti	Kationlar
I	HCl	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb va boshqa kationlar, ularning xloridlari suvda kam eriydi.
II	H_2SO_4	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} va boshqa kationlar, ularning suvda kam eriydi.
III	NaOH	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sr^{2+} , Sn^{4+} , As (III), As (V) va boshqa kationlar, ularning gidroksidlari ishqorlarida eruvchi.
IV	NaOH	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , Sb (III) va boshqa kationlar, ularning gidroksidlari ishqorlarda erimaydi.
V	NH_4OH	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} va boshqa kationlar, ularning gidroksidlari ammiaklarda eriydi.
VI	yoq	K^+ , NH_4^+ , Na^+ va boshqa kationlar, ularning tuzlari suvda yaxshi eriydi.

III BOB. KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASI

Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi – kimyoviy reaksiyalarning tezligiga turli omillarning, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, ularning konsentratsiyasiga, reaksiya berayotgan harorat, katalizatorning ishtirok etish-etmas-ligini va boshqa bir qancha omillarning ta'sirini o'rganadi.

Reaksiya tezligini oshirish va reaksiyaga xalal beradigan qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish sanoatning *ishlab chiqarish unumini oshirishga*, xom ashyodan to'laroq foydalanishga, kam vaqt ichida ko'p mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi.

Ilmiy jihatdan olganda esa kimyoviy reaksiyalar kinetikasini tekshirish reaksiyalarning qanday borishi, ya'ni ularning mexanizmini o'rganishga yordam beradi. Bu esa kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini va ularning tezligini boshqarishga imkon yaratadi. Dastlabki vaqtlarda asosiy e'tibor kimyoviy reaksiyalarni sinflarga ajratishga hamda ularning borishini ifodalaydigan tenglamalarni topishga qaratilgan. Ammo, tekshirishlar oddiy reaksiyalar bilan chegaralanib, bunda reaksiyani murakkablashtiradigan omillar hisobga olinmagan edi. Reaksiyalarni shu tariqa tekshirish fizikaviy kimyo tarixida *rasmiy kinetika* nomi bilan yuritiladi. Rasmiy kinetikaning rivojlanishida **Vant-Goff**, **S.Arrenius**, **A.V.Rakovskiy** va boshqalarning ishlari muhim ahamiyatga ega.

3.1. KIMYOVIY REAKSIYALAR TEZLIGI VA REAKSIYALARNI KINETIK JIHATDAN SINFLANISHI

“Mexanizm” iborasi ikki xil ma'noga ega. Buning birinchisi kimyoviy reaksiyani bir qator bosqichlarga parchalanishni ifodalaydi. Masalan, N_2 va Br_2 o'zaro ta'sirlanishni natijasi avval Br_2 brom atomlariga uziladi va ularni bittasi bilan H_2 bosqichma-bosqich jarayonda qatnashadi. Ikkinchi ma'nosi tabiatan elementar bosqichlar bilan bog'liqligini ko'rsatadi.

Kimyoviy moddalar I ishtrokida boruvchi barcha jarayonlar termodinamik muvozanatga juda katta tezlikda yoki uzoq vaqt oralig'ida kelishi mumkin. Mana

shu holatni quyidagi usullar yordamida nazorat qilib borilishi mumkin. Bunda quyidagi usullardan birortasi tanlanadi:

1. Bosimni o'zgarishi. *Kimyoviy reaksiya gaz fazasida bosimni o'zgarishi bilan boradi va bu jara-yonni vaqt birligi ichida bosimini o'zgarishi orqali nazorat qilib turish mumkin. Masalan, azot (V) oksidi – N_2O_5 oksidini parchalаниши:*



Бунда parchаланган ҳар бир моль N_2O_5 учун $5/2$ моль газ ҳолдаги маҳсулот тўғри келади, шунга қўра реакция бориши давомида системанинг босими ортиб боради. Ушбу усулдан босим ўзгармайдиган ва эритма ҳолда борувчи кимёвий реакциялар учун фойдаланиб бўлмайди.

2. Спектроскопия усули. *Аралашмалар системасини спектроскопик усул билан таҳлил (анализ) қилиш қўлланилади. Масалан, қуйидаги реакцияни $H_2(gaz) + Br_2(gaz) \rightarrow 2HBr(gaz)$ bromni ko'rinadigan nurni yutish intensivligini nazorat qilish bo'yicha o'rganish mumkin.*

3. Polyarimetriya. *Agarda aralashmani optik aktivligi reaksiya borishi davrida o'zgarsa, uni optik aylanish burchagini o'lchash orqali nazorat qilib tiurish mumkin.*

4. Elektrokimyoviy usullar. *Agarda reaksiya borishi vaqtida eritmada mavjud bo'lgan ionlarni soni yoki tabiati o'zgarsa, reaksiyani borishini eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash orqali nazorat qilish inkoniyati mavjud bo'ladi.*

5. Boshqa usullar. *Sistema tarkibini aniqlashning boshqa usullariga mass-spektroskopiya va xromatografiya kiradi. Ushbu usullarni qo'llash uchun reaksiyon aralashmani uncha katta bo'lmagan miqdori reaksiyon sistemadan reaksiya boshlanishidan boshlab ma'lum vaqt ichida ajratib olinadi va keyin taxlil qilinadi.*

Kimyoviy reaksiyalarning o'zgarmas haroratda reaksiya tezligi bilan reagentlarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan sohasi rasmiy (formal) kinetika deyiladi.

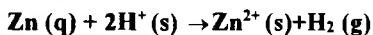
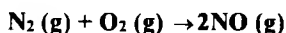
Reaksiyalar statik va dinamik sharoitlarda olib borilishi mumkin. Statik sharoitda reaksiya berk idishda, demak, o'zgarmas hajmda olib boriladi. Dinamik usulda esa reagentlar reaksiya borayotgan hajmdan (masalan, trubkadan) uzluksiz

yuboriladi.

O'zaro ta'sirlanayotgan moddalar molekularini aktivlash uchun kerak bo'lgan energiya turiga qarab – *termik, fotokimyoviy va radiatsion* – kimyoviy reaksiyalar hillari mavjud.

Termik reaksiyalarda molekularni aktivlash uchun – *issiqlik*, fotokimyoviy reaksiyalarda – *nur (kvant nuri)*, radiatsion kimyoviy reaksiyalarda yadroni parchalanishi natijasida elementar zarrachalarni nurlanishi (α, β, γ - nurlanish) energiyalaridan foydalaniladi.

Kimyoviy reaksiyalar bir xil fazalarda borsa – *gomogen*, fazalarni ajratib turuvchi chegaralarda sodir bo'lsa – *geterogen kimyoviy reaksiyalar* deb ataladi. Amalda reaksiya bir nechta bosqichlarda borishi mumkin (*murakkab reaksiyalarda*) va shunga ko'ra agarda birorta reaksiya bosqichi – gomogen, boshqa bosqichi esa geterogen ravishda borsa bu hildagi jarayonni – gomogen – geterogen reaksiya deyiladi. *Masalan*, KCl tuzini olishda oldin gaz fazadagi Cl va H₂ o'zaro gomogen ravishda reaksiyaga kirishsa va hosil bo'lgan HCl kristall holdagi KOH bilan geterogen ravishda o'zaro ta'sirlanib KCl ni hosil qiladi.



$$C = \frac{n}{V}; \quad g = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{dC}{d\tau} \quad \text{gomogen reaksiyalarda [konsentrtsiya/vaqt]}$$

hajm o'zgarmaydi.

Reaksiya tezligi. Bizga quyidagi kimyoviy reaksiya boradigan jarayon berilgan bo'lsin $A+B \rightarrow P$ (mahsulotlar) esa unda A, B va P moddalarning konsentrtsiyasi [A], [B] va [P] ga mos ravishda teng deb hisoblansin.

Reaksiya tezligi mana shu moddalardan hohlagan birining konsentrtsiyasini o'zgarishi bilan ifodalanishi mumkin. Demak, P mahsulotni hosil bo'lish tezligi $d[P]/d\tau$ ga, A moddani sarflanishi, ya'ni yo'qolib borish tezligi esa $d[A]/d\tau$ ga teng bo'ladi.

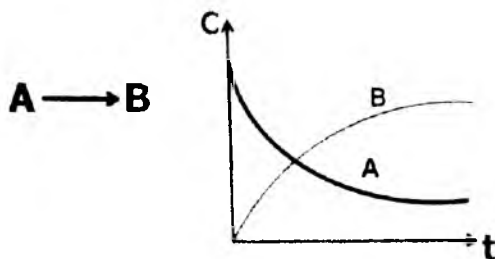
Shunga binoan ushbu jarayon holatida $\frac{d[P]}{d\tau} = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d[B]}{d\tau}$ ga ega bo'lamiz.

Agarda kimviy reaksiyalar jarayonida dastlabki komponentlar va hosil bo'ladigan mahsulotlar soni o'zgarsa, masalan, quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsa $A+2B \rightarrow 3C+D$ bunday sharoitda boshlang'ich vaqtda V moddaning konsentratsiyasi A ni konsentratsiyasiga nisbatan 2 barobar tez o'zgaradi, hamda S mahsulotni hosil bo'lish tezligi 3 barobar ortadi. Shuning uchun ushbu reaksiyani tezligini ma'lum vaqt birligi ichidan tanlab olish mumkin va bu texlik teng bo'ladi

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[B]}{d\tau} = \frac{1}{3} \cdot \frac{d[C]}{d\tau} = \frac{d[D]}{d\tau} = \frac{d[D]}{d\tau} \text{ za.}$$

Kimyoviy reaksiya tezligi deb, vaqt va hajm birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining o'zgarishiga aytiladi.

Kimyoviy reaksiya tezligi vaqt funktsiyasi bo'lib, vaqt o'tishi bilan uzluksiz o'zgarib boradi, ya'ni reagentlar (**A**) miqdori vaqt oralig'ida kamayib borsa, (**B**) mahsulot esa ortib boradi. Natijada reaksiya tezligi ham har xil vaqtda turlicha bo'ladi.



3.1-rasm. Reaksiyaning kinetik egrilari

130

Shuning uchun hajm o'zgarmasdan boruvchi gomogen reaksiyalardagi haqiqiy tezlik reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining cheksiz vaqt ichida o'zgargan cheksiz kichik miqdoriga teng bo'ladi:

$$\vartheta = \frac{dC}{d\tau}; \quad \vartheta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{d\tau}$$

bu yerda, ϑ -reaksiyaning kuzatilgan tezligi, m - moddalarning mol soni, C - konsentratsiya; τ - vaqt, V - hajm ($C=m/V$ gat eng) .

Turli reaksiyalar tezligini *taqqoslash* mumkin bo'lsin uchun tezlik hajm

birligida hisoblanadi. Lekin hajm o'zgarmaganda statik tajribalarda hajm (V) ifodasi odatda tushirib qoldiriladi.

$$\vartheta = \pm \frac{d}{d\tau} \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} - \frac{n}{V^2} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{dC}{d\tau} - \frac{C}{V} \left(\frac{dV}{d\tau} \right) \quad \text{gat eng bo'ladi.}$$

Gaz fazasida boradigan reaksiyalar tezligi

$$\vartheta = \pm \frac{dP}{d\tau} \quad \text{boyicha aniqlanadi. [Pa/sek]}$$

Moddalar ekvivalent miqdorida reaksiyaga kirishgani uchun reaksiya tezligini reaksiyaga kirishuvchi moddalardan yoki reaksiya natijasida hosil bo'layotgan **mahsulotlardan birortasining kontsentratsiyasini vaqtga qarab o'zgarishi bilan ifodalash mumkin.** Odatda qaysi moddaning miqdorini aniq o'lchash (*analiz qilish*) oson bo'lsa, reaksiya tezligi ayni shu modda konsentra-siyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Lekin reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyasi vaqt o'tishi bilan *kamayib boradi*, reaksiya natijasida hosil bo'layotgan moddalarning kontsen-tratsiyasi esa aksincha ko'payib boradi (3.1-rasm). Reaksiya tezligi (ϑ) ikkala holda o'lchanganda ham *musbat qiymatli* bo'lishi uchun, dastlabki moddalar kontsentratsiyasining o'zgarishini o'lchaganda dc/dt oldiga manfiy (-), reaksiya mahsulotlari kontsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanganda tezlikni toppish tenglamasini oldiga esa musbat ishora (+) qoyiladi. Shunday qilib:

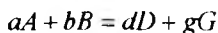
$$\nu = \pm \frac{dc}{dt} \quad (3.1)$$

Reaksiya tezligi moddalarning tabiatiga, haroratga, katalizatorga, kontsentratsiya va boshqa faktorlarga bog'liq.

Reaksiya tezligi bilan modda kontsentratsiyasi orasidagi bog'lanish **massalar ta'siri qonuni** bilan ifoda etiladi. Bu qonunga 1867 yilda **Guldberg** va **Vaagelar** ta'rif berishgan:

O'zgarmas haroratdagi kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar kontsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsional.

Massalar ta'siri qonuniga muvofiq quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsa:



reaksiyaning tezligi quyidagicha qayd etiladi:

$$v = k[A]^n[B]^m \quad (3.2)$$

Bu yerda, k proportsionallik koeffitsienti bo'lib, **tezlik konstantasi** deb ataladi. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalar har birining konsentratsiyalari birga teng bo'lsa, $v = k$ bo'ladi.

Demak, tezlik konstantasi (k) reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining qiymati birga teng bo'lgandagi *reaksiya tezligidir*. Shuning uchun ba'zan *solishtirma tezlik* deb ham ataladi. Kinetik hisobotlarda « k » ning qiymati topiladi, zarur bo'lsa ma'lum konsentratsiyada boradigan tezlikni (v), (3.2) tenglamadan foydalanib hisoblanadi.

(3.2) tenglama *ideal va suyultirilgan* eritmalar ishtirokida boruvchi reaksiyalarni tezligini aniqlash imkonini beradi. Agarda reaksiya *konsentrlangan real eritmalar bilan sodir bo'lsa* unda konsentratsiya qiymati o'rniga modda aktivligi olinadi va bu tenglama

$$v = k a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B} \quad \text{ga teng bo'ladi} \quad (3.2a)$$

Tezlik konstantasining qiymati - reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, haroratga va katalizatorga, erituvchining tabiatiga, pH bog'liq bo'lib, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasiga (yoki partial bosimga) bog'liq emas. ***k ning qiymati turli reaksiyalar tezligini solishtirish imkonini beradi.***

KIMYOVIY REAKSIYALARNING KINETIK JIHATDAN SINFLANISHI

Kimyoviy reaksiyalarni kinetik jihatdan bir qancha gruppalariga bo'lish mumkin. Bu hol ma'lum reaksiyalar orasida umumiylik borligini ko'rsatadi. Bu umumiylikka sabab moddalarning reaksiyaga kirishish xususiyatlari orasida o'xshashliklar mavjudligidir.

 Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflarga ajratilishini (klassifikatsiyasini) dastlab **Vant-Goff** taklif qildi. Vant-Goff klassifikatsiyasida reaksiyaning meyorlar darajasida (normal) borishiga xalal beruvchi va uni murakkablashtiruvchi ta'sirlar (*reaksiya vaqtida chiqadigan issiqlik, avtokataliz, idish devorlarining ta'siri va boshqalar*) xisobga olinmagan.

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan **molekulyarligi va tartibi bilan**

xarakterlanadi.

Kimyoviy reaksiya molekulyarligi deganda ita elementar aktda to'qnashgan molekulalar soni tushuniladi. Molekulyarligi bo'yicha

- monomolekulyar(bir),
- bimolekulyar(ikki),
- trimolekulyar(uch)reaktsiyalar uchraydi.

Tajribada uch molekuli reaksiyalardan yuqori molekulyar reaksiyalar uchramaydi. Chunki uchdan ortiq molekulaning bir vaqtda to'qnashuvi ehtimoldan uzoq.

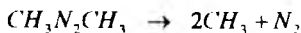
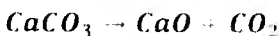
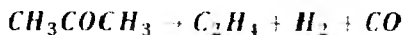
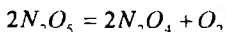
Odatda, ko'pchilik reaksiyalar bimolekulyar bo'ladi. Ko'pincha reaksiya tenglamasi reaksiyada bir qancha molekula ishtirok etishini ko'rsatadi. Reaksiya tenglamasiga qaraganda reaksiya *ko'p molekuli* bo'lishi kerak edi, lekin haqiqatda ko'p molekuli bo'lmaydi. Tenglamada ko'rsatilgan molekulalarning hammasi bir vaqtda reaksiyaga kirishadi deb bo'lmaydi. Reaksiya esa *birin-ketin* yoki *parallel* boradigan bir qancha oddiy reaksiyalarning majmuidan iborat bo'ladi. Yuzaki qaraganda, reaksiyaning bunday murakkab yo'llar bilan borishi uni sustlashishiga olib keladi, deb o'ylash mumkin, lekin ko'pincha reaksiya tezligi bunday murakkab yo'llar bilan bog'landa birdaniga bog'andagiga qaraganda ortiq bo'ladi. Quyida statik sharoitda boradigan reaksiyalarning rasmiy kinetikasini ko'rib chiqamiz.

3.2. ODDIY VA MURAKKAB REAKSIYALAR KINETIKASI

Agar bir vaqtda bitta reaksiya borsa, oddiy reaksiya deyiladi. Oddiy reaksiyalar *mono-*, *bi-* va *ko'p molekuli* bo'lishi mumkin.

Monomolekulyar reaksiyalar. Monomolekulyar reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin: $A \rightarrow B$ yoki $A \rightarrow B + C$

Bu xildagi reaksiyalarga ba'zi ajralish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta gruppalanishi, izomerlanish reaksiyalari misol bo'la oladi:



va gaz fazada boradigan reaksiyalari monomolekulyar reaksiyalar jumlasidandir. Monomolekulyar reaksiyalarning tezligi:

$$v = k \cdot C \quad \text{bilan ifodalanadi, yoki} \quad -\frac{dc}{dt} = kc \quad (3.3)$$

Bu yerda, C —dastlabki modda kontsentratsiyasi (gazlardagi reaksiyalarda kontsentratsiya o'rniga partial bosim olinadi).

Monomolekulyar reaksiyalarda k ning o'lchami $l/vaqt$, ya'ni t^{-1} bilan ifodalanadi. Demak, k -ning son qiymati vaqtning qanday o'lchov birligida olinishiga bog'liq.

k -ni topish uchun (3.3) tenglamani integrallash kerak:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc \quad \text{yoki} \quad -\frac{dc_0}{c} = kd\tau, \quad \text{bundan,} \quad -\ln \frac{C}{C_0} = k\tau + A \quad \text{kelib chiqadi,}$$

bu yerda, A - integrallash konstantasi, $t=0$ bo'lganda $A = -\ln C_0$ bo'ladi. C_0 - olingan moddaning dastlabki kontsentratsiyasi; C esa t vaqtdagi kontsentratsiya. A ning qiymatini o'rniga qoysak:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}; \quad k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{C_0}{C}$$

Bundan, t - vaqtdagi kontsentratsiya (C)

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning miqdorini ularning kontsentratsiyasi bilan emas, balki olingan moddalarni mol soni bilan ifodalaylik. Reaksiyaning boshlanishida, ya'ni $t=0$ bo'lganda, V hajmda a - mol modda bor deb faraz qilaylik. t vaqt o'tgandan so'ng X mol modda reaksiyaga kirishgan bo'lsin.

Demak, dastlabki moddaning t vaqtdagi miqdori $(a-x)$ mol ga teng va:

$$C_0 = \frac{a}{V}; \quad C = \frac{a-x}{V}; \quad \frac{1}{V} \cdot \frac{dc}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{d\tau} \quad \text{bo'ladi.}$$

$$\text{Bu ifodalarni (3.3) tenglamaga qoysak:} \quad \frac{dx}{d\tau} = k(a-x) \quad (3.4)$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaga hajm (V) kiritilgan emas, demak, monomolekulyar reaksiyalarning tezligi suyultirishga bog'liq bo'lmaydi, ya'ni reaksiya aralashma

suyultirilsa, tezlik o'zgarmaydi. Boshqacha qilib aytganda, reaksiyadan so'ng olingan moddaning miqdori gazlar uchun umumiy bosimga bog'liq emas.

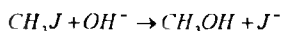
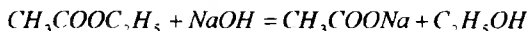
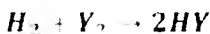
Amaliy masalalar uchun k -ning qiymatini (3.4) tenglamadan topish ancha qulay. Bu tenglama integrallansa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}; \quad k = \frac{2.3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x} \quad (3.5)$$

a va x o'z navbatida - reaksiya uchun olingan va reaksiyaga kirishgan moddaning miqdori

$$x = a(1 - e^{-k\tau}) \quad (3.6)$$

Bimolekulyar reaksiyalarga $A+B \rightarrow C$ yoki $2A \rightarrow B$ tipidagi reaksiyalar misol bo'ladi, масалан,



Reaksiya uchun A va B moddalardan a va b mol miqdorlarda olingan deb faraz qilaylik. Agar moddalarning t vaqt ichida reaksiyaga kirishgan miqdori x mol bo'lsa, bu paytda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi:

$$\frac{a-x}{V} \quad \frac{b-x}{V}$$

bo'ladi, bu yerda, V - reaksiya uchun olingan moddalarning umumiy hajmi.

Demak,

$$\frac{1}{v} \frac{dx}{d\tau} = \frac{k^1}{V^2} (a-x)(b-x) \quad \text{yoki} \quad \frac{dx}{d\tau} = \frac{k^1}{V} (a-x)(b-x)$$

Demak, bimolekulyar reaksiyalarning tezligi umumiy hajmga teskari mutanosib yoki gaz reaksiyalar uchun umumiy bosimga to'g'ri mutanosibdir.

$$k = \frac{k^1}{v} \quad \text{deb olsak:} \quad \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)(b-x) \quad (3.7)$$

bo'ladi. Bimolekulyar (umuman, ko'p molekulyar) reaksiyalar tezligining suyultirishga bog'liqligi yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdi.

Hajm o'zgarishini k o'zgarish bo'ladigan, uning qiymati (3.7) tenglamadan topiladi. Agar A va B moddalar *ekvivalent miqdorda* olinsa ($a=b$) (3.7) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^2$$

Bu tenglama integrallansa:

$$k = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right] \quad (3.8)$$

yoki
$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (3.9)$$

kelib chiqadi.

Agar A va B moddalarning dastlabki *kontsentratsiyalari har xil bo'lsa*, (3.7) tenglama integrallanganda quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b} \left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right] \quad \text{va bu tenglama}$$

integrallansa:
$$k\tau = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + A \quad \text{kelib chiqadi.}$$

A - integrallash doimiyligi

$$A = \frac{1}{a-b} [\ln b - \ln a]$$

Demak,

$$k\tau = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x) + \ln b - \ln a]$$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (3.10)$$

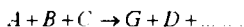
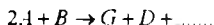
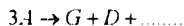
(3.9) va (3.10) tenglamalardan k ning o'lchamini aniqlash mumkin:

$$[k] = [\tau^{-1} \cdot c^{-1}]$$

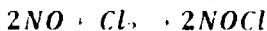
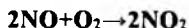
Demak, $k = [\tau^{-1} m^{-1} \cdot M^3]$ ya'ni l/mol-sek bilan ifodalanadi, bunda $c = \frac{m}{V}$

Bimolekulyar reaksiyalarning tezligi hajm o'zgarishi (*suyultirish*) bilan o'zgaradi.

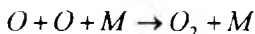
Uch molekulyar reaksiyalar. Uch molekularli reaksiyalar uch xil ko'rinishda mavjud bo'lishi mumkin, yani



Bunday reaksiyalarga



misol bo'la oladi. Lekin bu xil reaksiyalar ko'pincha idish devorlari ishtirokida boradigan jarayonlarda ko'proq uchraydi:



M - idish devorlari.

Uch molekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasini yuqorida ko'rib o'tilgan usullar yordamida topish mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi o'zaro teng bo'lsa uch molekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasi:

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad (3.11)$$

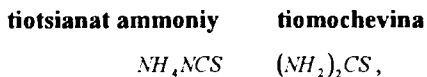
MURAKKAB REAKSIYALAR

Yuqorida ko'rib o'tilgan oddiy reaksiyalar orasida ko'pincha bir vaqtning o'zida *bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon, ketma-ket* boradi. Bunday reaksiyalar ***murakkab reaksiyalar*** deb ataladi.

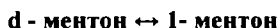
Murakkab reaksiyalar kinetikasi ta'limotiga ko'ra yonma-yon yoki ketma-ket boradigan oddiy reaksiyalar bir-biriga bog'liq bo'lmaydi, balki har qaysi oddiy reaksiya bir vaqtning o'zida mustaqil (ya'ni, *bir-biriga halal bermasdan*) boradi degan taxminga asoslangan. Bu taxminga ko'ra, ma'lum sistemada bir vaqtning o'zida bir necha reaksiya borsa, bu reaksiyalarning har biri ham massalar ta'siri qonuniga boysunadi. Sistemada konsentratsiyalarning umumiy o'zgarishi ayrim

reaksiyalarda sodir bo'lgan kontsentratsiya o'zgarishlari yig'indisiga teng bo'ladi. Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, bu murakkab reaksiyalarning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarining algebratik yig'indisiga, agar ketma-ket borayotgan bo'lsa, eng sekin borayotgan reaksiya tezligiga teng. Murakkab reaksiyalarning xillariga kiruvchi ba'zilarini ko'rib chiqaylik.

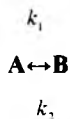
Qaytar reaksiyalar. Misol tariqasida chapdan o'ngga ham, o'ngdan chapga ham monomolekulyar ravishda boradigan, ya'ni monomolekulyar qaytar reaksiyalarni tekshirib ko'raylik. quyidagi reaksiyalar monomolekulyar qaytar reaksiyalardir:



bir-biriga aylanuvchi izomerlar reaksiyasi, masalan:



Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Bunday reaksiyalarning umumiy tezligi:

$$-\frac{dA}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B] \quad \text{yoki} \quad \frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x) - k_2(b+x)$$

bo'ladi. Bu yerda, k_1 -to'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi, k_2 -teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

Reaksiya uchun dastlab V hajmda **A** modddadan a mol va **B** modddadan b mol olingan deb faraz qilaylik, t vaqt o'tgandan keyin **A** moddani x moli reaksiyaga kirishsin. Bu vaqtda **A** modddadan $(a-x)$ mol qoladi va **B** moddani $(b+x)$ molga teng bo'ladi. Demak:

$$\frac{1}{g} \cdot \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{(a-x)}{v} - k_2 \frac{(b+x)}{v}$$

yoki yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= k_1(a-x) - k_2(b+x) = k_1a - k_1x - k_2b - k_2x = \\ &= k_1a - k_2b - (k_1 + k_2)x = (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} \right]\end{aligned}$$

Agar $\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} = y$ yoki $y = \frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2}$ (bunda: $K = \frac{k_1}{k_2}$ muvozanat konstantasi) deb qabul qilinsa:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(y - x)$$

$$\text{bo'ladi. Bu tenglama integrallansa: } k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{y}{y-x} \quad (3.12)$$

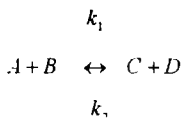
kelib chiqadi.

Reaksiyani muvozanat qaror topgunga qadar davom ettirib, K orqali uning qiymati topiladi va reaksiya muvozanat holatiga kelganda:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} \quad (3.13)$$

bo'ladi. Bu yerda, K - muvozanat konstantasi, x_{∞} -reaksiyaga kirishgan moddaning muvozanat holatdagi miqdori; $(a - x_{\infty})$ va $(b + x_{\infty})$ moddalarning muvozanat qaror tipgan vaqtidagi konsentratsiyalari. Reaksiyani (3.12) va (3.13) tenglamalaridan alohida k_1 va k_2 ning qiymatini topish mumkin.

Bimolekulyar qaytar reaksiyalar. Bimolekulyar qaytar reaksiyalarga *murak-kab efirlarning ishqorlanishi, vodorod yodidning ajralishi* misol bo'la oladi. Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Bunday reaksiyalarning tezligi

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x)$$

bo'ladi. Bu yerda a, b, c, d - reaksiya uchun olingan va reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalarning dastlabki konsentratsiyalari.

Moddalarni dastlabki konsentratsiyasi ekvivalent ($a=b$) miqdorlarda olingan

va reaksiyaning boshlanishida reaksiya mahsuloti bo'lmagan, ya'ni $c=0$, $d=0$ bo'lgan deb faraz qilaylik. Bunday holat tajribada ko'proq uchraydi. Bu holatda yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin;

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2$$

bu tenglama integrallansa

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{m_1 - m_2} \ln \frac{m_1(m_2 - x)}{m_2(m_1 - x)} \quad (3.14)$$

k ning qiymatini aniqlab, m_1 va m_2 larning qiymatlarini topish mumkin.

Muvozanat holatida:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_0^2}{(a - x_0)^2} \quad (3.15)$$

bo'ladi. (3.14) va (3.15) tenglamalardan k_1 va k_2 ning qiymatlarini topish imkoniyati mavjud.

Tenglama quyidagicha integrallanadi:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= k_1(a-x)^2 - k_2x^2 = k_1a^2 - 2k_1ax - k_1x^2 - k_2x^2 = \\ &= (k_1 - k_2)x^2 - 2k_1ax + k_1a^2 = (k_1 - k_2)^2 \left[x^2 - \frac{2k_1ax}{k_1 - k_2} + \frac{k_1a^2}{k_1 - k_2} \right] \end{aligned}$$

bu tenglamada:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 - k_2) \left[x^2 - \frac{2akx}{k-1} - \frac{ka^2}{k-1} \right]$$

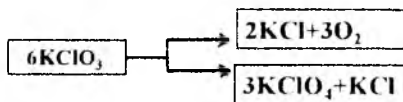
$K = \frac{k_1}{k_2}$ - muvozanat konstantasi.

Bu tenglamaning ildizlari: $m_1, m_2 = \frac{k_2 \pm \sqrt{k}}{k-1}$ bo'ladi.

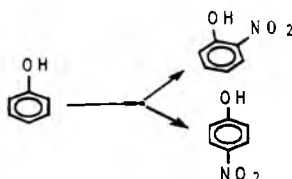
Demak,

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 - k_2)(m_1 - x)(m_2 - x)$$

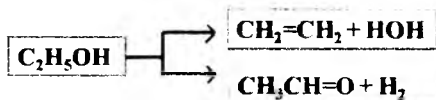
Parallel (yonma-yon boradigan) reaksiyalar. Bunda ko'pincha, bitta reagent bir vaqtda ketuvchi bir nechta reaksiyalarda ishtirok etadi. Quyidagi reaksiyalar bunga misol bo'la oladi:



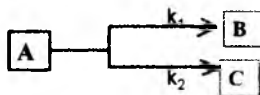
yoki, *masalan*, fenolni nitrolansa *o*- va *n*-nitrofenol hosil bo'ladi



Spirit bug'ini yuqori haroratda turli katalizatorlar ishtirokida qizdirilsa:



Bu xil reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:



A moddaning dastlabki miqdori *a* mol bo'lib, *t* vaqt ichida X_1 mol *B* modda va X_2 mol *C* modda hosil bo'lgan bo'lsa, olingan moddaning $X_1 + X_2 = X$ mol miqdori reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Natijada *t* vaqtda *A* moddadan $(a - x)$ mol qoladi.

Demak, *B* moddaning hosil bo'lish tezligi quyidagicha:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = k_1(a - x)$$

C moddaning hosil bo'lish tezligi

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2(a - x)$$

bo'ladi. *A* moddaning reaksiyaga kirishish tezligi bu tezliklar yig'indisiga tengdir:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$$

yoki

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)$$

Bu tenglama integrallansa:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (3.16)$$

kelib chiqadi.

Bu tenglamani oddiy monomolekulyar reaksiyaning (XI.5) tenglamasi bilan solishtirsak, ular orasidagi farq shu tenglamaning chap tomonida bir tezlik konstantasi o'rnida ikkita konstanta yig'indisining turishidan iborat ekanini ko'ramiz.

Har qaysi oddiy reaksiyaning tezlik konstantasini aniqlash uchun, reaksiya natijasida hosil bo'layotgan moddalar kontsentratsiyasining nisbatidan foydalaniladi.

k_1 -qiymati B moddaning, k_2 -qiymati esa C moddaning hosil bo'lish tezligini ifodalaganligi uchun t vaqtda B va C moddalarning miqdorini o'lchab, quyidagi tenglamani yozish mumkin:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1(a-x)}{k_2(a-x)} = \frac{k_1}{k_2} = D = Const \quad (3.17)$$

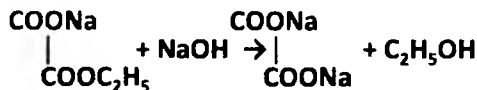
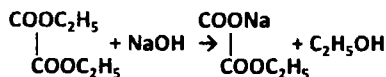
Xohlagan vaqtda hosil bo'lgan B va C moddalarning kontsentratsiyalarini o'lchab topib, bularning nisbati $\frac{[B]}{[C]}$ dan D ning qiymati aniqlanadi.

$$\left. \begin{aligned} k_2 + k_1 &= \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \\ \frac{k_1}{k_2} &= D \end{aligned} \right\}$$

Bu tenglamalarning o'ng tomondagi qiymati tajribadan topiladi. Demak, (3.16) va (3.17) tenglamalardan k_1 va k_2 ning qiymatlarini topish mumkin.

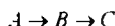
Konsekutiv (ketma-ket boradigan) reaksiyalar. Konsekutiv reaksiyalar oralik moddalar xosil bo'lishi bilan ketma-ket *bir necha bosqichda* boradi va bunday reaksiyalarning tezligi eng sekin boradigan bosqich tezligi bilan o'lchanadi. Bu xil reaksiyalar juda ko'p uchraganligi uchun ular alohida ahamiyatga ega.

Quyidagi reaksiya ketma-ket boradigan reaksiyalarga misol bo'la oladi:



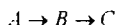
Eng oddiy ketma-ket reaksiya monomolekulyar reaksiyadir. “A” molekula-
dan “B” molekula hosil bo’ladigan reaksiyani ko’rsak, u tenglama quyidagicha
ifodalanadi:

$$k_1 \quad k_2$$



$A \rightarrow B$ va $B \rightarrow C$ reaksiyalarning har qaysisi monomolekulyar. Shunga ko’ra,
bu reaksiya *monomolekulyar* deb ataladi. Dastlab, A moddadan a mol miqdor olingan
(reaksion aralashmada esa B va C moddalar yo’q deb faraz qilaylik). t vaqt ichida x
mol B modda va y mol C modda hosil bo’lsa, u vaqtda A moddadan (a - x) mol
qoladi, hosil bo’lgan x mol B moddadan (x - y) mol qoladi, ya’ni

$$k_1 \quad k_2$$



$$t = 0 \quad a \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad a - x \quad x - y \quad y$$

A moddaning reaksiyaga kirishishi, ya’ni B moddaning hosil bo’lish tezligi:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$$

B moddaning reaksiyaga kirishishi, ya’ni C moddaning hosil bo’lish tezligi esa:

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y)$$

bo’ladi. Bu tenglamalarni integrallab, x va y ning qiymatini topamiz:

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.18)$$

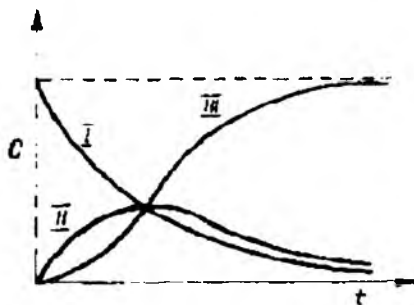
$$y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (3.19)$$

Demak, t vaqtda B moddaning miqdori

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} + e^{-k_2 t}) \quad (3.20)$$

bo'ladi. 3.2-rasmda tenglamalarning grafigi berilgan.

Rasmdagi I egri chiziq A modda konsentratsiyasining, II egri chiziq B modda konsentratsiyasining, III egri chiziq esa C modda konsentratsiyasining o'zgarishini ko'rsatadi. Rasmdan ko'rinib turibdiki, B moddaning (*oraliq moddaning*) konsentratsiyasi oldin ko'payib, so'ngra kamaya boshlaydi, ya'ni egri chiziq maksimumdan o'tadi.



3.2-rasm. Ketma-ket boradigan reaksiyalarda moddalar konsentratsiyasini vaqtga bog'liqligi

(3.20) tenglamada B moddani vaqt bo'yicha differentsiallab maksimum miqdori qaysi vaqtga to'g'ri kelishini bilish mumkin. Buning uchun (3.20) hosilani no'lga tenglashtirish kerak:

$$\frac{d(x - y)}{dt} = 0$$

Shundan so'ng quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$t_m = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

bu yerda, t_m -*oraliq moddaning eng ko'p (maksimum) to'plangan vaqti*.

Agar $\frac{k_1}{k_2} = r$ deb olinsa, $k_1 = k_2 r$ bo'ladi. k_1 ning bu qiymatini yuqoridagi

tenglamaga qoysak,

$$t_m = \frac{\ln r}{k_2(r - 1)}$$

kelib chiqadi. k_1 va k_2 ning qiymati (XII.20) tenglamaga qoyilsa:

$$(x-y)_{\max} = \frac{ar}{1-r} \left[e^{\frac{r \ln r}{r-1}} - e^{\frac{-\ln r}{r-1}} \right] \quad (3.21)$$

bo'ladi. Demak, oraliq **B** moddaning eng ko'p to'plangan vaqti tezlik konstantalarining mutlaq qiymatlariga emas, balki ularning nisbatiga bog'liq,

$\frac{k_1}{k_2} = r$ qanchalik katta bo'lsa, II egri chiziqlarning maksimumi shunchalik yuqori

bo'ladi. Demak, **B** moddaning yiqilishi ham shuncha ko'p bo'ladi.

Aksincha $\frac{k_1}{k_2} = r$ nisbat kichik bo'lsa, ya'ni $B \rightarrow C$ reaksiyaning tezligi $A \rightarrow B$

reaksiyaning tezligiga qaraganda juda katta bo'lsa, **B** modda juda kam yig'iladi.

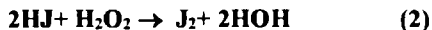
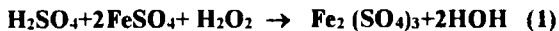
Agar ketma-ket reaksiyalar monomolekulyar bo'lmasdan, bimolekulyar yoki har xil molekulyar reaksiyalar aralashmasidan iborat, yoxud qaytar bo'lsa, ularning tenglamasi anchagina murakkablashadi. Odatda, bu tenglamalar *elektron hisoblash mashinalari (EHM)* yordamida tekshiriladi.

Yuqorida ko'rib o'tilganidek parallel va ketma-ket borayotgan reaksiyalar mahsulotlari aralashmasi ma'lum vaqtda analiz qilinsa, uch modda - **A**, **B** va **C** ning mavjudligi aniqlanadi. Bu reaksiyalarning parallel yoki ketma-ket borayotganligini bilish uchun reaksiya aralashma reaksiya davomida bir necha bor analiz qilinadi. Agar reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasining nisbati turg'un qolsa, parallel reaksiya borayotgani (*agar ular bir xil tartibli bo'lsa*), agar reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasi o'zgarsa ketma-ket tartibli reaksiya borayotganini ko'rsatadi.

Tutash reaksiyalar: bunday reaksiyalar quyidagi sxema bilan ifodalanadi:



Ya'ni "**B**" modda ikkita parallel reaksiyada ishtirok etadi. Bunday modda aktor deyiladi. Bu reaksiyalarning bittasi mustaqil sodir bo'ladi. Ya'ni, I reaksiya "**D**" modda *bo'lmasa ham kechaveradi*, II reaksiya "**A**" modda bo'lmasa ketmaydi. "**A**" modda induktor deb, "**D**" modda esa akseptor deb ataladi. *Masalan:* bir vaqtning o'zida H_2O_2 bilan FeSO_4 ni va HJ ni oksidlanishi sodir bo'lsin.



I-reaktsiya 2-reaktsiyasiz ham ketadi. Biroq 2-reaktsiya, ya'ni HJ ni oksidlanishi Fe^{++} ionlarisiz sodir bo'lmaydi. Demak, Fe^{2+} - induktor, H_2O_2 - aktor, HJ-aktseptor. Bunday reatsiyalarni 1905 yilda N.A.Shilov o'rgangan.

3.3. OQIMDA (DINAMIK SHAROITDA) BORUVCHI REAKSIYALAR VA REAKSIYALAR TEZLIGIGA HARORATNI TA'SIRI

Hozir turli kimyoviy reaksiyalar sanoatda deyarli shu usul bilan o'tkaziladi. Bu usulda gaz yoki suyuqlik oqimi quvurdan o'tkaziladi. quvurning ichi bo'sh yoki unga katalizator donachalari to'ldirilgan bo'lishi mumkin. Reaksiyani bu usulda o'tkazishda formal kinetik tenglamalar o'z kuchini saqlab qoladi.

Bunda faqat ikki narsani e'tiborga olish kerak bo'ladi. Birinchidan, kimyoviy reaksiya natijasida reaksiyani hajmi o'zgaradi va reagentlarning reaktor ichida qancha vaqt turganligini - kontakt vaqtini hisoblash kerak. Faraz qilaylik, reaktorda temperatura va bosim o'zgarmas bo'lsin. Reaksiyadan oldin va reaksiyadan keyin molekullar soni o'zgarmasdan qolsin, demak, reaksion hajm ham o'zgarmasin.

Reaksiya aralashmasi betaraf gazlar bilan suyultirilgan bo'lsa yoki dastlabki olingan moddalarning kamroq qismi reaksiyaga kirishayotgan bo'lsa reaksiya vaqtida hajm o'zgarishini e'tiborga olmaslik mumkin. Bunday holda hisob bir oz soddalashadi.

Ko'pincha dinamik tajribalarda moddalar reaktor ichidan gaz-bug' holida o'tkaziladi. Shunga ko'ra, formal kinetik tenglamalardagi konsentratsiya ifodasi o'rniga partsial bosim qoyiladi.

Dinamik usulda olib boriladigan reaksiyalarning formal kinetik tenglamasi G.M.Panchenkov tomonidan berilgan. Biz bu tenglamaning tayyor holdagi ko'rinishini keltiramiz:

$$v = n_{0,i} \frac{dx}{dt}$$

qaytar bo'lmagan reaksiyalar uchun:

$$n_{0,x} = \frac{dx}{dt} \cdot k_1 c_1^n c_2^m$$

bunda, dt -reaksiya borayotgan reaktor (katalizator) hajmi; $n_{0,i}$ -vaqt birligida reaksiya zonaning dastlabki chegarasidan o'tgan i -gazning gramm molekulari soni; x -reaksiya zonaning dastlabki chegarasidan ma'lum bir l -uzoqlikda reaksiyaga kirishgan i -modda miqdori.

Yuqoridagi tenglama monomolekulyar reaksiya uchun yechilsa quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = n_{0,x} \frac{RT}{Pl} \ln \frac{1}{1-x}$$

Demak, reaksiyaning kontakt vaqti

$$\tau = \frac{Pl}{n_{0,x} RT}$$

Ko'pincha, soddaroq tajribiy hisoblashlardan foydalaniladi. Kontakt vaqti – reagentlarning reaksiya zonada qancha vaqt turganligiga yoki katalizator sirti bilan qancha vaqt tegishib turganligiga, reaktordan o'tayotgan gazning tezligiga teskari proportsional bo'lib, reaktor (katalizator) hajmiga to'g'ri proportsionaldir. Bu vaqtdagi gazning o'tish tezligi v :

$$v = \frac{V_1}{t_1} \quad \text{ga teng bo'ladi}$$

bu yerda, V_1 -vaqt birligi ichida (odatda bir soat) o'tgan gazning hajmi (ba'zan bu hajm normal sharoitda keltiriladi); V_2 - katalizatorning hajmi – to'g'rirog'i, katalizatorlar o'rtasidagi bo'shliqning hajmi.

Kontakt vaqti $\tau = \frac{t_1}{v}$ bo'lib, t_1 -ma'lum miqdordagi gazning reaktordan o'tgan vaqti.

REAKSIYA TARTIBI

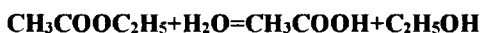
Reaksiya tartibi reaksiya tezligining qaysi darajadagi konsentratsiyasiga bog'liqligini ko'rsatadi, ya'ni reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqarilganiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tartibi o'sha darajani ko'rsatuvchi songa teng

bo'ladi. Masalan, $V = kC_1^n C_2^m$ bo'lsa, $n + m$ yig'indisi reaksiyaning tartibini bildiradi.

Reaksiyalar *nol*, *bir*, *ikki*, *uch* va yuqori tartibli bo'lishi mumkin. Reaksiyalarning tartibi, hatto *kasrli* ham bo'lishi mumkin. Kasr tartib murakkab reaksiyalarda uchraydi. Ba'zi geterogen reaksiyalarda reaksiya tezligi kontsentratsiyaga bog'liq bo'lmaydi. Ular nolinchii tartibli hisoblanadi $V=k$.

Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o'zgarmasa, bunday reaksiya ham nolinchii tartibli bo'ladi. Radioaktiv moddalarning parchalanishi ham nol tartibli reaksiyalardir.

Bundan bir qancha vaqt ilgari reaksiyaning tartibi bilan molekulyarligi bir xil deb oylagan edilar. Lekin ularning ikkalasi ikki xil tushunchadir. Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi *oddiy bir bosqichli reaksiyalarda mos keladi*. Misol uchun, murakkab efiming suyultirilgan eritmada gidrolizlanishini ko'rib chiqaylik:



Reaksiyada suv ko'p bo'lganligi uchun, reaksiya natijasida uning kontsentratsiyasi amaliy jihatdan o'zgarmay qoladi. Shuning uchun reaksiyaning tezligi *faqat efrining kontsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi*. Demak, bu reaksiya ikki molekulyar bo'lib, birinchi tartibli reaksiyadir.

Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o'zgarmasa, bunday reaksiya no'l tartibli bo'ladi. Radioaktiv moddalarning parchalanishi ham no'l tartibli reaksiyalardir.

Reaksiya tartibini aniqlash usullari

Ko'rinishidan reaksiyalarning kinetik tartibi stexiometrik koeffitsi-entlarning yig'indisidan aniqlash mumkin. Aslida unday emas, *aslida reaksiya tartibi faqat tajriba natijasida topiladi*.

Reaksiya tartibini aniqlash, uning mexanizmini oydinlashtirishga imkon beradi. *Xususiy va umumiy reaksiya tartiblari mavjud*. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning faqat bittasining kontsentratsiyasini o'zgarishi orqali tartibi aniqlansa, *u xususiy reaksiya tartibi* deyiladi. Xususiy reaksiya tartibi bir necha usullarda aniqlanadi:

1. O'rniga qo'yish usuli (molekulyar tenglamalarga muvofiq kelish)

2. Yarim yemirilish davrini aniqlash

3. Grafik usul

4. Vant-Goff usullari

1.O'rniga qo'yish usuli – bu usulning mohiyati shundan iboratki, unda olingan tajriba natijalari, ya'ni konsentratsiyalar qiymati va unga mos keluvchi reaksiya boshlangan vaqt har bir tartibli reaksiyaning kinetik tenglamalariga qo'yib tekshiriladi. Qaysi tartibli reaksiya tenglamasiga mos kelsa, o'sha tartibli bo'ladi. Agar tenglamalardan xech biriga mos kelmasa, reaksiya murakkabroq yo'l bilan sodir bo'layotganligidan dalolat beradi.

$$0 \text{ chi tartibli reaksiyalar uchun } \rightarrow K_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C);$$

$$I \text{ chi tartibli reaksiyalar uchun } \rightarrow K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \text{ yoki } K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A}{A-X};$$

$$II \text{ chi tartibli reaksiyalar uchun } \rightarrow K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C};$$

$$III \text{ chi tartibli reaksiyalar uchun } \rightarrow K_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{(C_0^2 - C^2)}{2 \cdot (C_0^2 \cdot C^2)} \text{ kinetik tenglamalar.}$$

2.Yarim ajralish vaqti usuli Dastlabki moddaning yarmi reaksiyaga kirishgan vaqtni $\tau_{1/2}$ bilan belgilaylik. Unda yuqoridagi tenglamalarga muvofiq quyidagi ifodalar kelib chiqadi:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{K_0 \cdot 2} \text{ - } 0 \text{ chi tartibli reaksiyalar uchun}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 \text{ -monomolekulyar reaksiyalarda (yoki } \tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \text{)}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a} = \frac{1}{k \cdot a^{-1}} \text{ -bimolekulyar reaksiyalarda (yoki } \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0} \text{)}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{k} a^{-2} \text{ -uch molekulyar reaksiyalarda (yoki } \tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2} \text{)}.$$

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki $\tau_{1/2}$ bilan dastlabki konsentratsiya (a) orasida ma'lum bir bog'lanish bor. Bu bog'lanishni (dastlabki moddalar ekvivalent miqdorda olinganda) umumiy ko'rinishda quyidagicha ifoda qilish mumkin:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (3.22)$$

bu yerda: n - reaksiya tartibi.

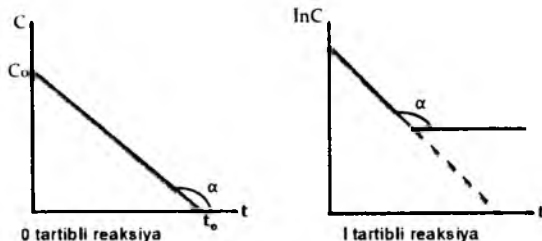
Bu usulda reaksiya tartibi aniqlanganda moddalarni bir nechta dastlabki konsentratsiyalar bilan tajriba o'tkaziladi. Olingan natijalar yuqorida keltirilgan tenglamalarning qaysi birini qanoatlantirsa, reaksiya shu tartibda boradi. Bu usulda ham grafikdan foydalanish osonroq.

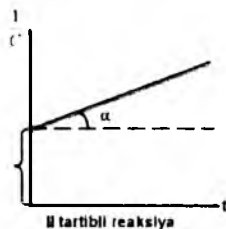
-Agar ordinatalar o'qiga $\tau_{1/2}$ ning qiymati, abstsissalar o'qiga esa a ning tegishli darajadagi qiymati qo'yilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'lishi kerak.

-Reaksiya ikkinchi tartibli bo'lsa, abstsissalar o'qiga a^{-1} ning qiymati qo'yilganda koordinatalar boshida boshlang'ich to'g'ri chiziq hosil bo'lishi kerak.

-Agar reaksiya uchinchi tartibli bo'lsa, abstsissalar o'qiga a^{-2} ning qiymati qo'yib chiqilganda ana shunday to'g'ri chiziq hosil bo'lishi kerak.

3. Grafik usul → grafik usulda konsentratsiyaning turli funktsiyalarini vaqtga bog'liqligini ifodalovchi grafiklar tuziladi. Qaysi grafikda bog'liqlik to'g'ri chiziq bilan ifodalansa, xuddi o'sha funktsiya *reaksiya tartibini belgilab beradi*.



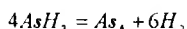


4. Vant-Goff usuli → Vant-Goff usulida ikki hil boshlang'ich konsentratsiya C_1 va C_2 larda tajriba o'tkaziladi va tezliklari o'lchanadi. Natijalar quyidagi formulaga

qo'yiladi
$$n = \frac{\lg \frac{\Delta C_1}{\Delta t} - \lg \frac{\Delta C_2}{\Delta t}}{\lg C_1 - \lg C_2};$$
 bunda $n=1$ bo'lsa, birinchi tartibli; $n=2$ bo'lsa,

reaktsiya ikkinchi tartibli bo'ladi. *Reaksiya tartibini aniqlash reaksiya mexanizmini bilishga yordam beradi.* Buni quyidagi misolda ko'rish mumkin.

Vant-Goff quyidagi:



reaksiyani tekshirib, uning birinchi tartibli ekanligini ko'rsatdi. Demak, bu bosqich belgilaydi.

Ayrim birinchi tartibli reaksiyalarning kinetik qiymatlari

Reaksiya	Faza	$t, ^\circ C$	k_p, c^{-1}	$t_{1/2}$
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	Gaz	25	$3,14 \cdot 10^{-5}$	6,1 soat
		55	$1,42 \cdot 10^{-3}$	8,2 min
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_2$	Gaz	700	$5,46 \cdot 10^{-4}$	21,2 min
siklopropan → propen	Gaz	500	$6,71 \cdot 10^{-4}$	17,2 min
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	HNO_3 eritmasida	55	$9,27 \cdot 10^{-5}$	125 min
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	Br_2 eritmasida	55	$2,08 \cdot 10^{-3}$	333 sek
yuqori bosim ostida.				

Ayrim ikkinchi tartibli reaksiyalarning kinetik qiymatlari

Reaksiya	Faza	$t, ^\circ\text{C}$	$K_2, \text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$
$2\text{NOBr} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$	Gaz	10	0,80
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	»	300	0,54
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	»	400	$2,42 \cdot 10^{-2}$
$\text{D}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{DH} + \text{DCl}$	»	600	$1,41 \cdot 10^{-1}$
$\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2$	»	23	$7 \cdot 10^3$
$\text{I} + \text{I} \rightarrow \text{I}_2$	Geksan	50	$18 \cdot 10^9$
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}$	Metanol	20	$2,29 \cdot 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}$	»	20	$9,23 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Suv	25	$1,5 \cdot 10^{11}$

REAKSIYANING TEZLIGIGA HARORATNING TA'SIRI

Ko'pchilik reaksiyalarda harorat xar 10°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 2-4 marta ortadi (*Vant-Goff qoidasi*), ya'ni $\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4$, bu erda γ - kimyoviy reaksiya tezligini harorat koeffitsienti.

Agarda haroratni oshishi $n \cdot 10$ ga teng bo'lsa u holda $\gamma^n = \frac{k_{t+n \cdot 10}}{k_t}$ bo'lib, bunda n ning qiymati kasrli ham bo'lishi mumkin.

Haroratning reaksiyaga ta'siri miqdoriy jihatdan Vant-Goff- Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi. Vant-Goffning izoxorik-izobarik tenglamasiga ko'ra:

$$\frac{d \ln K}{d\tau} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

bo'ladi. Bu yerda: K - muvozanat konstantasi; ΔH - issiqlik effekti; R - gazlarning universal doimiysi. $K = \frac{k_1}{k_2}$ bo'lganligidan issiqlik effekti (ΔH) ni $A_1 - A_2$ ga teng deb qabul qilsak, u holda izoxorik-izobarik tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{d \ln k_1}{d\tau} - \frac{d \ln k_2}{dt} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}$$

B_1 va B_2 aniqlikda esa:

$$\frac{d \ln k_1}{d\tau} = \frac{A_1}{RT^2} + B_1 \quad \frac{d \ln k_2}{d\tau} = \frac{A_2}{RT^2} + B_2$$

Umuman:

$$\frac{d \ln k}{d\tau} = \frac{A}{RT^2} + B$$

Bu tenglamada V – o'zgarish kattalik yoki haroratga bog'liq bo'lmagan ixtiyoriy funksiya.

Arrenius V=0 deb qabul qilib, quyidagi tenglamani chiqaradi:

$$\frac{d \ln k}{d\tau} = \frac{A}{RT^2}$$

Bu tenglama integrallanganda:

$$\ln k = -\frac{A}{RT} + c \quad \text{yoki} \quad \ln k = C - \frac{A}{RT}$$

hosil bo'ladi, bunda c – integrallash konstantasi. Bunday C va A kattaliklar o'rganilayotgan reaksiyaga tegishli o'zgarish qiymatga ega. Shunga ko'ra

$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ bo'ladi. Agar $c = \ln z$ qabul qilinsa, u holda

$$\left. \begin{aligned} \ln k &= \ln z - \frac{A}{RT} \\ \lg k &= \lg z - \frac{A}{2.3RT} \end{aligned} \right\}$$

$$\text{yoki} \quad k = z \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \quad (3.23)$$

Z – opentsial kattalik; A – aktivlanish energiyasi; e – natural logarifm asosi;

R – universal gaz doimiysi; T – absolyut harorat

Tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalaydigan bu tenglama Arrenius-Vant Goff qonuni deb ataladi.

Agar bu tenglama ikki xil harorat uchun yozilsa:

$$\ln k_1 = \ln z - \frac{A}{RT_1} \quad \ln k_2 = \ln z - \frac{A}{RT_2}$$

bo'ladi. Birinchi tenglamadan ikkinchi tenglama ayrilsa:

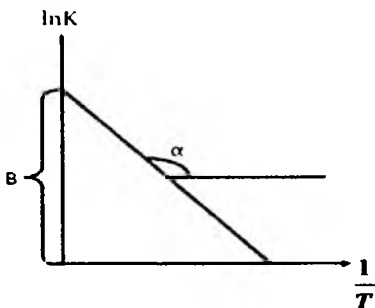
$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \lg \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

kelib chiqadi. Demak:

$$A = \frac{2.3R \lg k_1 / k_2}{1/T_2 - 1/T_1} \quad \text{bo'ladi} \quad (3.25)$$

A –aktivlanish energiyasi kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun zarur bo'lgan eng kichik qo'shimcha energiyadir. Aktivlanish energiyasi 1g-mol modda uchun xisoblanadi va joulda o'lchanadi. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi qancha katta bo'lsa, reaksiyaning tezligi shuncha kichik bo'ladi, reaksiya sust boradi, Aktivlanish energiyasi kichik bo'lgan reaksiyalar tez boradi.

(3.23) tenglamaning grafik ifodasi 3.3-rasmda berilgan. Absstissalar o'qiga $\frac{1}{T}$ ning qiymati, ordinatalar o'qiga esa turli haroratdagi k ning qiymati qo'yilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'ladi. Bu chiziqning absstissalar o'qi bilan hosil qilgan tangens burchagi α bo'lsa, demak, bu grafikdan A- ning qiymatini hisoblab topish mumkin. Ordinatalar o'qidagi kesma esa $\lg \alpha$ ga teng bo'ladi. A va z miqdorining fizik ma'nosini Arrenius ochib bergan edi. Bu to'g'rida keyingi paragraflarda bayon etiladi.



3.3-rasm. Haroratning tezlik konstantasiga ta'siri

Demak, har doimo harorat 10 Kga oshsa, reaksiya tezligi ikki barobar ortadi. Bu qoidaga ko'pincha oddiy reaksiyalarni borishi bo'ysunadi. Masalan, metilasetatni nisbatan 1.82 marotaba ko'pdir, shuningdek, saxarozani shunday haroratlarda gidrolizlanishi esa 4.13 marotaba ortiqdir.

Aktiv to'qnashishlar nazariyasi. Moddalarning reaksiyaga kirishishi uchun birinchi shart, yuqorida aytib o'tilganidek, molekulalar (zarrachalar)ning bir-biri bilan o'zaro to'qnashishidir. Vaqt birligida to'qnashishlar sonini hisoblab chiqish mumkin. Gaz molekulalarining o'zaro to'qnashuvini hisoblash oson bo'lganligidan misol tariqasida $H_2 + I_2 = 2HI$ reaksiyasini tekshirib ko'raylik. Agar vodorod va yod bug'ining partial bosimlari yig'indisi atmosfera bosimiga teng bo'lsa, ular molekulalarining o'zaro to'qnashish soni bir sekunda ($18^\circ C$ da) $5 \cdot 10^9$ ga yoki taxminan 10^{10} ga teng bo'ladi. Demak, har bir to'qnashish natijasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lganda edi, bu reaksiya juda tez borib, taxminan 10^{-10} sekunda tamom bo'lar edi. Vaholanki, kuzatilgan tezlik bu tezlikdan bir necha marta kam ekanligini ko'rsatadi. Demak, sodir bo'lgan to'qnashishlarning hammasi ham o'zaro kimyoviy ta'sirga olib kelavermaydi, balki juda kam qismigina kimyoviy reaksiyaga sabab bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalarga olib kelgan to'qnashishlar effektiv (*unumli*) to'qnashishlar deyiladi. To'qnashishlarning kimyoviy reaksiyalarga olib kelishi uchun bu to'qnashishlarda ma'lum minimum energiya ajralib chiqishi kerak. Bu minimum energiya aktivlanish energiyasi deyiladi. Demak, effektiv to'qnashishlardagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi. Ma'lum minimum energiyasi bo'lgan aktiv molekulalar to'qnashgandagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi va kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi. Aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi uchun to'qnashuvchi molekulalar eng kamida ε energiyasiga (*molekulalarning o'rtacha energiyasidan ortiqcha energiyaga*) ega bo'lishi kerak, deb faraz qilaylik. Boltsman qonuniga muvofiq energiyasi ε energiyadan ortiq bo'lgan molekulalarning soni (N) quyidagiga teng bo'ladi:

$$N = N_0 e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}$$

bu yerda: N_0 -molekulalarning umumiy soni, E - aktiv molekulalarning o'rtacha energiyasi.

1 ml hajmda ikki xil gaz molekulalarining soni n_1 va n_2 bo'lsa bir sekunda bu molekulalarning o'zaro to'qnashishlar soni z quyidagiga teng:

$$z = n_1 \cdot n_2 (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT(M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2}}$$

umuman:

$$z = \text{const} \cdot n_1 \cdot n_2 \quad \text{bo'ladi.}$$

r_1, r_2 - gaz molekularining radiusi;

M_1, M_2 - gazlarning molekulyar massasi.

Agar, aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi uchun birinchi gazning molekulari energiyasi eng kamida ε_1 ikkinchisidiki esa ε_2 bo'lishi kerak bo'lsa Boltzman qonuniga muvofiq birinchi xil gazning aktiv molekular soni $n_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}}$ ga, ikkinchi xil gazning aktiv molekular soni esa $n_2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}}$ ga teng bo'ladi. Demak, gazlar molekularining o'zaro effektiv to'qnashishlar soni quyidagicha aniqlanadi:

$$z = \text{const} n_1 \cdot n_2 = \text{const} n_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} n_2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} = \text{const} n_1 \cdot n_2 \cdot e^{-\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{RT}}$$

Agar $E_1 + E_2 = E$ deb qabul qilinsa u holda

$$z = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{bo'ladi}$$

bu yerda, E - aktivlanish energiyasi (tajribada topilgan, ya'ni empirik aktivlanish energiyasi). Ikkinchi tomondan, effektiv to'qnashishlar soni z reaksiyaning kuzatilgan tezligiga teng bo'ladi. Agar $n_1 = n_2 = 1$ bo'lsa, $z=k$ bo'ladi.

Demak,

$$k = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.26)$$

Bu tenglamani (3.23) tenglama bilan solishtirsak, $A=E$ va $z=\text{const}$ ekanligini ko'ramiz.

A ni aniqlashning yuqorida bayon etilgan usuli E ni aniqlash uchun ham qo'llaniladi. Odatda $E=A$ deb olinsa ham haqiqatda A ning qiymatidan E ozroq farq qiladi. Agar molekular harakat tezligining temperaturaga bog'liqligi hisobga olinsa

$$A = E + \frac{1}{2}RT$$

bo'ladi. $\frac{1}{2}RT = 1,24 \text{ kJ/mol}$ ga teng. E ning qiymati esa $50-200 \text{ kJ/mol}$ ga teng bo'ladi.

Shunga ko'ra, $\frac{1}{2}RT$ ni E ga qaraganda juda kichikligidan, birinchi taxminda uni hisobga olmasa ham bo'ladi.

Ikkita gaz molekullari orasidagi umumiy to'qnashishlar soni (z) ni aktiv to'qnashishlar qiymati $e^{-\frac{E}{RT}}$ ga ko'paytmasi 1 ml hajmda 1 sekundda reaksiyaga kirishgan molekullar soniga, ya'ni reaksiyaning tezlik konstantasiga teng bo'ladi:

$$k = z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.27)$$

Bu tenglama Arrenius tenglamasidir. Bu tenglama kimyoviy reaksiyalar tezligiga haroratning ta'sirini miqdoriy ifoda qiladi.

Bu tenglama turli reaksiyalar uchun sinab ko'rilganda, gazlar orasidagi ko'pgina reaksiyalarning (*hatto, ba'zi eritmalar ham*) bu qonunga yaxshi bo'ysunishi, yuqoridagi nazariya bilan hisoblagan tezlikning tajribada topilgan tezlikka teng kelishi aniqlangan. Lekin shu bilan bir qatorda ba'zi reaksiyalarning bu qonunga bo'ysunmasligi ham aniqlandi. Ba'zi reaksiyalar uchun nazariy hisoblab chiqilgan tezlik tajribada topilgan tezlikka qaraganda bir necha marta, hatto 10^9 marta farq qilishi ma'lum bo'ldi. Bu reaksiyalar uchun (3.24) tenglamani quyidagicha yozish qabul qilingan:

$$k = pz e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.28)$$

Agarko'pzi deyilsa, Arrenius tenglamasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{yoki} \quad \frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E}{RT^2} \quad (3.29)$$

K_0 -eksponentsial oldidagi son deyiladi; P -kattalik ehtimollik faktor yoki sterik (fazo) faktor (*omili*) deb ataladi. Uglevodorod radikallarining vodorod atomi bilan almashish reaksiyasida sterik faktorning 10^{-3} - 10^{-4} bo'lishi ko'rsatilgan. Odatda P ning qiymati birdan kam bo'lib, ko'pchilik almashinish reaksiyalari uchun 0,1-1 orasida o'zgaradi.

Sterik faktor yuqorida bayon etilgan faktorlardan tashqari, kimyoviy reaksiyalarning tezligiga ta'sir qiluvchi boshqa hamma faktorlarning umumiy ta'sirini aks ettiruvchi kattalikdir.

Bu faktorlar ichida, to'qnashuvchi molekulalarning to'qnashgan vaqtida bir-biriga nisbatan joylashishi va to'qnashgan holda qancha vaqt turib qolishi alohida ahamiyatga ega bo'lsa kerak deb faraz qilinadi. Bu nazariyaga ko'ra, kimyoviy reaksiyaning sodir bo'lishi uchun reaksiyaga kirishuvchi molekulalar to'qnash-ganda aktivlanish energiyasining ajralib chiqishigina kifoya qilmaydi. Kimyoviy reaksiya uchun aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi, shuningdek, molekulalar bir-biriga nisbatan ma'lum tartibda joylashgan bo'lishi ham kerak. Bu holni misolda ko'rib chiqaylik $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ molekulasini A molekula bilan reaksiyaga kirishayotgan bo'lsin. Agar A molekula $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ molekulasining metil radikali tomoniga (*chap tomonga*) kelib urilsa, reaksiya sodir bo'lmaydi, bunday to'qnashish natij-asida Cl ning o'mini A olmaydi. Cl -ning o'mini olish uchun, A molekula $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ning Cl li uchi (o'ng tomoni) bilan to'qnashishi kerak.

Molekulalarning umumiy qutbliligi yoki ulardagi ayrim bog'larning qutbliligi (*yo'xud elektr zaryadlarning mavjudligi*) molekulalarning bir xil qutbli uchlari bilan to'qnashuvi amaliy jihatdan mumkin emas. Aksincha, turli qutbli uchlari bilan uchrashish ehtimoli ko'p va to'qnashgan holda uzoq vaqt turib qolishi mumkin. Buning natijasida molekulalarning qayta tuzilish va moddalarning hosil bo'lish ehtimoli ortadi. Molekuladagi atomlar orasidagi bog'larning uzunligi ham ma'lum ahamiyatga ega.

P ning qiymati birga teng, birdan kam va ba'zan birdan ortiq bo'lishi mumkin. Shunga ko'ra, reaksiyalar ham normal, tez va sekin boradigan reaksiyalar deb yuritiladi. **Boltsman** va **Arrenius** tenglamalaridan quyidagi tenglamani chiqarish mumkin:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\overline{E}_a - E}{RT^2}$$

Bu tenglama (3.29) bilan taqqoslanganda aktivlanish energiyasi aktiv to'qnashishlar energiyasining o'rtacha energiyasi (E_a) bilan hamma to'qnashishlarning o'rtacha energiyasining (E) farqiga teng. E_a-E lar temperaturaga bog'liq, demak, aktivlanish energiyasi ham temperatura o'zgarishi bilan o'zgarishi kerak E_a-E lar temperatura bilan bir xil o'zgarganda yoki temperaturaning kichik o'zgarish

chegarasidagina aktivlanish energiyasi temperaturaga bog'liq bo'lmashligi mumkin.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning kontsentratsiyasi temperaturaga bog'liq bo'lmaganidan, Arrenius tenglamasi kuzatilgan tezlik v ga nisbatan ham o'z kuchini saqlaydi:

$$v = v_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.30)$$

bunda:

$$v = v_0 [A]^m [B]^n$$

Harorat o'zgarishi bilan tezlik qanchalik o'zgarishini bilish uchun yuqori-dagi tenglamani temperatura bo'yicha differentsiallash kerak:

$$\frac{d \ln v}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$$

Demak, E -qancha katta bo'lsa, harorat o'zgarishi bilan tezlik shuncha keskin o'zgaradi.

Murakkab reaksiyalarda, aktivlanish energiyasi E o'zining yuqorida bayon etilgan oddiy fizik ma'nosini yo'qotadi; bunday hollarda ba'zan E effektiv yoki empirik aktivlanish energiya deb yuritiladi. Tajribada bevosita topilgan bunday aktivlanish energiyasi murakkab reaksiyadagi tezlikni aniqlovchi (eng sekin boruvchi) reaksiya bosqichining aktivlanish energiyasi bo'ladi.

Ba'zi murakkab reaksiyalar Arrenius qonuniga bo'ysunmaydi, $\ln k = \frac{1}{T}$ koordinataning ordinata o'qiga $\ln k$ ni, abstsissa o'qiga $\frac{1}{T}$ qiymatlarini qo'yganda ($\ln k - \frac{1}{T}$ koordinatada) to'g'ri chiziq emas, egri chiziq olinadi. Bu esa, k_0, I_0, E larning harorat bilan o'zgarishini ko'rsatadi. Lekin, $\ln k = \frac{1}{T}$ koordinatada turli haroratda egri chiziqdan o'tkazilgan urinmaning og'ishidan topilgan $\tan \alpha$ - turli qiymatga ega bo'ladi.

Energiya g'ovi. Yuqorida $\Delta H = A_1 - A_2$ energiya g'ovi deb qabul qilingan edi. Demak, $A_1 = E_1$ va $A_2 = E_2$ ko'ra $\Delta H = E_1 - E_2$ yoki $E_1 - \Delta H = E_2$ bo'ladi. Bu tenglamadan ko'rinadiki, qaytar reaksiyalarda to'g'ri va teskari jarayonlar aktivlanish energiyalari

orasidagi farq reaksiyaning issiqlik effektiga tengdir. *Masalan,*

$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI$ reaksiyada to'g'ri reaksiyaning aktivlanish energiyasi $18,423 \cdot 10^7$ J/kkal (4000 kkal/mol), teskari reaksiyaning aktivlanish energiyasi esa $16,748 \cdot 10^7$ J/kmol (40000 kkal/mol). Tajriba yo'li bilan topilgan issiqlik effektining qiymati $12,561 \cdot 10^7$ J/kmol atrofidadir (30-40 kkal/mol).

Demak, reaksiyaning borishi uchun sarf qilingan energiya, reaksiyadan so'ng ortig'i bilan ajralib chiqadi. Natijada sistema beqaror holatdan barqaror holatga o'tadi.

Aktivlanish mexanizmi. Arrenius aktiv molekulalarni reaksiyaga kirishayotgan molekulalarning maxsus bir tautomer formasi deb faraz qilgan va ularning tabiatini oydinlashtirib bermagan edi. Aktiv molekulalarning tabiatini **D.V. Alekseev** ochib berdi, u bunda Maksvellning molekulalarning tezlik jihatidan taqsimlanish qonuniga asoslanadi.

Maksvell qonuniga muvofiq, har onda (*qisqa vaqt davomida*) modda molekulalarini o'rta miqdordagi kinetik energiyadan ortiqcha energiyaga ega molekulalar ham mavjud bo'ladi.

Molekulalarning kimyoviy reaksiyaga kirishuvi uchun energiyaning qaysi turi va qanday formada bo'lishi kerak, degan savol tug'iladi. Molekulaning ichida aktivlanish energiyasining ma'lum bir shakli yo'q.

Aktivlanish energiyasi-molekulaning kimyoviy reaksiyaga kirishuvi uchun to'qnashish vaqtida o'rtacha energiyaga ega bo'lgan molekula energiyasidan ortiqcha kinetik energiya miqdoridir. Aktiv molekulalarda ortiqcha energiya turli shaklda bo'lishi mumkin, *masalan:*

- 1) ilgari lanma va aylanma harakatning yuqori energiyali bo'lishi;
- 2) molekulani tashkil qilgan atom va atom gruppalari tebranma harakati energiyasining yuqori bo'lishi;
- 3) elektronlarning yuqori energiya darajasida bo'lishi mumkin.

Har xil reaksiyalar uchun bu energiya shakllarining ahamiyati har xil bo'la-di. Monomolekulyar reaksiyalarda atomlarning tebranma harakat energiyasi alohida

ahamiyatga ega. Lekin bu masala hali yaxshi o'rganilgan emas.

Ba'zi mualliflarning fikricha, aktiv molekullarning normal molekullardan farqi ularning maxsus kvant holatida bo'lishidir.

Yuqorida bayon etilgan fikrlar reaksiyani tezlatish uchun asosan quyidagi tadbirlarni ko'rish kerakligini ko'rsatadi:

1. Aktiv molekullarning sonini ko'paytirish, asosan reaksiyaning haroratini oshirish, nur va boshqa xil energiyani yuttirish bilan erishiladi.

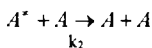
2. Energiya g'ovining balandligini, ya'ni aktivlanish energiyasini kamaytirish katalizator yordamida amalga oshiriladi.

3. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini molekullardan ko'p kinetik energiya talab qilmaydigan bir qancha mayda aktivlanish energiyalariga katalizator yordamida parchalash bilan erishiladi.

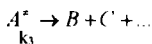
Aktiv to'qnashishlar nazariyasi monomolekulyar reaksiyadagi aktivlanish sababini tushuntirishda muhim ahamiyatga ega, chunki u monomolekulyar reaksiyaning mexanizmini tushunishga yordam beradi. Monomolekulyar reaksiyalar birinchi tartibli reaksiyalar bo'lib, reaksiyaning tezligi konsentra-siyaning birinchi darajasiga bog'liqdir. Bu ziddiyatning sababi quyidagicha: jarayon uch bosqichda boradi:

1. Aktivlanish: $A + A \xrightarrow{k_1} A^* + A$. Bunda aktivlangan A^* molekula hosil bo'ladi.

2. Aktivlangan molekulaning boshqa molekullar bilan to'qnashishi natijasida o'z aktivligini yo'qotishi (aktivsizlanish):



3. Aktiv molekulaning parchalanib, reaksiya mahsulotlarini hosil qilishi



Statsionar sharoitda aktiv molekullarning konsentratsiyasi o'zgarmas bo'lganligi uchun uning hosil bo'lishi va yo'qolish tezligi teng bo'ladi:

$$k_1[A]^2 = k_2[A][A^*] + k_3[A^*]$$

Bu tenglamadan:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

ga teng bo'lib, bu

reaksiyaning tezligi

$$-\frac{dA}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad \text{bo'ladi} \quad (3.31)$$

To'qnashishlar natijasida hosil bo'lgan aktiv molekulalar o'sha ondayoq parchalanmasdan, ma'lum vaqt mavjud bo'lib turadi. Agar aktiv molekulalarning mavjud bo'lish vaqti birin-ketin keladigan ikki to'qnashish orasidagi vaqtdan ko'p bo'lsa, ular parchalanishga ulgura olmasdan, ikkinchi to'qnashishda aktivligini yo'qotadi. Bu vaqtda agar

$$k_2 \geq k_3 \quad \text{bo'lsa} \quad \text{va} \quad -\frac{dA}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_3} [A] = k_1 [A] \quad \text{bo'ladi.}$$

Aktiv molekulalarning soni kontsentratsiyaga proporsional bo'ladi va natijada reaksiya birinchi tartib bilan boradi.

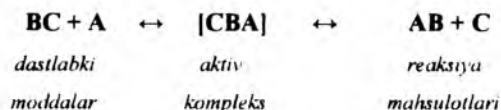
O'tar holat nazariyasi. Aktiv to'qnashishlar nazariyasi kimyoviy kinetika-ning ko'pgina masalalarini tushunishga yordam beradi. Lekin, ba'zan bu nazariya bilan olingan natijalar tajribada olingan natijalarga zid keladi va ayni masalalarni yetarli aniqlikda tushuntira olmaydi. *Masalan*, tez va sekin boradigan reaksiyalarni tushuntirishda yaxshi asoslanmagan qo'shimcha nazariyadan va (3.28), (3.29) tenglamalardagi sterik faktor, energiya-ning molekulalarning erkinlik darajalari bo'yicha taqsimlanish nazariyalaridan foydalaniladi.

Bundan tashqari, *to'qnashish nazariyasi* to'qnashish jarayonining mexanizmini, ya'ni to'qnashish vaqtida qanday qilib kimyoviy reaksiya sodir bo'lishini tushuntira olmadi, kimyoviy reaksiya o'zgarishlarni haddan tashqari soddalashtirdi va natijada, ko'pgina xatoliklarga yo'l qo'ydi.

1953 yilda *Eyring* va u bilan bir vaqtda *Polyani* kimyoviy kinetika masalalarini hal qilish uchun yangi usul taklif etdilar. Bu nazariya *o'tar holat* yoki **aktiv kompleks nazariyasi** deb ataladi. Aktiv to'qnashishlar va o'tar holat nazariyalarini bir-biriga qarama-qarshi qo'yish kerak emas. Bu nazariya asosli bo'lgan bir hodisani tushuntirishga intiladi va bir-birining kamchiligini to'ldiradi.

O'tar holat nazariyasiga muvofiq, reaksiyaga kirishuvchi molekulalar dastlab bir-biri bilan birlashib, aktiv kompleks deb ataladigan oraliq birkma hosil qiladi,

so'ngra bu oraliq birikma (*aktiv kompleks*) reaksiya mahsulotlariga ajraladi. Agar BC va A moddalar reaksiyaga kirishib, AB va C mahsulotlar hosil qilsa, bu reaksiyaning borishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Reaksiyaning kuzatilgan tezligi *komplekslarning kontsentratsiyasiga va ularning harakat tezligiga proporsionaldir. Demak,*

$$v = kC_1 \cdot C_2 = \bar{v}C^* \bar{v} \quad (3.32)$$

bo'ladi. Bu yerda, C_1 va C_2 moddalarning dastlabki kontsentratsiyalari;

C^* - aktiv komplekslarning bir chiziq bo'yicha kontsentratsiyasi;

$\bar{v}$ - aktiv kompleksning o'rtacha harakat tezligi, l - transmission koeffitsient, ya'ni *aktiv komplekslarning reaksiya mahsulotiga aylangan qismi*. Aktiv komplekslar o'ng tomonga (p'' -sohasiga) siljib, reaksiya mahsuloti hosil qilishi, ularning bir qismi yana p sohasiga siljib, dastlabki moddalarga aylanishi mumkin. (3.32) tenglamadan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$k = l \frac{C^*}{C_1 \cdot C_2} \bar{v} = lk^* l$$

bu yerda, K^* - aktiv kompleks hosil bo'lish reaksiyasining $\text{BC} + \text{A} \leftrightarrow [\text{CBA}]^*$ muvozanat konstantasi. Termodinamikadan va gazlarning kinetik nazariyasidan foydalanib, tenglamadagi kattaliklarning qiymatlarini topsak, bu tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$k = l \frac{RT}{\eta} e^{\Delta G^* / RT} \quad (3.33)$$

Shunday qilib, tezlik konstantasining qiymati Gelmgolts energiyasining (yoki Gibbs energiyasining) aktiv kompleks hosil bo'lishidagi o'zgarishiga bog'liq. Agar ikki reaksiyada ΔG^* bir xil bo'lsa, bu reaksiyalarning tezligi ham teng bo'ladi. Termodinamikaning II qonuniga ko'ra:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

bo'lganligi uchun

$$k = l \frac{RT}{n} e^{\Delta S^* / R} \cdot e^{-\Delta H^* / RT} \quad (3.34)$$

bu - o'tar holat nazariyasining asosiy tenglamasidir.

(XI.29) va (XI.33) tenglamalardan:

$$\begin{aligned} E &= RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta G^*}{R} \cdot \frac{1}{T^2} - \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\Delta G^*}{dT} \right) = \\ &= RT + \Delta G^* + T\Delta S^* = \Delta H^* + RT \end{aligned}$$

$$\text{Demak: } E = \Delta H^* + RT; \Delta H^* = E - RT$$

Shunday qilib aktivlanish entalpiyasi tajribada topilgan aktivlanish energiyasidan (E dan) RT ga farq qiladi (298°K da $RT = 2,48\text{kJ/mol}$ yoki $0,592\text{ kkal/mol}$).

ΔH^* ning bu qiymatini (3.34) tenglamaga qo'ysak:

$$k = l \frac{RT}{n} e^{-\Delta S^* / T} \cdot e^{-E / RT} \quad (3.35)$$

(XI.28) va (XI.35) tenglamalardan quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = pZ \cdot e^{-E^* / RT} \quad (3.36)$$

Demak, sterik faktor (omil) (P) ning qiymati aktiv kompleks hosil bo'lish reaksiyasida entropiyaning o'zgarishiga bog'liq. Shunga ko'ra, p – entropiya faktori deyiladi. Shularni e'tiborga olgan holda

$$pZ = \frac{RT}{n} e^{\Delta S^* / R} \text{ bo'ldi. Bu bog'liqlik yuqoridagi fikrni tasdiqlaydi.}$$

Reaksiyada entropiyaning o'zgarishi. Shunday qilib, o'tar holat nazariyasi sterik faktorning ma'nosini tushuntirib berdi va uni hisoblashga imkon yaratdi. Oddiy reaksiyalar uchun bu xil hisoblashlar yaxshi natija beradi.

Shuningdek, o'tar holat usulining tenglamasi kimyoviy reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tuzilishiga bog'liq. Agar aktiv kompleksning tuzilishi ma'lum bo'lsa, statistika usulida ΔS^* ni hisoblash imkoniyati yaratiladi. O'tar holat usuli bir qancha afzalliklarga egaligiga qaramasdan uning ba'zi kamchiliklari ham bor. Masalan, entropiyaning va boshqa kattaliklarni hisoblab chiqish ancha murakkab. Bu usulda murakkab reaksiyalarni tekshirish juda qiyin va aniq miqdoriy natijalar olib bo'lmaydi. Bu usul vositasi bilan faqat oddiy reaksiyalar tezligini

hisoblab chiqish mumkin. Masalan, N_2O_5 ning ajralish reaksiyasi tezligi hisoblanganda yaxshi natijalar olingan.

Kvant mexanikasi qonuniga muvofiq sistemaning dastlabki to'la energiyasi nolinchii energiyadan (E_0) kam bo'lishi mumkin emas:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n n_i \cdot \nu_i$$

ν_i – atomlarning no'1 haroratdagi tebranish chastotasi,

n_k – sistema tebranma harakatining erkin darajasi umumiy soni.

3.4. ZANJIR REAKSIYALAR VA ULARNI BORISH ASOSLARI

Barcha kimyoviy reaksiyalar mexanizmiga qarab ikki gruppaga bo'linadi:

1. *Molekulyar reaksiyalar* – reagentlar, yani reaksiyaga kiruvchi moddalar biri-biri bilan bevosita ta'sirlashib aktiv kompleks hosil qilish orqali reaksiya mahsulotini beradi.

2. *Zanjir reaksiyalar* – deganda erkin atomlar, radikallar, yoki boshqa aktiv zarrachalar ishtirokida sodir bo'ladigan, ayrim elementar aktlarda yo'qolib, yoki paydo bo'ladigan va takrorlanuvchi juda ko'p bosqichlardan iborat reaksiyalar tushuniladi.

Zanjirli reaksiyalarni o'rganish - *yonish, neft krekingi, plastmassalar olinishi, polimerlanish, telomerlanish reaksiyalarini* tushinishda nixoyatda zarurdir.

Bu reaksiyalar M.Bodenshteyn, N.N.Semenov, R.X.Freydlina, S.Ginshel-vudlar tomonidan o'rganilgan. Bunday reaksiyalar tezligi ko'pgina (*aktiv markazlar konsentratsiyasiga, nur intensivligiga, zanjir uzunligiga*) omillarga, xatto, idish turiga (*diametriga*), yot moddalarga ham bog'liq. Reaksiyalar to aktiv zarracha yo'qolguncha davom etadi.

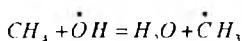
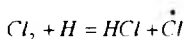
Zanjir reaksiyalarda reagentlar bevosita ta'sirlashmaydi, yani reaksiyaga kirishmaydi. Reaksiya boshlanishi uchun eng avvalo **aktiv markaz** deb atalgan modda hosil bo'lishi kerak.

Zanjir reaksiyalar to'g'risidagi qonun va ularni borishi mexanizmini bilishdan baxslashishdan avval *radikal* va *ozod valentlik* tushunchalari bilan tanishaylik. Atom

va molekullarning tashqi orbitalida juftlangan elektronlar bilan bir qatorda juftlanmagan (*yakka*) elektronlar bo'lishi mumkin. Mana shunday yakka elektronga ega bo'lgan moddalarga radikal (*yoki ozod radikal*) deyiladi. Radikallar zaryadlangan (*ion radikal*) bo'lishi mumkin.

Masalan - H, N, O, galloidlar, ishqoriy metallar juftlashmagan yakka elektronga egalar. Ba'zan bunday atomlar ozod atom deb ataladi. Kvant mexanika nazariyasiga muvofiq valentlik yakka elektronlar soniga teng. Bu xil valentlik ozod valentlik deyiladi. Demak, radikallar ozod valentlikka egadirlar. Radikal neytral molekula sistemasida elektronlar soni toq bo'ladi. Reaksiyadan so'ng ham shu toq sonlik saqlanib qoladi va natijada reaksiyalarda hosil bo'lgan moddalarning bittasi yakka elektronni birlashtiradi. Shunga ko'ra, bu xil reaksiya natijasida ozod valentlik yo'qolmaydi (*ozod valentlarning yo'qolmaslik printsipti*). Simvol ustidagi nuqta (H) – moddaning radikalligini ko'rsatadi.

Masalan:



Ozod radikallarni mavjud bo'lish davomiyligini (*vaqti*) tirlicha bo'lib va bu holat uning tabiatiga bog'liqdir. Jumladan, metil radikalini (CH_3) mavjud bo'lish vaqti sekundning yuzdan bir ulushiga, trifenilmetil radikalini $-(C_6H_5)_3C$ esa sekunda tengdir.

Radikallar neytral yoki zaryadlangan (ion radikal) bo'lishi mumkin. Agar suv (H_2O) α -bog'i uzilish bilan dissotsialansa $H^\cdot$ va $OH^\cdot$ ionlari hosil bo'ladi, agarda β -bog'i bo'yicha dissotsialansa radikallar H va OH hosil bo'ladi: $H-\dot{O}-H \rightarrow H^\cdot + \dot{O}-H$.

Valenti to'yingan zarracha bir elektronni birlashtirsa yoki bersa *ion-radikal* hosil bo'ladi: $SO_3^{2-} - e \rightarrow \dot{S}O_3$ juftlanmagan elektron bitta bo'lsa monoradikal ($\dot{H}, OH^\cdot$).

ikkita bo'lsa ($-\dot{O}-\dot{S}-$) *biradikal* deyiladi. Odatda radikallar, ya'ni yakka elektronlar soni *nuqta bilan* ishoralanadi. Radikallarning mavjudligi tajribada (*EPR qurilmasi yordamida*) isbot qilingan.

Radikallar valenti to'yingan zarralar bo'lganligidan reaksiya aktiv bo'ladilar, valenti to'yingan moddalar bilan reaksiyaga oson kirishadilar, ya'ni reaksiyaning aktivlanish energiyasi juda kichik bo'ladi. Qarorli radikallar ham mavjud. Dastlabki moddalarning reaksiya mahsulotlariga, ozod radikallar ishtirokida va ozod valentlik saqlangan holda, bir qancha reaksiyalarning tartibi qaytarilishi bilan boradigan jarayonga **zanjir reaksiyalar** deyiladi.

Zanjir reaksiyalar ko'p tarqalgan, masalan, hamma oksidlanish, yonish, portlash, krekning, polimerlanish, galogenlash va hokazolar zanjir reaksiyalardir. Zanjir reaksiyalarning nazariyasi asosan *N.N.Semenov* va uning ilmiy maktabi tomonidan yaratilgan.

N.N.Semenovning nazariyasiga muvofiq hamma zanjir reaksiyalar uch bosqichni o'z ichiga oladi: zanjirning hosil bo'lishi, zanjirning davom etishi, zanjirning uzilishi.

AKTIV MARKAZLARNING HOSIL BO'LISHI

a. Idish ichida. Valentligi to'yingan molekuladan ozod radikallarni hosil bo'lish reaksiyasiga zanjirning hosil bo'lishi (ba'zan zanjirning boshlanish) deyiladi.

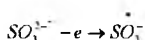
Aktiv markazlar ikki joyda – *hajm ichida gomogen ravishda, idish devorlarida esa geterogen ravishda hosil bo'lishi mumkin.*

Aktiv markazlar *fotokimyoviy reaksiyalar* sodir bo'lishi natijasida ham hosil bo'lishi mumkin, ayniqsa qisqa to'liqinli nurlar ta'sirida molekulalar erkin atom radikallariga dissotsialanishi mumkin.

Ba'zan, zanjir aktiv markazlarning dissotsialanishi natijasida emas, balki ikki molekulaning o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida ham hosil bo'lishi mumkin:



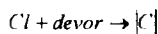
Bunday jarayonlar aktiv markazlarning dissotsialanishidan ko'ra osonroq boradi. Elektrolit eritmalarida valentligi to'yingan ionlar elektron berib yoki elektron biriktirib olib, erkin radikallar hosil qiladi:



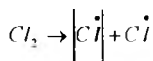
va hokazo.

b. Aktiv markazlarning idish devorlarida vujudga kelishi. hosil bo'layotgan

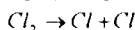
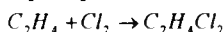
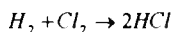
aktiv markazlar, yani atom va radikallar idish devorlari bilan to'qnashib, devorlarda tutiladi (adsorbtsivlanadi). Bu tutilish natijasida radikal bilan devor orasida koordinatsion va hatto valent bog'lanish vujudga keladi. Bu reaksiyani shartli ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:



bu yerda, $|Cl|$ devorda tutilgan radikal. Bu jarayon quyidagi sxema xolida ifodalanadi:



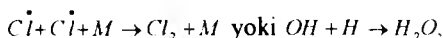
Shunday qilib, aktiv markazlar idish devorlarida geterogen ravishda hosil bo'lishi mumkin. Gaz fazada boruvchi quyidagi reaksiyalarda aktiv ozod radikallarni hosil bo'lishi yuqoridagi sxema bo'yicha sodir bo'ladi:



Odatda, devorlarda radikallarning qayta vujudga kelish tezligi hajmdagi tezlikka qaraganda katta bo'ladi. Shuning uchun, devor yaqinida reaksiya tez boradi va temperatura idish ichidagi temperaturaga qaraganda yuqori bo'ladi. Aktiv markazlarning devor yuzasida hosil bo'lish jarayoniga qo'shimcha moddalar ham ta'sir qiladi.

ZANJIRNING UZILISHI

a. hajmda. Zanjirning uzilishi reaksiyasida aktiv markazlar (*ozod valentlik*) yo'qoladi. Atom va radikallarning bir-biri bilan o'zaro birikish reaksiyasi **rekombinatsiya** deb ataladi. Rekombinatsiya natijasida radikallar yo'qolib, ularning o'miga **barqaror molekulalar** hosil bo'ladi. Odatda rekombinatsiya uchinchi zarracha (*molekula*) ishtirokida boradi. Bu uchinchi zarracha rekombinatsiya vaqtida chiqqan energiyani yutib olib rekombinatsiya natijasida hosil bo'lgan molekulaning barqaror holga kelishiga sabab bo'ladi. Bu jarayon quyidagicha yoziladi:



bu yerda: M – uchinchi zarracha

Zanjiming uzilishi odatda, bir qancha (*eng kamida ikkita*) erkin radikal (R_1 va R_2) ishtirokida boradi.

Ingibitor ta'sirida zanjirning uzilishi. Agar sistemada qo'shimcha moddalar bo'lsa, zanjir faqat rekombinatsiya natijasidagina emas, qo'shimcha moddalar ta'sirida ham uzilishi mumkin. Demak, qo'shimcha moddalarning molekulalarida oson uziluvchi bog'lanish bo'lsa, zanjiming radikallari bu molekulalar bilan reaksiyaga kirishib, natijada kam aktiv yangi radikallar hosil bo'ladi. Bu radikallarning reagent molekulalari bilan reaksiyaga kirishish tezligi rekombinatsiya tezligidan kichik bo'ladi. Ular boshqa radikallar yoki idish devorlariga to'qnashib yo'qoladi va zanjiming davom etishida ishtirok etmaydi, natijada zanjir uziladi. Bunday qo'shimcha moddalar kuchli ingibitorlar deyiladi. Ba'zan bu ta'sirlanishda hosil bo'ladigan radikal reaksiyani davom ettiradigan radikalga nisbatan noaktiv bo'ladi, ya'ni ular zanjirmi bir qadar davom ettirishi mumkin, bunda zanjir butunlay to'xtamasa ham bir qadar sekinlashadi. Bunday radikallar kuchsiz ingibitorlar deyiladi.

Ingibitorlar juda oz miqdorda qo'shilganda ham reaksiya tezligi sezilarli darajada kamayadi. $H_2 + Cl_2$ fotokimyoviy reaksiyada O_2 –molekulasi ingibitor bo'ladi. O_2 – molekulasi zanjir radikali ($H^\bullet$) bilan reaksiyaga kirishib, aktivligi kam $HO_2^\bullet$ radikalini hosil qiladi.

b. Aktiv markazlarning idish devorlarida geterogen ravishda yo'qolishi. Zanjiming idish devorlarida uzilishi birin-ketin boradigan *ikki jarayon natijasida sodir bo'ladi:*

- aktiv markazlarning idish devorlari tomon diffuziyanishi va devorlarda tutilishi. Bu jarayonlarning qaysi biri aniqlovchiligiga (sekin borishiga) qarab, zanjiming geterogen uzilishi reaksiyasining kinetik sohasida (agar idish devoridagi jarayon sekin borsa) yoki
- diffuzion sohasida (agar radikallarning idish ichida urinishi sekin borsa) borishi mumkin.

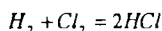
Kinetik sohada uzilish tezligi erkin radikallarning devor bilan reaksiyaga

kamshish tezligiga bog'liq bo'ladi. Bu asosan idish devorlarining qanday materialdan yasalganligiga va ularning holatiga, hamda qanday modda eritmasi bilan ishlov berilganiga bog'liq. Agar uzilish diffuzion sohada borsa, reaksiya tezligiga idish diametri ta'sir ko'rsatadi.

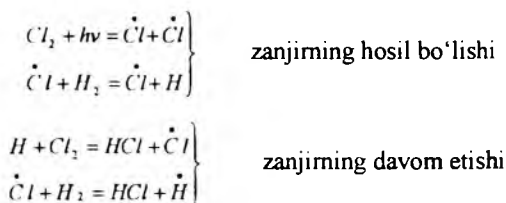
Agar idishning diametri katta bo'lsa va bosim oshganida devorlardagi uzilishlar soni kamayadi, aksincha hajmdagi uzilishlar soni esa ko'payadi.

Zanjirning davom etishi. Zanjirning davom etish mexanizmiga qarab zanjir reaksiyalar ikki gruppaga bo'linadi:

1. tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar
2. tarmoqlangan zanjir reaksiyalar.



Bu reaksiya quyidagicha boradi:



va hokazo.

Zanjimi davom etishida birin-ketin boradigan reaksiyalar to'plami - zanjir bo'g'i (zvenosi) deyiladi. Zanjirning hosil bo'lish jarayoni bo'g'implarning ko'p marotaba *takrorlanishidan* tashkil topadi va har qaysi reaksiyalar zanjir bo'g'inlaridan iborat bo'ladi. Zanjirning vujudga kelishida hosil bo'lgan har qaysi erkin radikalga to'g'ri kelgan bo'g'implarning o'rtacha soniga, ya'ni radikal hosil bo'lganidan to'zulguncha sodir bo'lgan reaksiya bo'g'implarining soniga zanjirning uzunligi deyiladi. Eng oldin hosil bo'lgan aktiv markaz biror reaksiyada, yo zanjimi davom etishiga yoki zanjirning uzilishiga olib keladi. Aktiv markazning zanjimi davom etish reaksiyasiga kirishib o'z o'rniga boshqa bir yangi aktiv markaz hosil qilishiga qarab zanjirning uzunligi

$$L = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta} \quad \text{ga teng bo'ladi.}$$

bunda: α –zanjimi davom ettirish ehtimolligi, β –zanjiming biror bo'g'imidagi uzilish ehtimolligi: bu ehtimollarning yig'indisi birga teng bo'ladi: $\alpha + \beta = 1$

Ikkinchidan zanjiming davom etishi va uzilishi ehtimolliklari bu reaksiyalarning tezligiga proportsionaldir. Shunga ko'ra zanjir uzunligi zanjiming davom etish tezligini uzilish tezligi qiymati nisbatiga teng bo'ladi:

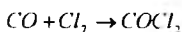
$$L = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{V_{\text{dav}}}{V_{\text{uz}}},$$

bu erda – V_{dav} - zanjimi davom etish tezligi, V_{uz} – zanjimi uzilish tezligi.

TARMOQLANMAGAN ZANJIR REAKSIYALAR KINETIKASI

Radikallar zanjir reaksiyalariga kirishganda har bir bo'g'inda yo'qolgan har bir aktiv markaz o'miga boshqa bitta yangi aktiv markazning hosil bo'lishi bilan boradigan zanjir reaksiyalar tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar deyiladi. Masalan, $H_2 + Cl_2$ fa har bir bo'g'inda bitta $\dot{Cl}$ o'miga bitta $\dot{H}$ hosil bo'lai yoki aksincha boshqa aktiv radikal hosil bo'ladi.

Zanjir reaksiyalar tezligi avvalgi paragraflarda ko'rsatilgan molekulyar reaksiyalarda bayon etilgan kinetik tenglamalarga bo'ysunadi. Misol tariqasida fosgenning hosil bo'lish reaksiyasini ko'rib chiqaylik, yani

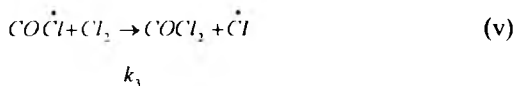


O'tkazilgan tajribalar natijasida bu reaksiya tezligini quyidagi tenglama bo'yicha borishi aniqlangan:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

Bu reaksiyani tarmoqlanmagan zanjir reaksiya deb reaksiya quyidagi bosqichlarda boradi deb faraz qilib tushuntirish mumkin:





va hokazo.

Zanjining uzilishi quyidagi reaksiyalar natijasida sodir bo'lishi mumkin:



«v» reaksiyaga muvofiq reaksiya tezligi:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[CO\dot{C}l][Cl_2] \quad (e)$$

ikkinchi tomondan:

$$\frac{[Cl]}{dt} = k_1[Cl_2][M] + k_3[CO\dot{C}l][Cl_2] + k_4[CO\dot{C}l] - k_2[CO][Cl] - k_5[Cl]^2 \quad (yo)$$

$$\frac{d[COCl]}{dt} = k_2[CO][Cl] - k_3[CO\dot{C}l][Cl_2] - k_4[CO\dot{C}l] \quad (j)$$

Reaksiya boshlangandan bir oz vaqt o'tgach, jarayon statsionar holatga keladi va

Bodenshteyn printsiptiga muvofiq $\frac{d[Cl]}{dt} = 0, \frac{d[CO\dot{C}l]}{dt} = 0. \quad (z)$

(z) va (e) tenglamalar qo'shilsa, aktiv markazlarga xos bo'lgan (z) va (e) differentsial tenglamalar algebraik tenglama bilan almashtiriladi:

$$k_1[Cl_2][M] = k_5[Cl]^2[M]$$

Bundan:

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[Cl_2]$$

va (e) tenglamadan:
$$[CO\dot{C}l] = \frac{k_2[Cl][CO]}{k_3[Cl_2] + k_4}$$

bu tenglamaga (Cl) qiymati qo'yilsa, aktiv markaz (oraliq modda) CO $\dot{C}l$ ning konsentratsiyasini dastlabki moddalar konsentratsiyasi orqali ifodalash mumkin

bo'ladi:

$$[CO\dot{Cl}] = \frac{k_2[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}[Cl_2]}{k_3[Cl_2] + k_4}$$

(COC1) bu qiymat «e» tenglamaga qo'yilsa

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [CO] \sqrt{k_1 / k_2} [Cl_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3 [Cl_2] + k_4}$$

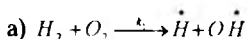
ya'ni reaksiya tartibi CO ga nisbatan birinchi, Cl₂ ga nisbatan 3/2 ga teng bo'lgan yuqoridagi tajribada olingan tenglamaga ega bo'lamiz.

TARMOQLANGAN ZANJIR REAKSIYALAR

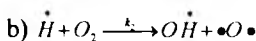
Ba'zi bir zanjir jarayonlarning ayrim bo'g'imlarida reaksiya aktiv markazlarning ko'payishi bilan boradi (bitta aktiv markaz o'miga ikki va undan ko'p aktiv markaz hosil bo'ladi, ya'ni zanjir tarmoqlanadi).

Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarni birinchi marta 1926 yilda *H. H. Semenov* va uning shogirdlari fosforming oksidlanish reaksiyasi tajribasida tekshirdilar. Bu xil zanjir reaksiyalarning nazariyasini asosan *H.H.Semenov* va uning shogirdlari yaratdilar.

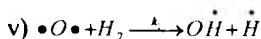
Ko'pgina oksidlanish (*yonish, portlash*) reaksiyalari tarmoqlangan zanjir reaksiyalari mexanizmi bilan boradi. Vodorodning yonishi (oksidlanishi) bunga yaqqol misol bo'la oladi. Bu reaksiyaning borishi past bosimda (bir necha 10 mm simob ust.da) quyidagi mexanizm bilan borishi mumkin ekanligi aniqlangan:



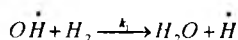
-zanjimi hosil bo'lishi

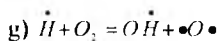


-zanjiming tarmoqlanishi

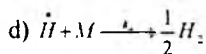
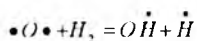


-zanjiming davom etishi

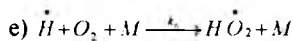




-zanjirning tarmoqlanishi



-zanjirning devorda uzilishi



-zanjirning hajmda uzilishi.

Keltirilgan bu mexanizm reaksiya tajribada tekshirib ko'rilganda kuzatilgan hodisalarni tushuntirib berdi.

Tarmoqlanish zanjir reaksiyalarida erkin radikallarining konsentratsiyasi tobora orta boradi va reaksiya tezlashadi. Bunday uzluksiz tezlanish natijasida reaksiya alangalanadi (*yoki portlaydi*). Bu kuzatishlarda alangalanishning pastki va yuqorigi chegarasi muhim rol o'ynaydi.

Odatdagi portlashga reaksiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik sabab bo'ladi. Bunday portlash issiqlik portlashi deb ataladi. Issiqlik portlashining mohiyatini dastlab *Vant-Goff* tushuntirib bergan, bu hodisaning matematik naza-riyasi esa *N.N.Semenov* tomonidan yaratilgan.

Issiqlik portlashi yuqorida aytib o'tilgan zanjir portlashidan o'z mohiyati jihatidan farq qiladi. Zanjir portlashi reaksiya natijasida chiqqan issiqlik ta'siridan emas, balki zanjirning tarmoqlanishi va reaksiyaning birdaniga o'z-o'zidan tezlanishi natijasida yuz beradi. Agar reaksiya vaqtida hosil bo'layotgan issiqlik biror yo'l bilan tashqariga chiqarib turilsa, ya'ni aralashma temperaturasi o'zgarmay saqlansa, reaksiyaning o'z-o'zidan izotermik tezlashib, katta tezlikka ega bo'lishi va portlashning yuz berishi turgan gap.

KIMYOVIY REAKSIYALAR TEZLIGIGA ERITUVCHILARNING TA'SIRI

Erituvchilarning kimyoviy reaksiya kinetikasiga ta'sirini aniqlash maqsadida turli xil erituvchi yoki erituvchilar aralashmasida bir nechta reaksiyalar olib borilib, ularning kinetik tabiati aniqlandi. Bu tekshirishlar natijasida ba'zi reaksiyalar gaz muhitidan erituvchi muhitiga ko'chganda bir erituvchi turidan boshqa erituvchi turiga o'tganida asosiy kinetik tabiatini o'zgartirmasligi aniqlandi, yani gaz holatda va ayrim erituvchilarda Arrenius tenglamasidagi (XI.28, XI.29) K_i^* ning qiymati

taxminan bir xil bo'lgan.

Ko'pchilik reaksiyalar erituvchi ta'sirida o'z tezligini o'zgartiradi. Reaksiyaning kinetikasini xarakterlovchi asosiy kattaliklar va K_0 , E –ham o'zgaradi, natijada reaksiya tezlashadi yoki sekinlashadi.

Erituvchilarning reaksiya tezligiga ta'sirini ularning biror fizik xossasi bilan bog'lashga urinish erituvchilarning turlicha ta'sir etish sabablarini to'la-to'kis tushuntirib bera olmadi.

Erituvchilarning ta'sirini o'rganishda erituvchi muhitida dastlabki moddalarning o'zaro ta'sirlanishini va aktiv kompleksning tashqi muhit bilan ta'sirlanishini e'tiborga olish kerak. *O'tar holat nazariyasi* tenglamasida:

$$K = l \frac{RT}{\eta} e^{-\Delta G^* / RT}$$

bunda, ΔG_c^* aktiv kompleks bilan dastlabki moddalar (1 mol bo'lganda) *Gibbs funksiyasining farqi*. Real sistemalar uchun:

$$G = G_0 + RT \ln a = G_0 + RT \ln C + RT \ln \gamma$$

bu erda, ΔG_c^* – aktivlik koeffitsienti $\gamma = 1$ bo'lgandagi va eritma tarkibiga bog'liq bo'lmagan termodinamik o'zgarma miqdordir va $C = 1$ bo'lganda:

$$G = G_0 + RT \ln \gamma$$

va bu tenglamalardan

$$k = l \frac{RT}{\eta} \cdot e^{-\frac{\Delta G_0^*}{RT}} \cdot \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma^*} = k_0 \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma^*}$$

bunda, k_0 – dastlabki va aktiv kompleksning $\gamma = 1$ muhitdagi tezlik konstantasi. Demak, erituvchilarning ta'siri dastlabki va aktiv kompleksning termodinamik aktivlik koeffitsientlarini γ -erituvchidagi qiymatiga bog'liq. Shunday qilib, erituvchilarning reaksiya tezligiga ta'sirini aniqlash, dastlabki va aktiv kompleksning ma'lum erituvchidagi γ ni aniqlashdan iborat.

Erituvchilarda boradigan reaksiyalarning yana bir xususiyati – yacheyka effektining mavjudligidir. Bu effekt quyidagilardan iborat – dastlabki, masalan, ikki modda bir-biriga yaqin turgan erituvchi molekularining o'ramiga (*qarmog'iga*) go'yo yacheykasiga tushadi. Dastlabki moddalar bunday yacheykada bo'lganlarida,

birdaniga bir-biridan uzoqlasha olmaydilar va natijada vaqt birligida to'qnashishlari ham ko'p bo'ladi, yani reaksiya tezligi oshadi. Bu ikki zarrachaning yacheykadan chiqib ketish va yacheykaga kirish ehtimoli teng, demak, reaksiya tezligiga erituvchining ta'siri bo'lmaydi. Umuman yacheyka effektivligining mavjudligi turli o'zgarishlarning sodir bo'lishiga sabab bo'ladi.

3.5. FOTOKIMYOVIY VA TOPOKIMYOVIY REAKSIYALAR

Nur ta'sirida boradigan kimyoviy reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar deb ataladi. Fotokimyoviy reaksiyalar moddalarning hamma agregat holatlarida sodir bo'lishi mumkin. Fotokimyoviy reaksiyalar keng tarqalgan reaksiyalar bo'lib, o'simliklarda quyosh nuri ta'sirida boradigan turli fotosintez jarayonlari, lyuminestsentsiya jarayonlari va bo'yoqlarning quyosh nuri ta'sirida o'z rangini yo'qotishi fotokimyoviy reaksiyalardir. Fotokimyoviy reaksiyalar turli xil bo'ladi. Masalan, nur ta'sirida moddalardagi sintez (*fosgen yoki HC'I ning hosil bo'lishi*) parchalanishi (H_2O_2 ning parchalanishi), oksidlanishi, qaytanlishi va boshqa reaksiyalar fotokimyoviy yo'l bilan borishi mumkin.

Biror fotokimyoviy reaksiyaning boshlanishi uchun birinchi shart numing yutilishidir, ya'ni nur ($h\nu$) yutilishi natijasidagina reaksiya sodir bo'lishi mumkin.

Fotokimyoviy reaksiyalarning asosiy qonuni miqdor qonuni bo'lib, u Eynshteynning kvant ekvivalentlik qonunidir. Bu qonunga ko'ra yutilgan har bir foton $P_\phi = h\nu$ bir molekulani o'zgartiradi, boshqacha aytganda, nur ta'sirida kimyoviy reaksiyaga kirishgan har bir molekula bir kvant energiyani yutadi. Molekulaning o'zgarishi kimyoviy yoki fizikaviy bo'lishi mumkin. Shunday qilib, bir mol modda fotokimyoviy reaksiyaga kirishganda yutilgan nur energiyasining miqdori:

$$E = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda}$$

bo'ladi, bu yerda N_A – Avagadro soni, h – Plank konstantasi; λ – to'lqin uzunligi (sm hisobida), s – nur tezligi (sm/sek) ν – tebranish chastotasi (sek⁻¹).

Shunday qilib, molekularga yutiladigan energiya miqdori nur (*elektromagnit*

tebranishlar) to'liqining uzunligiga teskari proportsionaldir. To'liqin uzunligi kichik bo'lgan nurlar energiyasini kimyoviy aktivligi katta bo'ladi. Demak, yutilgan energiyadagi fotonlarning soni fotonlar energiyasiga yoki nurning chastotasiga, yoxud nurning to'liqin uzunligiga bog'liq. Shuning uchun, to'liqin uzunliklari har xil nurlar ta'sirida boruvchi fotokimyoviy reaksiyalarning mexanizmi tekshirilganda reaksiyaga kirishgan moddalarning miqdorini yutilgan energiyaning miqdoriga nisbatan hisoblash bilan kifoyalanish to'g'ri emas. Energiyaning miqdorini hisobga olish bilan birga energiya miqdori bir xil bo'lgan fotonlarning sonini ham hisobga olish kerak.

Zanjir reaksiyalarni davom etishini ta'minlashda nur yutishi muhim o'rin egallashini yuqoridagi $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ reaksiyasida ko'rib chiqdik. Zanjir yoki zanjirli ko'rinishda bo'lmagan holatda boruvchi ko'pgina reaksiyalar «foton» (nur miqdori) yutish bilan borishi (inisirlanish) mumkin va bu esa er sharida hayotni barqaror bo'lishda muhim o'rin tutadi, chunki fotokimyoviy jarayonlarni borishi natijasida quyosh energiyasini yutilishi sodir bo'ladi. Fotokimyoviy jarayonlar sodir bo'lmasa dunyo doimo issiq, toza va faqat toshdan iborat sharoitda bo'lishi mumkin.

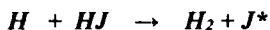
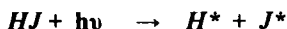
Fotokimyoda asosan 2 ta qonun mavjud, bularning birinchisin-Grotthus-Draper qonuni deb yuritiladi va u o'zaro ta'sirlanuvchi sistemaar haqiqatdan Nur yutganida reaksiya tezlanishini (inisirlanish) mumkinligini ifodalab beradi. Bunda nur tuyganda dgan so'zni mazmuniga e'tiborni qaratish lozim, chunki agar nur shunchaki sisteamadan o'tb ketsa unda reaksiyani tezlatmaydi. Buning uchun har bir molekula hv energiyaga ega bo'lgan nur fotonini yutish lozimdir.

Fotokimyoning ikkinchi qonuni-Eyshteyn-Shtark qonuni deb yuritiladi va uni bu qonunga ko'ra Fotokimyoviy jarayon borishi uchun har bir molekula bir kvant nurni yutish kerakligi ifoda qilinadi. O'zaro ta'sirlanayotgan molekularlar sonini yutilgan fotonlar soniga nisbati reaksiyalarni kvant chiqishi (unumi) deb

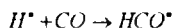
ataladi, ya'ni

$$F = \frac{\text{ta'sirlanayotgan molekularlar soni}}{\text{yutilgan fotonlar soni}}$$

Masalan, 250 nm to'liq uzunligida HJ ni reaksiyasi quyidagicha boradi.:



Bir qator reaksiyalarda reagent molekulasi Nurni doimo bir xiltartibda yutmaydi, chunki uning electron nur yutishi tushayotgan nurni spectral oralig'idan tashqarida bo'ladi. Shu sababli fotokimyoviy jarayon nurni to'liq yutishi va potensial ravishda reaksiyaga kirish qobiliyatidaagi molekulaga uzaatadigan jism (zarracha) ishtrokida olib boriladi. Bu xildagi jarayon fotosensibilizatsiya deb ataladi. Masalan, uglerod oksididan chumoli aldegidini sintez qilish foto-kimyoviy jarayonida simob atomlari fotosensibilizatsiyashini ta'minlaydi. Bu jarayon quyidagich 254 nm to'liq uzunligida boradi:



Eritmalar hamda boruvchi reaksiyalarni kinetikasini o'rganishda fotosensibilizatsiya muhim o'rin tutadi. Bunda tushayotgan nurni to'liq ushlab qolish va reaksiyaga kirishuvchi molekulaga potensial tarzda uzatuvchi tashuvchi zarrachalar sifatida tarkibida karbonil guruhini saqlaydigan benzaldegid (C_6H_5CHO) va benzofenon ($C_6H_5COC_6H_5$) lardan foydalaniladi.

Shunday qilib, fotokimyoviy reaksiyalar ikki bosqichda boradi. Bu bosqichlar birlamchi va ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalar deb ataladi. Birlamchi fotokimyoviy reaksiyaning birinchi bosqichi bevosita nur ta'sirida boradi. Ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalar esa «qorong'u» reaksiyalar bo'lib, reaksiyaning ikkinchi bosqichidir, bu reaksiyalarning borishida nur ishtirok etmaydi. Ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyaning yana biri fotofizikaviy jarayon bo'lib, nur yutib g'alayonlangan dastlabki moddalar qaytadan nur chiqarib (flyuorestsentsiya yoki fosforestsentsiya) barqarorlashib kimyoviy reaksiyaga qayta kirishmasligi mumkin.

NOIZOTERMIK SHAROITDA BORADIGAN REAKSIYALAR

Yuqorida kimyoviy reaksiyalar kinetikasining qonun va tenglamalarini keltirib chiqarishda, reaksiyani borish jarayonida harorat o'zgarmasdan (izotermik) qoladi deb faraz qilindi. Laboratoriyada termostatda reaksiyani olib borish bilan bunga bir qadar erishish mumkin.

Ma'lumki ko'pchilik reaksiyalar *ekzotermik* –issiqlik ajratish bilan boradi, agar reaksiyada chiqayotgan issiqlikni tashqariga (atrofga) o'tkazilmasa, sistemada harorat muntazam ko'tarila boradi, demak jarayon o'zgaruvchan haroratda – *noizotermik sharoitda* boradi. Haroratning uzluksiz ko'tarilishi natijasida alangalanish yoki portlash sodir bo'lishi mumkin. Sanoat korxonalaridan chiqayotgan issiqlikni tashqariga olish mumkin emas (*bunga bir qadar erishilsa ham*). Shunga ko'ra, bu sharoitda reaksiya kinetik jihatdan ancha murakkab bo'ladi va kinetik tenglamalar ham anchagina murakkablashadi.

Reaksiya *endotermik bo'lsa*, yani issiqlik yutish bilan borsa, aksincha reaksiyani davom etishi uchun tashqaridan issiqlik berib turish kerak bo'ladi, bu ham bir onda bo'ladigan tadbir emas.

Bu masalalar anchagina murakkab bo'lganligidan shularnigina eslatish bilan kifoyalanamiz.

TOPOKIMYOVIY REAKSIYALAR

Qattiq moddalarning yuza sirti chegarasida boradigan geterogen reaksiyalarda (*ba'zan gaz va suyuqlik bilan birga*) sodir bo'luvchi jarayonlar topokimyoviy reaksiyalar bo'lib, ko'pgina sanoat tarmoqlaridagi jarayonlarning asosini tashkil qiladi (*silikat, sopol, sement, g'isht, chinni, oyna, ohak, bo'r, olovga chidamli materiallar olishda, metallurgiyada va hokazo*).

Topokimyoviy reaksiyalar gomogen sistemada (*gaz va suyuqlik sistemalarida*) boradigan reaksiyalardan o'zining borish sharoiti, mexanizmi bilan tubdan farq qiladi. Shunga ko'ra gomogen sistemalar uchun xos bo'lgan qonun va kinetik tenglamalar topokimyoviy reaksiyaga to'g'ri kelmaydi, avvalo, yuqori temperaturada borishligi, ko'p bosqichli bo'lishligi, yangi fazalarning hosil bo'lishi va moddalarning bu fazalar bo'yicha reaksiya davomida turlicha taqsimlanishi kabi xususiyatlari bilan

farqlanadi. Bu xil murakkablik, ular uchun umumiy qonun va kinetik tenglama chiqarishga imkon bermaydi.

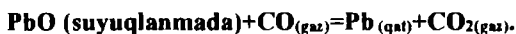
Topokimyoviy reaksiyalar bir qancha alomatlarga (*fazasi, tabiati, zichligi va h.k.*) qarab turlicha sinflanadi, *masalan*, fizik ko'rsatkichlariga qarab quyidagicha sinflanadi:

a) qattiq moddalar o'rtasida bevosita boradigan reaksiyalar – polimorf aylanishlar, sement, oksid va silikatlarning qattiq fazada reaksiyaga kirishishi.

b) gaz holidagi moddalar ishtirokida boradigan reaksiyalar – karbonat, sulfat va oksidlarning gaz ajratib dissotsialanishi.

v) suyuq fazada boruvchi reaksiyalar – suyuqlanmalar hosil qilishi bilan boruvchi reaksiyalar.

Qattiq, suyuq va gaz holida boruvchi reaksiyalar. Masalan, PbO ning qaytarilishi:



Bu reaksiyalarning hammasi birin-ketin boradigan bir qancha bosqichdan iborat bo'ladi. Bu bosqichlarning tezligi umumiy jarayonning tezligini belgilaydi. Jarayonning tezligi eng sust boruvchi bosqichning tezligiga tengdir. Topokimyoviy reaksiyalar quyidagi bosqichlar bilan boradi:

1) kimyoviy reaksiya;

2) reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning reaksiya zonasiga tashqaridan kelishi (*tashqi diffuziya*) va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning ikkita qattiq modda (*kristall*) o'rtasida hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti orqali o'tishi (*ichki diffuziya*);

3) suyuqlik yoki gaz ishtirokida boradigan reaksiyalarda bug'lanish va haydalish (*sublimatsiya*).

Agar jarayonning tezligi kimyoviy reaksiya tezligi bilan o'lchansa (teng bo'lsa) – jarayon kinetik oblast (*soha*)da, agar diffuziya tezligi bilan o'lchansa jarayon diffuziya oblastida borayapti deyiladi. Jarayonning kinetik tenglamasi, belgilovchi (*reaksiya yoki diffuziya tezligi*) oblastning kinetik tenglamasi bilan ifodalanadi.

Yuqorida aytib o'tilgandek, qattiq moddalar aralashmasini fizik kimyoviy o'zgarish jarayoni, qator oddiy kimyoviy, fizikaviy-elementar o'zgarishlardan

(bosqichlardan) iborat bo'ladi. Topokimyoviy jarayon masalan, modda bo'laklarining siljishi, uning tuzilishini va agregat holatini o'zgarishi, kimyoviy tarkibining o'zgarib turishi va hokazo bosqichlaridan iborat. Bu bosqichlardan kimyoviy reaksiya, diffuziya, haydash (*sublimatsiya*), bug'lanish, suyuqlanish, kristallanish jarayonlari katta ahamiyatga ega bo'lib, reaksiya tezligiga ta'sir qiladi. Bunday o'ta murakkab jarayonning kinetik tenglamalarini ifoda qilish ancha qiyin. Shunga ko'ra, topokimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamasida, jarayon soddalashtirgan holda tasavvur etib beriladi. Lekin, hatto bunday holatlarda ham berilgan tenglamalar murakkab bo'lib ancha noaniq bo'ladi.

KIMYOVIY REAKSIYA KINETIKASI BO'YICHA AMALIY MASHQ VA MISOLLAR

1. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. 30 –minut-dan keyin dastlabki moddaning necha foizi parchalanadi va 50% modda parcha-lanishi uchun qancha vaqt kerak?

Yechish: birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad \text{dan} \quad \frac{K_1 \cdot t}{2,303} = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 30}{2,303} = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$0,0417 = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{a}{a-x} = \text{anti} \lg 0,0417 = 1,101$$

$$1,101a - a = 1,101x$$

$$0,101a = 1,101x$$

$$\frac{x}{a} = \frac{0,101}{1,101} = 0,0917 \text{ yoki } 9,17 \%$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 2,166 \cdot 10^2 \text{ min.}$$

2. Metilaminning 913K haroratda degidridlanish reaksiyasi $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$ ning tezlik konstantasi $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ga teng. Qancha vaqtdan so'ng

metilamin konsentratsiyasi 2 martta kamayadi?

Yechish: reaksiya birinchi tartibli ekanligini inobatga olib $t_{1/2} = \frac{0,693}{K}$

formuladan foydalanamiz

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{5 \cdot 10^{-3}} = 136 \text{ s}$$

3. Etilatsetning ishqor bilan sovunlanish reaksiyasining tezlik konstantasi $5,4 \text{ Kmol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^3$. Agar efir va ishqoming boshlang'ich konsentratsiyalari $0,02 \text{ Kmol/m}^3$ ga teng bo'lsa, 10 minut vaqt davomida reaksiyaga kirishgan efir miqdorini aniqlang.

Yechish: Tezlik konstantasining o'lchov birligidan ko'rinib turibdiki, ushbu reaksiya ikkinchi tartibli reaksiya. Reaksiya uchun olingan moddalar boshlang'ich konsentratsiyalari teng deb olinsa $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$ tenglamadan foydalanamiz.

$$5,4 = \frac{1}{10} \cdot \frac{x}{0,02(0,02-x)}$$

$$x = 0,0103 \text{ yoki } 51,9 \%$$

4. Torfni qazib olish paytida yaxshi saqlangan qadimgi odam gavdasining qoldiqlari topildi. Qoldiqni tahlil qilish natijasida aniqlandiki, yarim ajralish davri $t_{1/2}=9840$ yilga teng bo'lgan aminokislotaning parchalanishi 24,5% ni tashkil etar ekan. Shu asosda qadimgi odamning vafot qilgan vaqti aniqlansin.

Yechish: tirik organizmdagi aminokislotalarning parchalanishi birinchi tartibli reaksiyaga misol bo'ladi. Parchalanish mahsulotlarini yig'ilib qolishi asosida parchalanishning davom etgan vaqtini hisoblash mumkin.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K} \text{ dan } K = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

$$K = \frac{0,693}{9840} = 7,04 \cdot 10^{-5} \text{ yil}^{-1} \text{ va}$$

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad a = 100 \% \quad x = 24,5 \%$$

$$t = \frac{2,303}{K} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{7,04 \cdot 10^{-5}} \lg \frac{100}{100-24,5} = 3,27 \cdot 10^4 \lg \frac{100}{75,5} = 32713 \lg 1,3245 = 32713 \cdot 0,091 = 2992$$

Demak, qadimgi odam 2992 yil avval vafot etgan ekan.

5. Reaksiyaning tezlik konstantasi 300K da 0,04, 350K da 0,8 bo'lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

Yechish: $\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}$ dan foydalanamiz:

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 300 \cdot 350 \cdot \lg \frac{0,8}{0,04}}{350 - 300} = 52311 \text{ J/mol} = 52,31 \text{ kJ/mol}$$

6. 293K da katalizator berilgan reaksiyaning aktivlanish energiyasini 20 kJ/mol ga kamaytiradi. Katalizator ishtirokida reaksiya tezligi necha marta ortadi?

Yechish: Arrenius tenglamasidan foydalaniladi. Uni katalizatorsiz reaksiya va katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun yozib olamiz.

$$\lg K_1 = \lg K_0 - \frac{E_1}{RT} \text{ katalizatorsiz reaksiya uchun}$$

$$\lg K_2 = \lg K_0 - \frac{E_2}{RT} \text{ katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun}$$

$$\lg K_2 - \lg K_1 = \frac{E_2}{RT} - \frac{E_1}{RT}$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_2 - E_1}{2,303RT} = \frac{20}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 293} = 3,565$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = 3,565$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = 3,673 \text{ marta ortadi.}$$

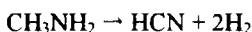
7. Reaksiya tezligining harorat koeffitsienti 3 ga teng. Reaksiya tezligi 60 marta oshishi uchun haroratni necha gradusga oshirish kerak?

Yechish: $\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta T}{10} \lg \gamma$ dan foydalanamiz:

$$10 \lg 60 = \Delta T \lg 3$$

$$\Delta T = \frac{10 \lg 60}{\lg 3} = \frac{10 \cdot 0,7782}{0,4771} = 37,27^\circ$$

8. Metilaminning vodorodsizlanish (degidrogenlash) reaksiyasi:



913 K da olib borilganda quyidagicha natijalar olingan:

t, sek	50	100	138	150	200
x, mol (reaksiyaga kirishgan modda miqdori)	0,224	0,395	0,420	0,53	0,632

Tezlik konstantasi qiymatini (k), 250 sek da metilaminning qancha miqdori (mol) reaksiyaga kirishganini, yarim ajralish vaqti ($t_{1/2}$) va reaksiya tartibini aniqlang.

Yechish. Olingan natijalar monomolekular reaksiya tenglamasi (3.6) ga qo'yilsa

$$t = 50, \quad k = \frac{2.3}{50} \lg \frac{1}{1 - 0.224} = 5.01 \cdot 10^{-3}$$

$$t = 100, \quad k = \frac{2.3}{100} \lg \frac{1}{1 - 0.395} = 5.01 \cdot 10^{-3}$$

$$t = 138, \quad k = \frac{2.3}{100} \lg \frac{1}{1 - 0.42} = 5.01 \cdot 10^{-3}$$

$$t = 150, \quad k = \frac{2.3}{150} \lg \frac{1}{1 - 0.53} = 5.01 \cdot 10^{-3}$$

$$t = 200, \quad k = \frac{2.3}{200} \lg \frac{1}{1 - 0.632} = 4.98 \cdot 10^{-3}$$

o'rtacha $k \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$.

k ni har qaysi vaqt uchun hisoblashdan ko'ra uning qiymati grafik usul bilan topilsa ham bo'ladi. Monomolekular reaksiya uchun koordinataning abssissa o'qiga vaqt (t), ordinata o'qiga $\lg \frac{a}{a-x}$ qiymati qo'yilsa, to'g'ri chiziq olinadi. Bu chiziqning abssissa o'qiga og'ish burchagi tangensi tezlik konstantasi qiymatiga to'g'ri proporsional $k = 2,3 \lg a$.

Bimolekular reaksiyalarda ham abssissa o'qiga vaqt (t), ordinate o'qiga $\frac{x}{a(a-x)}$ Qiymatlari qo'yib chiqilsa, to'g'ri chiziq olinadi va $k = 2,3 \lg a$ ga teng bo'ladi.

250 sek da olingan moddaning qanchasi reaksiyaga kirishganligini aniqlash uchun (3.7) tenglamadan foydalanamiz :

$$x = a(a - e^{-kt}) = 1(1 - e^{5 \cdot 10^3 \cdot 250})$$

$$y = e^{-kt}; \lg y = -\frac{kt}{2.3} = \frac{5 \cdot 10^3 \cdot 250}{2.3} - 0.544 = 1.454$$

$$y = 0.285$$

$$\lambda = 1(1 - 0.285) = 0.715$$

Yarim ajralish vaqtini topish uchun (3.31) tenglamadan foydalanamiz:

$$t_{1/2} = \frac{2.3 \lg 2}{k} = \frac{2.3 \cdot 0.3}{5 \cdot 10^{-3}} = \frac{0.69}{5 \cdot 10^{-3}} = 138 \text{ sek}$$

Reaksiya tartibini aniqlash. Tajribada olingan natijalami monomolekular (birinchi tartibli) reaksiyaning kinetik tenglamasi (3.6)ga qo'yib chiqqanda tezlik konstanta k hamma vaqt bir xil qiymatga ega bo'lishi, ya'ni doimo turg'un qolishi reaksiyaning birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko'rsatadi. Agar olingan natijalar bimolekular reaksiyaning (3.10) kinetik tenglamasiga qo'yilsa:

$$t = 50 \text{ sek uchun } k = \frac{2.3}{50} \cdot \frac{0.224}{1(1 - 0.224)} = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1};$$

$$t = 100 \text{ sek uchun } k = \frac{2.3}{100} \cdot \frac{0.395}{1(1 - 0.395)} = 4.79 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

$$t = 200 \text{ sek uchun } k = \frac{2.3}{200} \cdot \frac{0.632}{1(1 - 0.632)} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

k turlicha qiymatga ega. Demak, reaksiya ikkinchi tartibli emas ekan.

9. 1-misoldagi reaksiyaning tezligi mahsulotlardan biri bo'lgan vodorod bosimining o'zgarishini o'lchash orqali kuzatilgan va quyidagi natijalar olingan :

t, sek	50	100	150	200
$P \cdot 10^6, \text{ N/m}^2$	0,665	1,16	1,56	1,86

298 K da tezlik konstantasi qiymatini hisoblang. Vodorod ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilinsin.

Yechish. Gaz bosimi konsentratsiyaga to'g'ri proporsional bo'lganligidan

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2.3}{t} \lg \frac{P_0}{P_0 - P}$$

$P_0 = 2.94 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$, modda to'la reaksiyaga kirishganda hosil bodgan vodorodning bosimi.

P — vodorodning t vaqtdagi bosimi.

$$t = 50 \text{ sek}$$

$$k = \frac{2.3}{50} \lg \frac{2.94 \cdot 10^6}{2.94 \cdot 10^6 - 1.665 \cdot 10^6} = 5.07 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

$$t = 100 \text{ sek}$$

$$k = \frac{2.3}{100} \lg \frac{2.94 \cdot 10^6}{2.94 \cdot 10^6 - 1.16 \cdot 10^6} = 5.02 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

$$t = 150 \text{ sek}$$

$$k = \frac{2.3}{100} \lg \frac{2.94 \cdot 10^6}{2.94 \cdot 10^6 - 1.56 \cdot 10^6} = 5.10 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

$$t = 200 \text{ sek}$$

$$k = \frac{2.3}{100} \lg \frac{2.94 \cdot 10^6}{2.94 \cdot 10^6 - 1.86 \cdot 10^6} = 4.95 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

10. Shavel kislotasi $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning kislotali muhitda ajralish reaksiyasi kinetikasini o'rganish uchun uning 99,5% li sulfat kislotada 1/40 m eritmasi tayyorlangan. Ma'lum vaqt oralig'ida aralashmadan 10 ml dan namuna olib, kaliy permanganat bilan titrlangan, sarflangan kaliy permanganat hajmi aniqlangan va quyidagi natija olingan:

t, min	0	120	240	420	600	900	1440
Titrlash uchun ketgan kaliy permanganat hajmi – V', ml	11.45	9.63	8.11	6.22	6.79	2.07	1.44

Reaksiyaning o'rtacha tezlik konstantasi va reaksiya tartibini aniqlang.

Yechish. Agar reaksiya birinchi tartibli deb faraz qilinsa,

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

tenglama bo'yicha 120 minut uchun hisoblanadi:

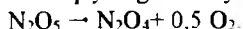
$$k = \frac{2.3}{120} \lg \frac{11.45}{9.63} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Xuddi shunday, boshqa vaqtlar k uchun quyidagi qiymatlar olingan:

$$1.44 \cdot 10^{-3}; 1.44 \cdot 10^{-3}; 1.43 \cdot 10^{-3}; 1.45 \cdot 10^{-3}; 1.50 \cdot 10^{-3}; 1.40 \cdot 10^{-3};$$

O'rtacha tezlik konstantasi $k = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; ga teng hamma hollarda amalda k ning bir qiymatga ega bo'lishi, haqiqatan ham reaksiya birinchi tartibli ekanligini ko'rsatadi.

11. Gaz fazada azot (V) oksid quyidagi reaksiya bo'yicha parchalanadi:



Bu birinchi tartibli reaksiya bo'lib, 273 K da tezlik konstantasi $7,9 \cdot 10^{-7} \text{ sek}^{-1}$ ga teng. N_2O_5 ning boshlang'ich bosimi $3,04 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ga yetadi.

Qancha vaqtdan so'ng gaz aralashmasining bosimi $3,405 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ($3,36$ atmosfera) ga yetadi?

Yechish. Buning uchun, avvalo, qancha N_2O_5 ajralishi kerakligini bilish kerak. So'ngra (XI.7) tenglamadan foydalanib kerakli vaqtni hisoblash mumkin.

N_2O_5 to'la ajralganda aralashma bosimi 1,5 marta ortadi, chunki mol moddadan 1,5 mol modda hosil bo'layapti. x mol N_2O_5 ajralganda bosim $\frac{3,405 \cdot 10^5}{3,04 \cdot 10^5} = 1,12$ marta ortadi.

Olingan N_2O_5 x ga nisbatan hosil bo'ladigan bosim $\left(1 + \frac{x}{2}\right)$ marta ortadi. Demak, $\left(1 + \frac{x}{2}\right) = 1,12 \text{ N/m}^2$ bo'ladi va bundan $x = 0,24$ ga teng.

Demak, bosim 1,12 marta ortishi uchun olingan N_2O_5 ning 0,24 qismi reaksiyaga kirishishi kerak, dastlabki miqdorning 0,76 qismi reaksiyaga kirishmaydi. Bunga qancha vaqt talab qilinishini aniqlash uchun (3.5) tenglamadan foydalanamiz:

$$C = C_0 e^{-kt}.$$

Bizning misolimizda $0,76C = C_0 e^{-kt}$ yoki $e^{-kt} = 0,76$ va $-kt = 2,31 \lg 0,76$;

$$t = \frac{2,31 \lg 0,76}{k} = -\frac{2,3 \cdot 0,119}{7,9 \cdot 10^{-7}} = 3,46 \cdot 10^5 \text{ sek}.$$

12. 289K da sirka kislotasining etil efiri (etilasetat) NaOH bilan sovunlangan. Birinchi tajribada 1n etilasetatdan 1 m³ olib, NaOH ning 1n eritmasidan 1 m³ olib aralashtirilgan, ikkinchi tajribada NaOH ning 2n eritmasidan 1 m³ olingan va quyidagi natijaga erishilgan:

t, min	2	5	7	10
a, mol	0,352	0,428	0,448	0,461

Reaksiyaning tezlik konstantasi va yarim ajralish vaqtini aniqlang.

Yechish: a) Birinchi tajriba bo'yicha ikkala eritmadan 1 m³ olib aralashtirilganda, eritma hajmi ikki marta ko'payadi, ya'ni 2 m³ bo'ldi, demak, ikkala moddaning konsentratsiyasi 0,5 n bo'ldi. (3. 10) tenglamaga muvofiq:

$$k = \frac{2}{t} + \frac{x}{a(a-x)}, \text{ demak :}$$

$$t = 2 \text{ min. } k = \frac{1}{2} \cdot \frac{0.352}{0.5(0.5 - 0.352)} = 2.380$$

$$t = 5 \text{ min. } k = \frac{1}{5} \cdot \frac{0.428}{0.5(0.5 - 0.428)} = 2.38,$$

$$t = 7 \text{ min. } k = \frac{1}{7} \cdot \frac{0.461}{0.5(0.5 - 0.461)} = 2.420,$$

$$t = 10 \text{ min. } k = \frac{1}{10} \cdot \frac{0.461}{0.5(0.5 - 0.461)} = 2.375;$$

O'rtacha $k = 2,38 \text{ kmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Yarim ajralish vaqti (3.32) tenglamaga muvofiq:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a} = \frac{2}{2.38} \cdot \frac{1}{0.5} = 0.935 \text{ min.}$$

Tezlik konstantasining qiymati dastlabki moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaganligidan 2- tajribada ham tezlik konstantasi $k = 2,38 \text{ kmol}^{-1}$ ga teng bo'ladi.

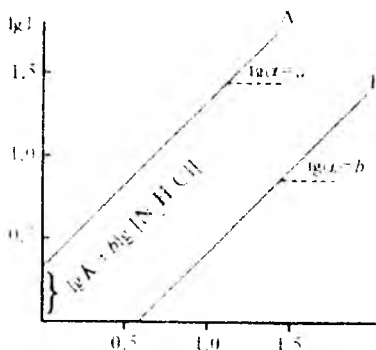
Bu tajribada eritmadagi cfirning va ishqorning boshlang'ich konsentratsiyasi

$C_{ef} = 0,5$, $C_{NaOH} = 1,0$. Bu tajribada moddalarning konsentratsiyasi har xil bo'lganligidan, yarim ajralish vaqti (3.8) tenglamadan foydalanib topiladi:

$t_{1/2} = \frac{2.3}{k} \cdot \frac{1}{1-b} \lg \frac{b(a-x)}{b-a-x}$. Bunda $x=0,25$ ga teng. Bu qiymatlar yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$t = \frac{2.3}{2.38} \cdot \frac{1}{1-0.5} \lg \frac{0.5(1-0.25)}{0.5(1-0.25)} = 3.5 \text{ min}$$

13. Etilasetatning $C_2^0 = 0,01n$ eritmasi NaOH ning $C_2^0 = 0,02n$ eritmasi bilan 293 K da sovunlanganda, ularning 10% i 23 minutda reaksiyaga kirishgan. Etilasetatning bu eritmasi 0,004 n NaOH bilan sovunlanganda qancha vaqtda etilasetatning 10% i reaksiyaga kirishadi?



Yechish. Olingan moddalarning konsentratsiyasi turlicha bo'lganligi uchun (3.8) tenglamadan va birinchi tajriba ma'lumotlaridan foydalanib, k ning qiymati hisoblanadi. So'ngra yana shu tenglamadan foydalanib, ikkinchi tajriba uchun vaqt topiladi.

$\lg [N_2H_4]$, $\lg [N_2H_5Cl]$ deb belgilasak, unda

$$k = \frac{12.3}{t} \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$C_1^0 = a$ va $C_2^0 = b$ deb belgilasak, unda

$$k = \frac{12.3}{t} \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

x ning qiymati mutanosiblik (proporsionallik) usuli bilan topiladi:

$$\left. \begin{array}{l} 0.01 \text{ — } 100\% \\ x \text{ — } 10\% \end{array} \right\} \frac{0.01 \cdot 10}{100} = 0.001$$

$$\text{Demak: } k = \frac{12.3}{23 \cdot 0.1 - 0.002} \lg \frac{0.002 \cdot (1 - 0.01)}{1 \cdot (0.002 - 0.001)} = 3.19$$

14. 185°C da gidrazon xloridi N_2H_2Cl va gidrazin N_2H_4 aralashmasida parchalanish kinetikasi $V = k [N_2H_4]^a [N_2H_2Cl]^b$ bilan ifodalanadi. Quyidagi jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib, reaksiyaning tezlik konstantasini va har qaysi modda bo'yicha reaksiya tartibini toping.

Ushbu masalani yechishda quyidagi jadvaldan foydalaning.

Tezlik ($v \cdot 10^4$)	$[N_2H_4]$, mol/l	$[N_2H_5Cl]$, mol/l
27,7	12,65	17,8
27,4	12,50	17,8
26,1	11,60	17,8
21,9	10,00	17,8
10,5	4,80	17,8
9,86	4,51	17,8
6,48	2,96	17,8
3,57	1,71	17,0
3,31	1,71	15,9
3,40	1,71	15,7
2,58	1,71	12,25
2,29	1,71	10,9
2,21	1,71	10,55
2,19	1,71	10,4

Yechish. Yuqoridagi tenglama logarifmlansa:

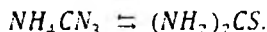
$$\lg V = \lg k - a \lg [N_2H_4] + b \lg [N_2H_5Cl]$$

Gidrazon xloridning o'zgarmas konsentratsiyasida ordinata o'qiga $\lg E$, absissa o'qiga $\lg [N_2H_4]$ qiymatlari qo'yilsa, 3.2- rasmda berilganidek, A to'g'ri chiziq olinadi. Chiziqning absissa o'qiga nisbatan og'ish burchagi $\text{tga} = a$ bo'ladi. Chiziqning ordinata a o'qi bilan kesishgan nuqtasi $\lg k + b \lg [N_2H_5Cl]$ ga tengdir. Xuddi shunday N_2H_5Cl uchun ham $\text{tga} = b$ va $\lg k - a$ (N_4H_4) B to'g'ri chizig'i hosil bo'ladi. Bu hisoblardan — $n_a + n_b = 1k = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol} \cdot \text{sek}$ bo'ladi. Shularni e'tiborga olib,

$$K = \frac{v}{[n_2h_4][n_2h_5cl]} = \frac{10.5 \cdot 10^{-4}}{4.8 \cdot 17.8} = 1.23 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol} \cdot \text{sek}$$

teng bo'ladi:

15. Ammoniy tiosianatning tiomochevinaga aylanishi monomolekular reaksiyadir:

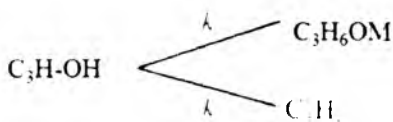


To'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari 300 sek^{-1} va $k_2 = 100 \text{ sek}^{-1}$. Dastlabki aralashmada faqat ammoniy sianat bo'lgan. Qancha vaqtda ammoniy sianatning yarmi reaksiyaga kirishadi?

Yechish. Buning uchun qaytar monomolekular reaksiyaning kintik tenglama (3.16, 3.17 va 3.33) laridan foydalanamiz. Bunda a ammoniy sianatning va b tiomochevinaning mol soni deb qabul qilsak, unda

$$t_{1/2} = \frac{2.3}{k_1 + k_2} \lg \frac{2k_1}{k_1 - k_2} = \frac{2.8}{300 + 100} \lg \frac{2300}{300 - 100} = 0,0027 \text{ sek}.$$

16. 588 K da vanadiy (VI) oksid katalizatori ishtirokida C_3H_7OH (izopropil-alkoxol) C_3H_6OH va C_3H_6 (propilen)ga ajraladi va C_3H_8 (propan) juda kam hosil bo'lganligi uchun uni hisobga olmasa ham bo'ladi, ya'ni :



Reaksiya boshlangandan so'ng 4,3 sek o'tgach aralashma analiz qilinganda uning

tarkibi mol hisobida quyidagicha bo'lgan:

$$C_3H_7OH - 27,4; C_3H_6OH - 7,5; C_3H_6 - 8,1; C_3H_8 \text{ mol.}$$

Reaksiyaning boshlanishida faqat C_3H_7OH bo'lgan. k_1 , va k_2 ning qiymatini aniqlang.

Yechish. Monomolekular reaksiyaning kinetik tenglamasi (3.26) va (3.27) lardan foydalanamiz:

$$k_1 + k_2 = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad \text{va} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1 + (a-x)}{k_2(a-x)}$$

Bu tenglamani yechish uchun izopropilalkoxolning dastlabki miqdori (a)ni bi-lish kerak boiadi. C_3H_7OH ning boshlang'ich miqdorini topamiz:

$$C_0 = 27,4 - 7,5 + 8,1 + 1,7 = 44,7$$

$$k = k_1 + k_2 = \frac{2.3}{4.3} \lg \frac{44.7}{44.7 - (8.2 + 9.1)} = 0.115 \text{ sek}^{-1}$$

(3.29) tenglamga muvofiq $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}$ bo'lganligidan

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{81}{9.2} = 0.902$$

Demak:

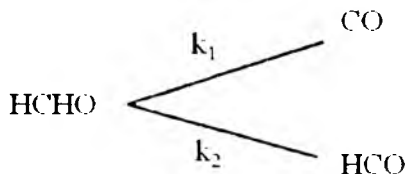
$$k_1 + k_2 = 0.115, \quad \frac{k_1}{k_2} = 0.902$$

Bu ikki tenglamadan:

$$k_1 = 0.902 k_2; \quad 0.902 k_2 + k_2 = 0.115,$$

$$1.902 k_2 = 0.115; \quad k_2 = \frac{0.115}{1.902} = 0.0604 \text{ sek}^{-1}$$

17. Aldegid nur ta'sirida reaksiyaga kirishib, bir vaqtning o'zida uchta modda — H_2 , CO , HCO hosil qilib parchalanadi. H_2 juda kam ajralib chiqishini hisobga olmiganda reaksiyani quyidagicha tasvirlash mumkin :



Ma'lum bir vaqt o'tgandan so'ng aralashmada HCO 35%ni, CO esa 65%ni tashkil qilgan. $HCHO$ ning yarmi ajralishi uchun 410 sek talab qilingan. k_1 va k_2 ning qiymatini aniqlang.

Yechish. Masala shartida yarim ajralish vaqti berilgan. Uning tezlik konstantasi bilan bog'lanishi (3.26) va (3.27) tenglamalarda berilgan. Demak,

$$k_1 + k_2 = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

Yarim ajralish vaqtida $x = \frac{a}{2}$ bo'lsa:

$$k_1 + k_2 = \frac{2.3 \lg 2}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{410} = 1.68 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}.$$

Ikkinchi tomondan, masala sharti bo'yicha aralashmada 35% CO va 65% HCO hosil bo'lgan. (3.29) tenglamaga muvofiq:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{35}{65} = 0.537.$$

Demak,

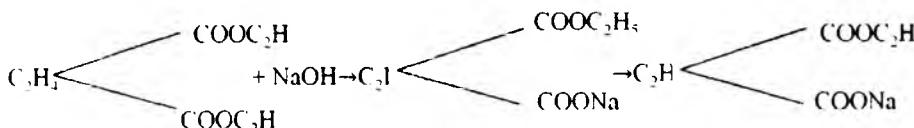
$$k_1 + k_2 = 1.68 \cdot 10^{-3}, \quad \frac{k_1}{k_2} = 0.537.$$

Yuqoridagi ikki tenglamadan:

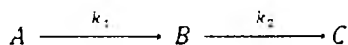
$$k_1 = 0.537k_2 + 0.537(k_1 + k_2) = 1.68 \cdot 10^{-3} \text{ va } k_2 = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}, \\ k_1 = 1.68 \cdot 10^{-3} - 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}.$$

18. Qahrabo (yantar) kislotasining dietilefriga NaOH ta'sir ettirilganda avval qahrabo kislotasining monoetil efiri, so'ng qahrabo kislotasining natriyli o'rta tuzi hosil bo'ladi. Bular bosqich bilan boradigan reaksiyalardir.

Ya'ni:



Reaksiya NaOH ni mo'l miqdorda solgan holda olib borilgan, shunga ko'ra ikkala bosqich ham monomolekular reaksiyalar mexanizmi bo'yicha boradi:



Oraliq modda qahrabo kislotasining mononatriyli efiri (B) miqdori 103 sek dan so'ng maksimal qiymatga yetadi. Dastlabki moddaning $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COC}_2\text{H}_5)_2$ miqdori 160 sek dan so'ng 2 marta kamaygan. k_1 va k_2 qiymatlarini aniqlang.

Yechish. Monomolekular konsekutiv reaksiyaga mansub tenglamada yarim ajralish vaqti ($t_{1/2}$) dastlabki moddaning reaksiyaga kirishish tezlik konstantasi

(k_1) bilan quyidagicha bog'langan:

$$t_{1/2} = \frac{2.3 \lg 2}{k_1}$$

bundan:

$$k_1 = \frac{2.3 \lg 2}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{160} = 4.31 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

Oraliq moddaning maksimal miqdorda bo'lish vaqtini aniqlash uchun (3.31) tenglamadan foydalanamiz:

$$t_{\max} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}; \quad 103 = \frac{2.3 \lg k_2 / 4.31 \cdot 10^{-3}}{k_2 - 4.31 \cdot 10^{-3}}$$

Bundan :

$$k_2 = 13.0 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}.$$

19. Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti $\gamma = 3.5$. 15°C da tezlik konstanta 0.2 sek, 40°C da tezlik konstantasi qanchaga teng?

Yechish. Vant-Goff qoidasiga muvofiq (3.36) va (3.37) tenglamalar :

$$\frac{k_{15+25}}{k_{15}} = \gamma^{\frac{25}{10}} = 3.5^{2.5}$$

$$k_{40} = 3.5^{2.5} \cdot k_{15} = 3.5^{2.5} \cdot 0.2 = 4.6 \text{ sek}^{-1}$$

20. Reaksiyaning tezlik konstantasi $T = 300 \text{ K}$ da 0.02 sek^{-1} ga $T_2 = 350 \text{ K}$ da esa 0.6 sek^{-1} ga teng. Aktivlanish energiyasi va Arrenius tenglamasida eksponensial oldidagi kattalikni aniqlang.

Yechish. 1-usul. a) Arrenius tenglamasiga muvofiq k_n ning qiymatini aniqlash uchun, avvalo, E ning qiymatini bilish kerak.

a) Arrenius (3.40) tenglamasidan:

$$E = \frac{2.3R \lg k_2 / k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{2.3 \cdot 8.31 \cdot 10^3 \lg \frac{0.6}{0.02}}{\frac{1}{300} - \frac{1}{350}} = 59400 \text{ kJ/mol} = 59.4 \text{ kJ/kmol}.$$

b) Tenglama (3.40) ga muvofiq:

$$\lg k_1 = \lg k_0 - \frac{E}{2.3R} \cdot \frac{1}{T_1}$$

bundan

2-usul — grafik usul. b) Berilgan ma'lumotlar asosida $\lg$ koordinatalarida, ya'ni absissalar o'qiga $\frac{1}{T}$ va ordinatalar o'qiga $\lg k$ qiymatlari qo'yib chiqiladi.

Arrhenius tenglamasidan:

$$\lg k_0 = \lg k - \frac{E}{2.3R} \cdot \frac{1}{T}$$

Bu to'g'ri chiziqli tenglamasi bo'lib, to'g'ri chiziqli og'ish burchagi tangensi ($\lg a$)

$$\lg a = \frac{E}{2.3R}$$

ga teng.

Bundan

$$E = 4.575 tga = 4.575 \frac{\Delta \lg k}{\Delta \frac{1}{T}} = 4.575 \cdot \frac{a}{b} = 4.575 \cdot 1.43 \cdot 200 =$$

$$= 13400 \text{ kal} = 56100 \text{ J}$$

Ekspontensial son (k_0) ni topamiz.

Yuqoridagi to'g'ri chiziqli tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$\lg k = \lg k_0 - tga \frac{1}{T} \cdot 10^{-3} = \lg k_0 - 1.43 \cdot 200 \cdot 3.3 \cdot 10^{-3} =$$

$$= \lg k_0 - 9.73.$$

$$\lg k_0 = \lg k + 9.73 = 3.88 + 9.73 = -3 + 0.88 + 9.73 = 7.61;$$

$$k_0 = 4.1 \cdot 10^{-7}$$

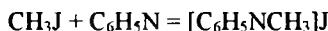
Absissalar o'qidagi ma'lum qiymat ordinatalar o'qiga to'g'ri keladigan nuqta $\lg k$ ning qiymatini ko'rsatadi. Masalan, $\frac{1}{T} = \frac{1}{303} = 3.3 \cdot 10^{-3}$ to'g'ri kelgan $\lg k = 2.177$ bo'ladi.

$$\lg k = \lg k_0 - tga \frac{1}{T} = \lg k_0 - 1.43 \cdot 200 \cdot 3.3 \cdot 10^{-3} = -\lg k_0 - 9.438;$$

$$\lg k_0 = 2.177 + 9.438 = 7.61 \text{ kJ}.$$

$$k_0 = Pz_0 = 4.1 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{mol}} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{4.1 \cdot 10^{-7}}{6.06 \cdot 10^{23}} = 1.13 \cdot 10^{-30} \text{ sm}^3/\text{sek}$$

21. Metil yodid va piridin orasidagi reaksiya kinetikasi



tekshirilganda quyidagi natijalar olingan:

$T \text{ K}$	298,2	303,2	313,2	323,2
$k \cdot 10^2 \text{ l/mol}^{-1} \text{ sek}^{-1}$	0,713	1,50	3,5	5,89

Bu ikkinchi tartibli qaytmas reaksiyadir. Piridinning zichligi $d_n = 0,98$ va metil

yodidning zichligi $2,28 \text{ g/sm}^2$ ga teng bo'lsa:

a) aktivlanish energiyasi va b) sterik faktorni hisoblab aniqlang.

Yechish. k_0 ning qiymatini topish uchun Arrenius tenglamasiga muvofiq E ni bilish kerak. Shunga ko'ra, oldin E , so'ng esa miqlanadi. E ni ikki xil usul bilan topish mumkin.

a) (3.40) tenglamaga muvofiq:

$$E = \frac{2.3R \lg k_2 / \lg k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Bu tenglamadan: $T_1 = 303,2 \text{ K}$ va $T_2 = 323,2 \text{ K}$ uchun:

$$E = \frac{2.3R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{2.3 \cdot 8 \cdot 10^3 \frac{589 \cdot 10^{-2}}{1.5 \cdot 10^{-2}}}{\frac{1}{303.2} - \frac{1}{393.2}} = 13500 \text{ kal} =$$

$$= 13500 \cdot 4.187 = 56689 = 54.689 \text{ kJ}$$

Arrenius tenglamasidan:

$$\lg K = \lg K_0 \frac{E}{2.3R} \cdot \frac{1}{T}$$

Bu to'g'ri chiziq (3.3-rasm) tenglamasi bo'lib, koordinatating absissalar o'qiga

$\frac{1}{T}$ va ordinatalar o'qiga $\lg k$ qiymatlari

qo'yilsa, to'g'ri chiziq hosil qilinadi va bu

to'g'ri chiziqning absissalar o'qiga og'ish

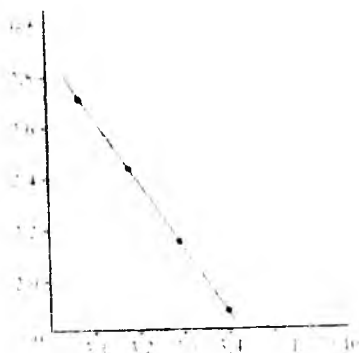
burchagi tangensi (tga): $\text{tga} = \frac{E}{2.3R}$ ga teng

bo'ladi. Bundan:

$$E = 2.3R \text{tga} = 4.5/3 \cdot \frac{1}{1} =$$

$$= 4.5/3 \cdot 1.43 \cdot 200 =$$

$$= 1340 \text{ kal} = 54.689 \text{ kJ}.$$



3.3-rasm

b) Sterik faktor (P) ni aniqlash:

$$k_0 = k_0 e^{-E/RT} = P Z_0 e^{-E/RT}$$

yoki

$$\lg k = \lg k_0 - \text{tga} \cdot \frac{1}{T} \cdot 10^3 = \lg(P Z_0) - \frac{2.861}{T} \cdot 10^3$$

Demak, to'g'ri chiziqdagi istalgan nuqtani, masalan:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \cdot 10^3 &= 3,40 \text{ da } \lg k = 3,88 \text{ ga teng, demak,} \\ \lg(P_{Z_0}) &= 3,88 + 2,86 \cdot 3,40 = 3,88 + 9,73 = 7,61 \\ \text{va } p_z &= 4,1 \cdot 10^{-7} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{4,1 \cdot 10^{-7}}{60000 \cdot 0,013} = 1,13 \cdot 10^{-15} \text{ sm}^3 \cdot \text{sek}^{-1} \end{aligned}$$

Shunga ko'ra, P ning qiymatini hisoblab topish uchun Z_0 ni bilish kerak bo'ladi.

(3.44) tenglamaga muvofiq:

$$Z_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8nT}{\pi} \cdot \frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B}}$$

(k_0 qiymatida $n = 1$ teng bo'ladi). M_0 — piridinining molekular massasi $M_n = 79$,

metil yodidning molekular massasi $M_m = 142$ ga tengligidan:

$$\frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} = \frac{79 \cdot 142}{79 + 142} = 50,7$$

$r_A + r_B$ lar (piridin va metil yodid molekulaning radiusi) quyidagi tenglamadan topiladi:

$$r = \sqrt[3]{1,41 \cdot 1,661027 \frac{M}{d}} = 0,665 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M}{d} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$\pi(r_A + r_B)^2 = \delta$ ga to'qnashish kesimi deyiladi, demak:

$$\begin{aligned} \delta &= 1,39 \cdot 10^{-16} \left[\frac{MA}{dA} \right]^{\frac{1}{3}} + \left[\frac{MB}{d\Delta} \right] = \\ &= 1,39 \cdot 10^{-16} \left[\frac{79}{0,98} \right]^{\frac{1}{3}} + \frac{142}{2,28} = 9,5 \cdot 10^{-15} \text{ sm}^2 \end{aligned}$$

O'rtacha tezlik:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8,1538 \cdot 10^3 \cdot 308}{3,14 \cdot 50,7}} = 3,58 \cdot 10^4 \text{ sm/sek}$$

Agar bu qiymatlar yuqoridagi tenglamaga qo'yib chiqilsa:

$$Z_0 = 3,58 \cdot 10^4 \cdot 9,5 \cdot 10^{-15} = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ sm}^3/\text{sek.}$$

Demak:

$$P = \frac{1,13 \cdot 10^{-15}}{3,4 \cdot 10^{-10}} = 3,31 \cdot 10^{-6}$$

22. 1 *kmol* vodorod yodidning parchalanishi 566,2K da olib boriladi. Reaksiya bimolekular bo'lib, aktivlanish energiyasi $E = 1848 \cdot 10^2 \text{ J/mol}$. HJ molekulasining diametri $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ga teng

Vodorod yodidning konsentratsiyasi 1 kmol/m^3 . $566,2 \text{ K}$ dagi tezlik konstantasining qiymatini hisoblab toping.

Yechish. (3.38) va (3.46) tenglamalarga muvofiq:

$$k_0 = k_0 e^{-E/RT} = PZ_0 e^{-E/RT}$$

Demak, k ni aniqlash uchun $k_0 = PZ_0$ bilish kerak, ya'ni vaqt va hajm birligi (sm^3/sek) da sodir bo'lgan effektiv to'qnashishlar sonini bilish kerak. Buning uchun umumiy to'qnashishlar sortini, so'ngra Bolsmanning taqsimot qonuni asosida effektiv to'qnashishlar sonini hisoblab topish kerak bo'ladi.

(3.43) tenglamaga muvofiq umumiy to'qnashish soni (z) 1 sm^3 dagi molekular soni (N) teng:

$$z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi (2r)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 3.14 (3.5 \cdot 10^{-10})^2 \sqrt{\frac{8.8138 \cdot 10^3 \cdot 566.2}{3.14 \cdot 0.12812}} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 4.25 \cdot 10^{31}$$

1 sekundda 1 m^3 hajmda to'qnashgan molekular sonini mol orqali ifoda qilish uchun bu sonni Avogadro soniga bo'lish va 10^6 ga ko'paytirish kerak bo'ladi.

Aktiv molekular soni:

$$\frac{Z_{akt}}{Z_{umum}} = e^{-E/RT} = e^{-\frac{1848 \cdot 10^2}{8.31 \cdot 10^4 \cdot 566}} = 8.42 \cdot 10^{-18}$$

To'qnashgan molekular soni to'qnashishlar soni z ga qaraganda ikki marta ko'p:

$$PZ_0 = 4.25 \cdot 10^{31} \cdot 12 = 8.5 \cdot 10^{31}.$$

1 sm va 1 sekundda to'qnashishlar sonini 1 sm^3 dagi mol soni orqali ifodalash uchun yuqorida olingan sonni Avogadro soniga bo'lish kerak:

$$PZ_0 = 8.5 \cdot 10^{31} / 6.02 \cdot 10^{23} = 1.41 \cdot 10^7.$$

Olingan bu qiymatlar Arrenius tenglamasiga qo'yilsa, quyidagini hosil qilamiz:

$$k = PZ_0 e^{-E/RT} = 1.41 \cdot 10^7 \cdot 8.42 \cdot 10^{-18} = 11.9 \cdot 10^{-11} \text{ sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$$

23. Azot (II) oksidning ajralish reaksiyasining 1620 K da tezlik konstantasi $k_1 = 0,0108 \text{ mol/l} \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}^2$, 1525 K da $k_2 = 0,0030 \text{ mol/l} \cdot \text{sek} \cdot \text{atm}^2$ ga teng. 1572 K dagi ΔH° va ning qiymatlarini aniqlang.

Yechish. (3.47) tenglama logarifmlansa va T / R bilan almashtirilsa

$$T = \frac{PV}{R}, P = 1 \text{ atm}, V = 1 \text{ m}^3 \text{ bo'lsa), teng bo'ladi:}$$

$$\lg k = \lg \frac{k}{hR} + \frac{1}{2.3R} \left(\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \right)$$

Bolsman doimiysi $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/grad}$, $h = 6,6238 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sek}$,

$R = 8,3146 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$ ga teng:

$$\lg k = \frac{1.3805 \cdot 10^{-23}}{6.6238 \cdot 10^{-34} \cdot 0.08206} = \lg 2.5398 \cdot 10^{11} = 11.4048$$

Yuqoridagi tenglamani 1620 K uchun yozamiz:

$$\lg 0.0108 = -1.96658 = 11.4048 + \frac{\Delta S^\circ}{19.147} - \frac{\Delta H^\circ}{19.147 \cdot 1525}$$

$T = 1525 \text{ K}$

$$\lg 0.0030 = -2.52288 = 11.4048 + \frac{\Delta S^\circ}{19.147} - \frac{\Delta H^\circ}{19.147 \cdot 1525}$$

ΔS° va ΔH° qiymatini aniqlash uchun quyidagi

$$\frac{\Delta H^\circ}{31018.4} - \frac{\Delta S^\circ}{19.147} = 13.37138$$

$$\frac{29199.17}{19.147} - \frac{\Delta S^\circ}{19.147} = 13.92708$$

tenglamalar birgalikda yechilsa, ΔS° va ΔH° larni topish mumkin.

$\Delta S^\circ = 85,038 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$, $\Delta H^\circ = 276993.62 \text{ J/mol}$ 1525 K va 1620 K

oralig'ida bu qiymatlar amaliy o'zgarmaydi.

24. Gemoglobinning denaturatsiya reaksiyasi tezlik konstantasi $T_1 = 275,2 \text{ K}$ da

$k_1 = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ sek}^{-1}$ ga, $T_2 = 301,2 \text{ K}$ da $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$ ga teng. ΔS°

va ΔH° qanchaga teng?

Yechish. (3.46) tenglamani T_1 va T_2 harorat uchun yozamiz:

$$a) k_1 = l \frac{kT_1}{h} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT_1}}$$

$$b) k_2 = l \frac{kT_2}{h} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT_2}}$$

Bu tenglamalarni logarifmlab, (b) tenglamani (a) tenglamaga bo'lsak:

$$\ln \left(\frac{k_2/T_2}{k_1/T_1} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

yoki

$$\Delta H^\circ = \frac{R \ln \frac{k_2/T_2}{k_1/T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{2.3R \frac{k_2/T_2}{k_1/T_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{2.3 \frac{1.5 \cdot 10^{-4}}{301} / \frac{2 \cdot 10^{-5}}{275}}{\frac{1}{275.2} - \frac{1}{301.2}} = 12 \text{ kkal/mol}$$

ΔS° qiymatini topish uchun $\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta F^\circ}{T}$ dan foydalanib, ΔS° ni topish mumkin.

Lekin buning uchun ning qiymatini bilish kerak.

ΔF^* ni topish uchun esa (3.46) tenglamadan foydalanamiz:

$$k = l \frac{kT}{n} e^{-\Delta F^* / RT}$$

Logarifmlab ΔF^* ning qiymatini topamiz:

$$\Delta F^* = RT \ln HT/kh$$

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta F^*}{T} = \frac{\Delta H^* - 2.3RT \lg k}{T}$$

Agar bu tenglamani 301,2°C uchun yechsak, quyidagini hosil qilamiz:

$$\Delta S^* = -3,63e \cdot \text{grad} = -36,3 \cdot 10^{-7} \text{ J/grad}.$$

25. Gidrazinning (N_2H_4) malaxit yashili bilan gidrolizini o'rganib, quyidagi natijalar olingan:

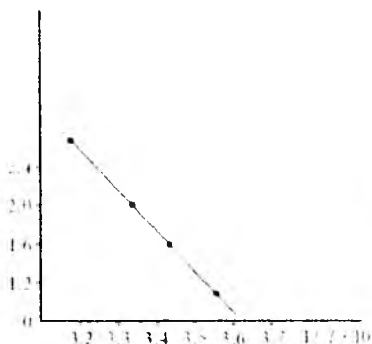
$t^0 \text{ C}$	7	14,8	23,8	30,0	38,4
$k, \text{mm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	1060	1580	2480	3750	46,80

Aktivlanish entropiyasi (ΔS^*) va standart aktivlanish entalpiyasi (ΔH^*) qiymatini toping: $l = 1$ ga teng deb qaralsin.

Yechi s h . (3.46) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{k}{T} = l \frac{k}{h} e^{\Delta S^* / R} e^{-\Delta H^* / RT}$$

Yoki $\frac{k}{T} = \text{const} - \frac{\Delta H^*}{2.3RT}$. Demak, koordinatalaridato'g'ri chiziq olinadi (3.4-rasm) va absissa o'qiga og'ish burchagi tangensi $\text{tga} = \frac{\Delta H^*}{2.3RT}$ ga teng bo'ladi:



$$\Delta H^* = 2.3R \text{ tga} = 7.96 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} =$$

$$= 3.333 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta F^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \text{ ea } \Delta S^* =$$

$$= \frac{\Delta H^* - \Delta F^*}{T}$$

Shunga ko'ra, ΔS^* ni aniqlash uchun ΔF^* ni bilish kerak. Buning uchun

3.4-rasm.

(3.46) tenglamadan foydalanamiz :

$$k = l \frac{RT}{h} e^{-\Delta F^* / RT}$$

Bu tenglamadan ΔF^* ni aniqlaymiz:

$$\Delta F^* = RT \ln \frac{RT}{h k}$$

25°C uchun mazkur tenglama yechilsa,

$$\Delta F^* = 0.593(29.2 - \ln k)$$

topiladi.

Endi yuqoridagi tenglamadan, ya'ni:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta F^*}{T} \text{ dan}$$

ΔS^* aniqlanadi:

$$\Delta S^* = -24.3 \text{ e} \cdot \text{s} = 12.56 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol}$$

26. Quyidagi ma'lumotlardan foydalanib, uroniloksalatning ajralish reaksiyasi unumini har qaysi to'liqin uchun hisoblang.

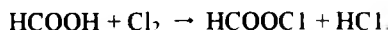
No	To'liqin uzunligi, nm	Oksalatning ajralgan molar qismi	Ajralgan molekular soni, 10^{-18}	Yutilgan fotonlar soni, 10^{-18}
1	365,5...	0,0592...	5,18...	10,58
2	365,5...	0,0498...	4,32...	8,93
3	435,8...	0,0242...	2,10...	3,64
4	435,8...	0,0208...	1,79...	3,10

Yechish. (3.69) tenglamadan foydalanib 365,5 to'liqin uchun.

$$\gamma = \frac{\text{ajralgan molekular soni}}{\text{yutilgan fotonlar soni}} = \frac{5 \cdot 10^{18}}{10.58^{18}} = 0.490.$$

Qolgan to'liqinlar uzunliklari uchun: $\gamma = 0,490; 0,483; 0,576; 0,577$.

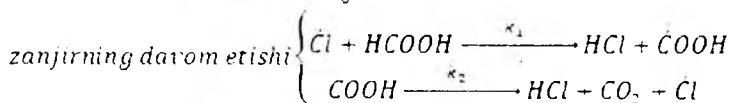
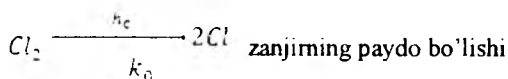
27. Chumoli kislotani xlorlash reaksiyasi gaz fazada nur ta'sirida zanjir mexanizmi bo'yicha boradi:



Bu reaksiyaning tezligi tajribada olingan natijalarga muvofiq quyidagicha tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = k[Cl_2][ClCOOH].$$

Reaksiyaning tezlik konstantasi (k) ifodasini keltiring. Zanjir reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



$Cl + \text{devor} \xrightarrow{k_3} Cl$, bunda Cl idish devoriga adsorбилangan, ya'ni zanjirning uzilishi sodir bo'ladi.

Yechish. Zanjir uzilishi birinchi darajali bo'lganida reaksiya tezligi (3.53) tenglama bilan ifodalanadi:

$$V = k_1 \frac{V_0}{k_3} [At].$$

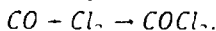
Zanjirning uzilishi Cl atomida sodir bo'lganida $k_2 = k_1$ va bu qiymatlar yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$V = \frac{k_1 k_c}{k_3} [Cl_2][HCOOH].$$

Agar bu tenglama tajribada topilgan tenglama bilan solishtirilsa:

$$k = \frac{k_1 k_c}{k_3}$$

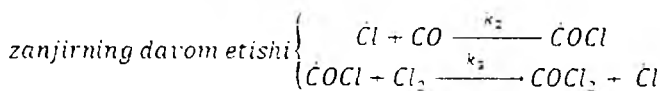
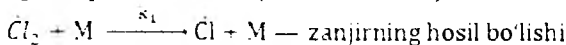
28. Fosgenning hosil bo'lish reaksiyasi:

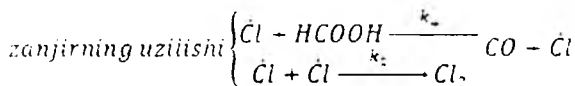


Nur ta'sirida reaksiya zanjir mexanizmi bo'yicha boradi. Tajribada bu reaksiya tezligi quyidagi tenglama bilan borishi aniqlangan:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2].$$

Reaksiya quyidagi bosqichlarda boradi (M – idish devori): -





Reaksiya tezligi ifodasini keltirib chiqaring.

Yechish. Uzilish Cl atomida boradi. Statsionar (o'zgarmas) holatda zanjirning Cl bo'yicha hosil bo'lishi va uzilish tezligi teng bo'ladi:

$$k_2[Cl_2][M] = k_3[Cl_2] + M,$$

bundan:

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_2}{k_3}}[Cl_2]$$

$COCl$ reaksiya uchun ham shunday bo'ladi:

$$k_2[CO][\dot{Cl}] = k_3[COCl][Cl_2] + k_4[COCl]CO$$

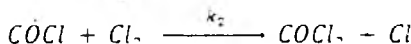
va

$$[COCl] = \frac{k_2}{k_3[Cl_2] + k_4}$$

Agar bu tenglamaga (Cl) qiymati qo'yilsa, tezlikni dastlabki moddalar konsentratsiyasi orqali ifoda qilish mumkin:

$$[COCl] = \frac{k_2[CO] \sqrt{\frac{k_2}{k_3}}[Cl_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3[Cl_2] + k_4}$$

$[COCl]$ ning bu qiymatiga $COCl_2$ ning hosil bo'lish tenglamasi qo'yilsa:



hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[COCl][Cl_2]$$

Bu tenglamaga $[COCl]$ ning yuqoridagi qiymati qo'yilsa:

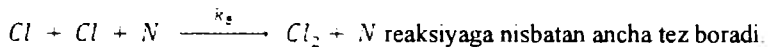
$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [CO] \sqrt{\frac{k_2}{k_3}} [Cl_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3 [Cl_2] + k_4}$$

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_2}{k_3}\right)^{\frac{3}{2}} [CO] [Cl_2]^{\frac{5}{2}}}{k_3 [Cl_2] + k_4}$$

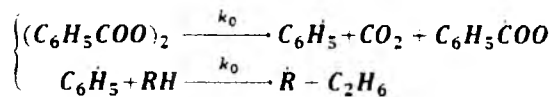
Agar $k_4 \gg k_3 (k_2)$ bo'lsa, tajribada olingan yuqoridagi tenglama chiqadi.

Haqiqatan ham, $COCl \xrightarrow{k_4} CO + Cl$ reaksiyasi juda kichik aktivlanish

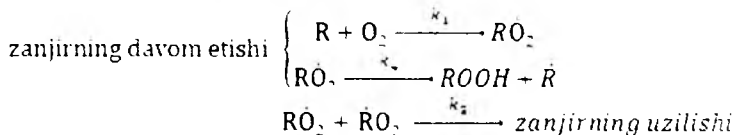
energiyasini talab qiladi va katta aktivlanish energiyasini talab qiladigan



29. Uglevodorod benzoil peroksidi (initsiator) ishtirokida va nur ta'sirida kislorod molekulasini bilan suyuq fazada oksidlangan. Jarayon quyidagi bosqichlarda boradi:



Initsiatorning parchalanishi va demak, zanjirning paydo bo'lishi



Reaksiyaning aktivlanish energiyasi 28,5 kJ, reaksiya tezligi

$v = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$. Zanjirning hosil bo'lish tezligi

$v_0 = 9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$ ga teng. Initsiator ishtirokida reaksiyaning aktivlanish energiyasi 93,6 kJ ga teng. Initsiator benzoil peroksidi ajralish reaksiyasining aktivlanish energiyasi 128,9 J ga teng. Zanjir uzunligi va har qaysi bosqichning aktivlanish energiyasi qanchaga tengligi aniqlansin.

Yechish. (3.57) tenglamaga muvofiq zanjir uzunligi (ν):

$$\nu = \frac{V}{k_{uzilish}} = \frac{V}{V_0} = \frac{9,5 \cdot 10^{-6}}{9 \cdot 10^{-8}} = 105.$$

Reaksiyaning aktivlanish energiyasi zanjirning uzilishi ikkinchi darajada bo'lganida (3.60) tenglamaga muvofiq:

$$E = \frac{1}{2} E_0 + E_1 - E_3,$$

E_0 — zanjirning hosil bo'lish bosqichiga, E_1 — zanjirning davom etish bosqichiga, E_3 — zanjirning uzilish bosqichiga tegishlidir.

Initsiatorning ajralishi zanjir reaksiyasining birinchi bosqichi bo'lib, nol energiyaning aktivlanish bilan bixilligidan

$$E = E_1 + \frac{1}{2} E_3 - 28,5 \text{ kJ} = 28,5 \text{ kJ}$$

va

$$E_2 - 0.5 E_3 = E - 0.5E = 93.6 - 0.5 \cdot 128.9 \text{ kJ} = 28.9 \text{ kJ}$$

Zanjiming uzilishi, ya'ni radikallarning yo'qolishi nolga yaqin aktivlanish energiyasi bilan borganligidan

$$E_2 - 0.5 E_3 \cong E_2 \text{ ga teng.}$$

MUSTAQIL RAVISHDA YECHISH UCHUN MASALALAR

1. $2A + B \rightleftharpoons 2D$ reaksiya berilgan. A moddaning dastlabki konsentratsiyasi 1,5 mol/l, B moddaning 3 mol/l. Reaksiya tezlik konstantasi $0,4 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Reaksiyaning dastlabki vaqtdagi tezligi va A moddaning 75% reaksiyaga kirishgan vaqtdagi tezligini hisoblang.

2. Azot (I)-oksidning oltin sathida yuqori haroratda parchalanishi $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ tenglama bo'yicha kechadi. Reaksiyaning 900°C dagi tezlik konstantasi $5 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Azot (I) oksidning dastlabki konsentratsiyasi 3,2 mol/l. Reaksiyaning dastlabki va 0,8 mol azot (I) – oksid parchalangan vaqtdagi tezliklarini hisoblang.

3. Birinchi tartibli reaksiyada 3 soatda reaksiya uchun olingan moddaning yarmi reaksiyaga kirishdi. Xuddi shu sharoitda 75% modda reaksiyaga kirishishi uchun qancha vaqt kerak?

4. Berilgan haroratda 10 soat ichida 30% modda parchalandi. 99% modda qancha vaqtda parchalanadi?

5. Vodorod peroksidining parchalanishi birinchi tartibli reaksiya qonuniga bo'ysunadi. Reaksiyaning tezlik konstantasi $0,05081 \text{ min}^{-1}$. Reaksiyaning yarim yemirilishi davri va 99,9 % modda parchalanishi uchun ketadigan vaqtni hisoblang.

6. Birinchi tartibli reaksiyada 25% modda 25 minutda reaksiyaga kirishdi. Reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblang.

7. Reaksiya tezligi 90 marta ortishi uchun haroratni necha gradusga ko'tarish kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsenti 2,7.

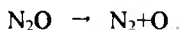
8. Vodorod yodidning parchalanish reaksiyasining 356°C dagi tezlik konstantasi $8,09 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Reaksiyaning 374°C dagi tezlik konstantasini hisoblang.

Harorat koeffitsenti 2.

9. Reaksiyaning tezlik konstantasi 298 va 323 K da mos ravishda $9,3 \cdot 10^{-3}$ va $8,06 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ga teng. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

10. Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini 60 kJ/mol dan 20 kJ/mol ga pasaytiradi. 300 K da katalizator harorat koeffitsentiga qanday ta'sir qiladi?

11. Azot (I) oksidining ajralishi birinchi tartibli reaksiyalardir.

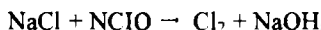


Reaksiya 900°C da borganda quyidagi natijalar olingan :

Vaqt, t (sek)	900	1800	3900	4800	7200
N_2O ning reaksiyaga kirishgan qismi, %	16,5	32	57	65	76

O'rtacha tezlik konstantasi va yarim ajralish vaqtini aniqlang.

12. Cl^- ion (NaCl) vagipoxlorid (HClO) suvli muhitda reaksiyaga kiritilgan:

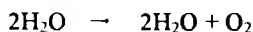


Bu reaksiyalar uchun moddalar bir xil miqdorda (mol), lekin har xil konsentratsiyada olingan. Tajribada yarim ajralish vaqti o'lchangan va quyidagi natijalar olingan:

Moddalarning dastlabki konsentratsiyasi, kmol/m^3	0,1	0,05	0,03	0,02
Yarim ajralish vaqti, sek	1,50	2,96	5,0	7,4

Reaksiyaning tezlik konstantasini va reaksiya tartibini aniqlang.

13. Vodorod peroksid suvda quyidagi reaksiya bo'yicha ajraladi:



Ma'lum miqdorda ushbu eritmadan olib, kaliy permanganat bilan titrlash reaksiya kinetikasi kuzatilgan va quyidagi natijalar olingan:

Vaqt, min	0	5	10	15	20	30	40
2 sm^3 namunani titrlash uchun ketgan 0,0015 M KMnO_4 miqdori, sm^3	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7

Reaksiyaning o'rtacha tezlik konstantasini aniqlang.

14. 30°C da dietil efirning litiy izobutil bilan parchalanish reaksiyasi o'rganilgan, dietil efirning boshlang'ich konsentratsiyasi 4,5 mol/l va izobutillitini esa 0,15 mol/l bo'lganida quyidagi natijalar olingan:

Vaqt, min	0	1	2	3	4	5	6
Izobutillitini, mol /l	0,15	0,132	0,120	0,108	0,097	0,090	0,075

15. 3% li formaldegidning suvli eritmasida va 34,2°C da DNK ning diyenaturatsiya reaksiyasi ning kinetikasi o'rganilgan. DNK boshlang'ich konsentratsiyasi $2 \cdot 10^{-2}$ mg/l (molekula massasi $2,8 \cdot 10^6$ ga teng) bo'lganda quyidagi natijalar olingan:

t, min	0	1	3	5	7	10	12	14	17	20
Reaksiyaga kirishmagan DNK miqdori, %	100	94,4	74,4	61,0	48,1	37,5	23,4	22,5	17,5	12,5

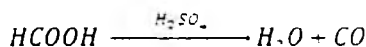
Reaksiyaning tezlik konstantasi va reaksiya tartibini aniqlang.

16. Azot (IV) oksidning yuqori haroratda ajralishi tekshirilib, quyidagi natijalar olingan:

Vaqt, sek	0	20	40	60	80	100
NO ₂ konsentratsiyasi (C), $C \cdot 10^{11}$ mol/l	17,8	10,6	7,1	5,4	4,6	4,0

Reaksiyaning tezlik konstantasini va reaksiya tartibini aniqlang. Javobga asoslanib reaksiya tenglamasini yozing.

17. Chumoli kislotali sulfat kislota mavjudligida quyidagi birinchi tartibli reaksiya bo'yicha ajraladi :

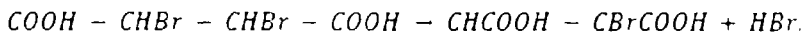


Reaksiya kintikasi ajralayotgan COning miqdori (bosimi)ni o'lchash orqali kuzatilgan. Chumoli kislota boshlang'ich konsentratsiyasi 0,02 kmol/m³

bo'lganida yarim soatdan so'ng 5 m^3 eritmadan $1,7 \text{ m}^3$ gaz ajralib chiqqan (n.sh.).

Reaksiyaning tezlik konstantasini aniqlang.

18. Dibrom qahrabo kislota isitilganda quyidagi reaksiya bo'yicha parchalanadi:



Eritma ishqor bilan titrlanganda uning titri vaqt o'tishi bilan quyidagicha o'zgargan:

1, min	0	214	380
V — ishqor, sm^3	12,11	12,44	12,68

Reaksiyaning tezlik konstantasini va qancha vaqtdan so'ng dibrom qahrabo kislota ning $1/3$ qismi ajralishini hisoblab toping.

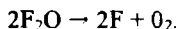
19. *N*-Asetilglitserinning metil efiri gidrolizi 25°C va ishqor ishtirokida o'rganilgan. Tajribada quyidagi natijalar kuzatilgan:

t , min	$C \cdot 10^2$, mol/l	t , min	$C \cdot 10^2$, mol/l
0	8,80	0,9	3,55
0,1	7,96	1,0	3,20
0,2	7,23	1,1	2,85
0,3	6,52	1,2	2,60
0,4	5,87	1,3	2,40
0,5	5,75	1,4	2,20
0,6	4,85	1,5	1,95
0,7	4,30	1,6	1,75
0,8	4,00		

Reaksiyaning tezlik konstantasi va tartibini aniqlang.

20. Reaksiyaga kirishayotgan moddaning konsentratsiyasi reaksiya boshlanganidan so'ng 10 minut o'tgach ikki barobar kamaygan. Konsentratsiya dastlabkisiga qaraganda 5 marta ko'p bo'lganida 24 sekunddan so'ng ikki marta kamaygan. Reaksiya tartibini aniqlang.

21. Ftor oksidining ajralishi:



Reaksiyaning kinetik tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$V = kC_{\text{F}_2\text{O}}$$

Bu reaksiyaning tezlik konstantasi $1,04 \text{ Pa} \cdot \text{sek}^{-1}$ ga teng. Dastlabki sistema faqat F_2O dan iborat, F va O lar yo'q. Reaksiya boshida sistemaning bosimi $0,067 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ga teng bo'lsa, qancha vaqtdan so'ng sistemaning bosimi $0,935 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ga yetadi?

22. $\text{CH}_2(\text{COOH}) = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$ reaksiyasida bosimning o'zgarishidan foydalanib, konstantaning o'rta qiymatini va reaksiya tartibini aniqlang.

t, min	0	6,5	13,0	19,9
$P \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$	41,6	54,5	63,7	74,2

23. Bimolekular reaksiyada dastlabki moddalarning konsentratsiyasi teng holda ($C_A = C_B$) olingan. 10 minut davomida dastlabki moddalarning 25% i reaksiyaga kirishgan. Moddalarning 50% i reaksiyaga kirishishi uchun qancha vaqt kerak bo'ladi?

24. Katalizator ishtirokida 1373 K da ammiakning azot va vodorodga ajralish kinetikasi tekshirilgan. Reaksiya boshida faqat ammiak bo'lib, vodorod va azot bo'lmagan. Ammiakning yarim ajralish vaqti ammiakning boshlang'ich bosimiga quyidagicha bog'liq bodgan:

$P, \text{mm sim. ust.}$	265	130	58
$t_{1/2}, \text{min}$	7,6	3,7	1,7

25. Chumoli kislotasining vodorod peroksid va formaldegiddan hosil bo'lish reaksiyasi quyidagicha:



Reaksiya ikkinchi tartibli. Agar ularning molar eritmasidan barobar hajmda olib aralashtirilsa, $332,2 \text{ K}$ da 2 soatdan so'ng chumoli kislotasining konsentratsiyasi $0,215 \text{ mol/l}$ ga teng bo'ladi.

Tezlik konstantasini va dastlabki moddalarning 90% i reaksiyaga kirishishi

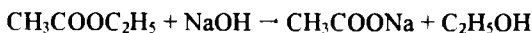
uchun qancha vaqt kerak bo'lishini aniqlang. Agar dastlabki aralashma 10 marta suyultirilsa, dastlabki moddalarning 90% i reaksiyaga kirishishi uchun qancha vaqt kerak bo'ladi?

26. Formaldegidning gaz fazadagi ajralish reaksiyasi



ikkinchi tartibli reaksiya bodib, 783 K da tezlik konstantasi $2,7 \cdot 10^8 \text{ Pa}^{-1} \text{ sek}^{-1}$ ga teng. Reaksiya davomida bosim $0,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ dan (sof formaldegidning bosimi) $0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ gacha o'zgargan. Agar bosim $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ gacha O'zgarsa, birinchi tajribadagidek miqdorda HCHO parchalanishi uchun qancha vaqt kerak bodadi?

27. Sirka kislota etil efirining sovunlashish reaksiyasi

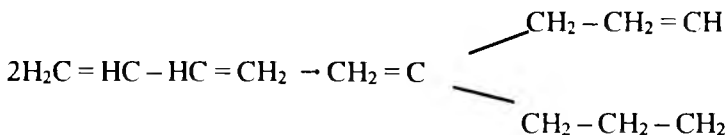


tezlik konstantasi $5,4 \text{ min}^{-1} \text{ mol//}$ ga teng.

1) Agar efir va ishqorning konsentratsiyasi $0,02 \text{ mol//}$ va 2) ishqorning konsentratsiyasi $0,02 \text{ mol//}$, efirning konsentratsiyasi $0,01 \text{ mol//}$ bo'lsa, 10 minutda efirning necha foizi(%) reaksiyaga kirishadi?

28. Reaksiya bo'yicha 23°C da murakkab efir olish reaksiyasida tezlik konstantasi $2,7 \cdot 10^2 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{sek}$ ga teng. Reaksiya uchun olingan moddalarning konsentratsiyasi bir xil bodganda yarim ajralish vaqti 400 sek bodsa, dastlabki moddalarning konsentratsiyasi qanchaga teng bo'ladi?

29. Butadienning gaz fazada dimerlanish reaksiyasi:



Bu ikkinchi tartibli reaksiya bo'lib, 599 K da o'tkazilgan tajribada quyidagi natijalar olingan:

$t, \text{ min}$	$P \cdot 10^{-3}$ N/m^2	$t, \text{ min}$	$P \cdot 10^{-3}$ N/m^2	$t, \text{ min}$	$P \cdot 10^{-3}, \text{ N/m}^2$
0	84,2	20,78	74,2	68,05	69,9
3,25	82,4	29,18	71,4	77,57	62,0
6,12	80,9	36,38	69,5	99,05	60,4
10,08	78,9	49,30	66,4	103,58	59,0
14,30	76,8	60,87	64,4	119,00	57,7
				135,72	56,4

Grafik va analitik usul bilan tezlik konstantasining qiymatini aniqlang.

30. 0,01 n sirka kislotaning etil efiri 0,002 n NaOH bilan 23 sek da 10% ga efir sovunlangan. Shu konsentratsiyadagi efir 0,005 n NaOH bilan sovunlanganda qancha vaqtdan so'ng uning 10%i sovunlanadi? Sovunlash reaksiyasi ikkinchi tartibli reaksiya deb qaralsin.

31. FeCl_2 ning KClO_2 bilan oksidlanish reaksiyasi uchinchi tartibli reaksiyadir. Reaksiyaga olingan moddalarning dastlabki konsentratsiyalari o'zaro teng: $C_A = C_B = 0,2 \text{ mol/l}$. Agar vaqt minut va konsentratsiya mol/l bilan ifodalansa, tezlik konstantasi taxminan 1 ga teng bo'ladi. Reaksiya boshlangach necha soatdan keyin FeCl_2 ning konsentratsiyasi ikki baravar kamayadi?

32. Fenildiazoxlorid quyidagi reaksiya bo'yicha ajraladi:



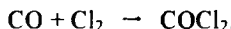
325 K va dastlabki konsentratsiyasi 10 g/l bo'lgan $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ reaksiyaga kiritilganda quyidagi natija olingan:

$t, \text{ min}$	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
Ajralgan $\text{N}_2, \text{ sm}^3$	19,3	26,0	32,0	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

Har xil usullar bilan reaksiya tartibini va tezlik konstantasini aniqlang. Dastlabki modda 75% ajralishi uchun qancha vaqt kerak bo'ladi?

33. 583,2 K da $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ reaksiyasida 30 minutdan so'ng bosim $1,049 \cdot 10^5$ Pa dan $0,924 \cdot 10^5$ Pa gacha pasaygan. Xuddi shu vaqtda $0,714 \cdot 10^5$ Pa dan $0,624 \cdot 10^5$ Pa gacha kamaygan ($V = \text{const}$). Reaksiya tartibini toping.

34. CO va Cl_2 bir xil konsentratsiyada olinib, 300 K da ($F = \text{const}$) o'zaro reaksiyaga kiritilgan :

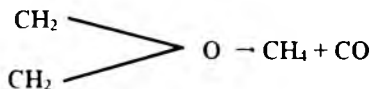


Vaqt o'tishi bilan sistemaning bosimi quyidagicha kamaygan:

t, min	0	5	10	15	21
$P \cdot 10^5, \text{Pa}$	0,963	0,900	0,829	0,779	0,735

Reaksiya tartibi nechaga teng bo'ladi?

35. Etilen oksidning parchalanish reaksiyasi 687,7 K da turg'un hajmda ($V = \text{const}$) da olib borilganda sistemaning bosimi vaqt bilan quyidagicha o'zgargan :



t, min	0	4	7	9	12	18
$P \cdot 10^5, \text{Pa}$	0,153	0,163	0,168	0,172	0,178	0,188

Tezlik konstantasini va reaksiya tartibini toping.

36. C_2H_4 va Br bir xil konsentratsiyada, lekin har xil boshlang'ich konsentratsiyada olinib, 25°C da reaksiyaga kiritilgan :



Reaksiya kinetikasi brom konsentratsiyasining kamayishini o'lchash orqali kuzatilgan. Br konsentratsiyasining ma'lum vaqtdan so'ng 2 marta kamayishi aniqlangan.

Dastlabki konsentratsiya, kmol/m ³	0,063	0,03	0,02	0,01	0,0075
Dastlabki konsentratsiya 2 marta kamaygan vaqt, sek	117000	196000	295000	500000	785000

Reaksiyaning tezlik konstantasini va tartibini aniqlang

37.20,5°C da 0,02 mol/l etilasetat 0,02 mol/l NaOH bilan sovunlangan.

Reaksiyaga kirmagan ishqorning miqdori titrlash bilan aniqlangan.

Olingan natija quyida keltirilgan:

t, min	0	5	15	23	35	55	120	
Ishqor konsentratsiyasi, kmol/m ³	0,02	0,0128	0,00766	0,0054	0,00426	0,00289	0,00158	0

Reaksiyaning o'rtacha tezlik konstantasi aniqlansin.

38. Dioksan C₄H₈O₂ qizdirilganda ajralish reaksiyasining kinetikasi tekshirilgan.

Ikki xil boshlang'ich konsentratsiyada $1,075 \cdot 10^6$ va $5,45 \cdot 10^5$ Pa/800 va 400 mm sim. ust. Yarim ajralish vaqti mos ravishda 13,9 va 19 min bo'lgan. Reaksiya tartibini toping.

39.25°C da benzil eritmasida karbaron alifatik spin, bilan quyidagi stexiometrik tenglama bo'yicha reaksiyaga kirishadi;



Quyidagi ma'lumotlardan foydalanib, har qaysi modda bo'yicha reaksiya tartibini toping:

$V_0 \cdot 10^3$, mol/l * sek	(B ₁₀ H ₁₄) mol/l	(R—OH), mol/l	V ₀ mol/l * sek	(B ₁₀ H ₁₄) mol/l	(ROH), mol/l
2,00	0,01	3,0	67	1,00	1,0
4,02	0,02	3,0	53	1,00	0,8
8,05	0,04	3,0	40	1,0	0,806

12,02	0,06	3,0	26	1,00	0,4
16,10	0,08	3,0	13	1,00	0,2
20,10	0,10	3,0	6,7	1,00	0,1

40.195°C da 0,200 M lauril kislotaning 0,002 M lauril spirti $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ bilan efirlash reaksiyasi tekshirilib, quyidagi natijalar olingan:

t, min	Reaksiyaga kirishgan, %	t, min	Reaksiyaga kirishgan, %
0	0	420	57,0
15	0,20	480	59,7
30	8,50	555	61,6
60	18,5	600	62,9
120	33,1	660	64,6
180	40,7	780	66,9
240	44,7	900	69,2
300	49,7	1080	71,6
360	53,6	1320	74,1

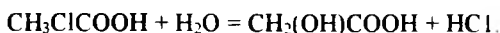
Reaksiyaning umumiy tartibini aniqlang.

41.583,2 K da mishyak gidridi AsH_3 vodorodga va qattiq holdagi mishyakka ajraladi. Reaksiya davomida bosim quyidagicha o'zgargan (qattiq mishyak bug' bosimi hisobga olinmagan), ($V = \text{const}$).

t, soat	0	5,5	6,5	8,0
$P \cdot 10^5, \text{Pa}$	0,798	1,074	1,091	1,114

Tezlik konstantasi va reaksiya tartibini aniqlang.

42. 298 K da monoxlorsirka kislotasi suv (mol miqdorda olingan) bilan reaksiyaga kirishgan:

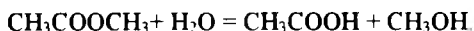


Reaksiyaning borishi eritmadan namuna olinib, uni ishqor bilan titrlash orqali kuzatilgan va quyidagi natijalar olingan:

t, min	0	600	780	2070
Ishqor miqdori, sm^3	12,9	15,8	16,4	20,5

Tezlik konstantasi va reaksiya tartibini aniqlang. Qancha vaqtdan so'ng uchala kislotaning miqdori tenglashadi?

43. Metilsirka efiri suvda quyidagi reaksiya bo'yicha gidrolizlanadi:

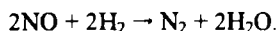


Reaksiyaning borishi eritmadan ma'lum miqdorda namuna olib, ishqor bilan titrlash orqali kuzatilgan va quyidagi natija olingan:

<i>t</i> , min	0	30	60	90	120	150
2 sm ³ namunaga ketgan 0,05n ishqoming miqdori, sm ³	12,70	13,81	16,73	15,52	16,80	20,22

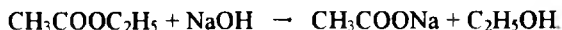
Hamma usullar bilan reaksiyaning o'rtacha tezlik konstantasini toping.

44. 298,2°C da azot (II) oksidning vodorod bilan qaytarilishi quyidagi stexiometrik reaksiya bo'yicha boradi:



Moddalar dastlab ekvivalent miqdorda (*bosim* $9,454 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) olinganda bosim 10^2 sek da ikki marta kamaygan. Agar bosim $0,384 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ olinsa, 140 sek dan so'ng bosim ikki marta kamaygan. Reaksiya tartibini ($V = \text{const}$ uchun) aniqlang.

45. 298,2 K da etilsirka efiri ishqor bilan quyidagi reaksiya bo'yicha sovunlanadi:



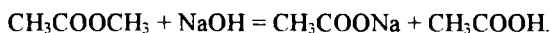
Reaksiya uchun olingan moddalarning konsentratsiyasi bir xil: $C = 0,01 \text{ g-ekv/l}$.

Reaksiyaning borishi aralashmadan ma'lum miqdordagi namunani HCl bilan titrlash orqali kuzatilgan.

<i>t</i> , min	0	4,0	10,4	28,2	∞
0,1 sm ³ aralashmani titrlash uchun ketgan 0,001 M HCl miqdori	61,95	50,59	42,40	29,31	14,9

O'rtacha tezlik konstantasini va reaksiya tartibini toping.

46.298,2 K da metilsirka efiri teng miqdordagi ishqor ($C = 0,01$ g-ekv/l) bilan sovunlangan.



Quyidagi natijalar olingan.

$t, \text{ min}$	3	5	7	10	15	25
$C \cdot 10^3 \text{ NaOH, g-ekv/l}$	7,40	6,34	5,5	4,64	3,63	2,54

O'rtacha tezlik konstantasining qiymatini va reaksiya tartibini aniqlang.

47. Azot (V) – oksidi quyidagi reaksiya bo'yicha ajraladi:

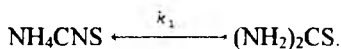


Reaksiyaning borishi turg'un hajm ($V = \text{const}$) da aralashma bosimini o'lchash orqali kuzatilgan va 328,2 K da quyidagi natijalar olingan:

$t, \text{ min}$	3	4	5	6	7	8	9	10
Bosimning ortishi, 10^{-3} Pa	8,7	12,7	15,3	18,1	20,1	22,4	24,4	26,3
$t, \text{ min}$	12	14	16	18	22	26	30	38
Bosim, 10^{-3} Pa	29,1	31,4	33,6	35,5	38,5	39,9	41,2	42,6

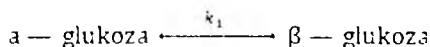
Tezlik konstantasi qiymatini, reaksiya tartibini va yarim ajralish vaqtini toping.

48. Ammoniy rodanid NH_4CNS va tiomochevinaning $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ bir-biriga aylanishi mono-monomolekular qaytar reaksiyadir:



Ammoniy rodanidning boshlang'ich konsentratsiyasi $0,05 \text{ kmol/m}^3$ ga teng bo'lganida tiomochevina bo'lmagan. Muvozanat qaror topganda ammoniy rodanidning konsentratsiyasi $0,01 \text{ kmol/l}$ bo'lgan. Tezlik konstantalarining nisbati k_1/k_2 ni toping.

49. Glukozaning mutarotatsiya reaksiyasi



kinetikasini tekshirish qutblanish yuzasining aylanish burchagi o'zgarishini kuzatish orqali olib borilgan. Quyida t vaqtda $\alpha_t - \alpha_\infty$ — burchak aylanishining farqi keltirilgan. Bunda α_∞ aralashmaning t vaqtdagi aylanish burchagi, muvozanat qaror topgandagi aylanish burchagi, $k_1/k_2 = 0,575$.

$t, \text{ min}$	0	30	60	90	125	180	220	260	300	360	450
$\alpha_t - \alpha_\infty$	13,01	11,86	10,84	9,88	8,87	7,49	6,61	5,83	5,16	4,28	3,23

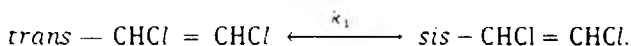
k_1 va k_2 laming qiymatini toping.

50. Ammoniy rodanid NH_4CNS ning tiomochevinaga $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ aylanishi monomonomolekular qaytar reaksiyadir. Quyida keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib, to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstanta (k_1 va k_2) lari qiymatini hisoblab toping.

$t, \text{ min}$	0	19	38	48	60
NH_4CNS ning reaksiyaga kirishgan miqdori, %	2,0	6,9	10,4	12,3	13,6

Muvozanat qaror topganda ammoniy rodanidning konsentratsiyasi 23,2% bo'lgan.

51. Etilen dixloridning izomerizatsiyasi qaytar reaksiyadir:



Reaksiya 572 K da olib borilganda vaqt bilan $\text{trans} - \text{CHCl} = \text{CHCl}$ konsentratsiyasi quyidagicha o'zgargan:

$t, \text{ sek}$	6	600	1080	∞
C, %	95	82,88	75,24	41,89

To'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalarini aniqlang.

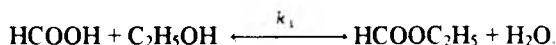
52.273 K da 73,2% etil spirti 0,677 mol HCOOH va 0,026% HCl (suv

hisobga olinmaganda) aralashtirib, formiat hosil bo'lish reaksiyasi kuzatilgan va ma'lum vaqt oralig'ida aralashmadan 5 ml dan namuna olib turib Ba(OH)₂ bilan titrlanganda quyidagi natijalar olingan:

$t, \text{ min}$	0	50	100	160	220	∞
$V, \text{ ml}$	43,52	40,40	37,75	35,10	31,00	24,28

Etil formiatining hosil bo'lish tezlik konstantasi k_1 , ajralish tezlik konstantasi k_2 va muvozanat konstantasi qiymatlarini aniqlang (suv va etil spirti konsentratsiyasi turg'un deb qaralsin).

53. Chumoli kislotasi etil efirining hosil bo'lishi va ajralishi monomolekular reaksiyadir:



Reaksiya 303 K da olib borilganda quyidagi natijalar olingan (kislotasi miqdori titrlash orqali aniqlangan). Reaksiyada dastlab efir bo'lmagan.

$t, \text{ min}$	0	1700	1000	14000	200000	40000
Kislotasi miqdori, sm^3	29,44	28,59	24,77	23,03	21,28	16,80

Teskari reaksiyaning (efir ajralishi reaksiyasining) tezlik konstantasi

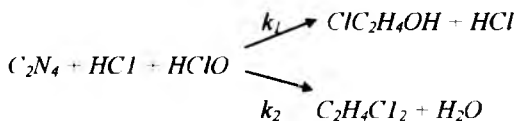
$k_2 = 0,175 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. To'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi k_1 ni aniqlang.

54. $A \xrightarrow{k_1} B$ reaksiyasida to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantasi $k_1 = 1$ va $k_2 = 15 \text{ sek}^{-1}$ ga teng. Reaksiyaga va moddalar bir xil olingan: $C_A = C_B = 0,02 \text{ kmol/m}^3$.

0,08 sekunddan so'ng A va B moddalarning konsentratsiyasi qanchaga teng bo'ladi?

55. $A \xrightleftharpoons{k_1} B$ Reaksiyaning muvozanat konstantasi $k = 10$. To'g'ri reaksiyaning tezligi $k_2 = 0,2 \text{ sek}^{-1}$. Qancha vaqtdan so'ng moddalarning konsentratsiyasi tenglashadi? Reaksiya boshlanishida B modda bo'lmagan.

56. Quyidagi reaksiya parallel ravishda boradi :



Etilen ortiqcha miqdorda olingan, $k_1 / k_2 = 0,314$. Konsentratsiya mol/l da olingan. 240 minutdan so'ng konsentratsiyalar o'lchanganda quyidagi natijalar olingan :

Modda	Reaksiya boshlanishida	Tajriba oxirida
$[NClO] \cdot 10^3, \text{ mol/l}$	8,675	3,695
$[HCl] \cdot 10^3, \text{ mol/l}$	0,612	0,532

Har qaysi reaksiyaning tezlik konstantasi k_1 va k_2 ni aniqlang.

57. $A \xrightarrow{k_1} B$ va $2A \xrightarrow{k_2} B$ parallel reaksiyada A konsentratsiyasi $0,2 \text{ kmol/m}^3$ bo'lganda ikkala reaksiyaning tezligi o'zaro teng bo'ladi. A konsentratsiya $0,4 \text{ kmol/m}^3$ bo'lganda, A ning reaksiyaga kirishish tezligi $0,24 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{sek}$ ga teng. k_1 va k_2 qiymatlarini toping.

58. ABC k_1 k_2 parallel reaksiyada B moddaning chiqishi 63%, A moddaning yarim ajralish vaqti 19 sek. k_1 va k_2 topilsin.

59. Neftni termik krekinglash reaksiyasida benzin oraliq moddadir.

$Neft \xrightarrow{k_1} benzin \xrightarrow{k_2} \text{gazsimon moddalar}$ 673 K da benzin hosil bo'lish reaksiyasi ning tezlik konstantasi $k_1 = 0,283 \text{ soat}^{-1}$, benzinning parchalanish reaksiyasi tezlik konstantasi $k_2 = 0,102 \text{ soat}^{-1}$ ga teng. 1 tonna neft kreking qilinganda benzinning maksimum miqdori va qancha vaqtdan so'ng bunga erishilishi mumkinligi aniqlansin.

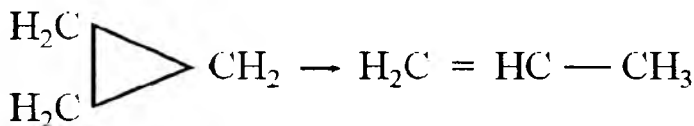
60. $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ reaksiyasida B ning qiymati maksimumga yetganda $C_A / C_B = 4 : 5$ bo'ladi. A ning 25% miqdori reaksiyaga kirishishi uchun 85 sek vaqt kerak bo'ladi. k_1 va k_2 ning qiymatini toping.

61. Vismut²¹⁹ Bi izotopining radioaktiv parchalanishi quyidagicha boradi :



Qancha vaqtdan so'ng ^{216}Po ning miqdori maksimumga yetadi?

62. Siklopropaning desikllanishi (halqaning ochilishi):



Reaksiya harorati 750 K dan 800 K ga oshirilganda reaksiya tezligi, 14,5 marta ortadi. Harorat koeffitsiyentini aniqlang.

63. α glukozaning β glukozaga o'tish reaksiyasining harorat koeffitsiyenti 273 — 328 K chegarasida 3,6 ga teng. Reaksiya tezligi 25 marta ortishi uchun haroratni qanchaga ko'tarish kerak?

64. Asetondikarbon kislotaning ajralish reaksiyasi:



Bu reaksiya birinchi tartibli bo'lib, $T_1 = 273,2 \text{ K}$ da $2,46 \cdot 10^{-5} \text{ min}$ $T_2 = 313,2 \text{ K}$ da $k_2 = 5,76 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ga teng, $T_1 = 323,3 \text{ K}$ da kislotaning 70%i qancha vaqtda reaksiyaga kirishadi?

65. $A \rightarrow B$ birinchi tartibli reaksiya bo'lib, $T_1 = 323,2 \text{ K}$ da yarim ajralish vaqti 100 min, $T_2 = 353,2 \text{ K}$ da esa 15 min. Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti va tezlik konstantasini aniqlang.

66. Sirka kislota etil efiri $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ning NaOH bilan sovunlash reaksiyasining tezlik konstantasi $T_1 = 282,2 \text{ K}$ da $k = 2,37$, $287,3 \text{ K}$ da $k_2 = 3,204$ ga teng. Qaysi haroratda bo'ladi?

67. Eritmada 0,1 mol etilasetat va 0,1 mol NaOH bo'lganida $283,2 \text{ K}$ da 15 minutda 10% efir sovunlangan. $298,2 \text{ K}$ da esa shu vaqtda 20% efir sovunlangan. $313,2 \text{ K}$ da 5 min davomida necha foiz efir sovunlanadi? Shu haroratda tezlik konstantasi qanchaga teng?

68. $T = 300 \text{ K}$ da harorat koeffitsiyenti 3,5 ga teng. Aktivlanish energiyasini aniqlang.

69. Uchxlorsirka kislota CCl_3COOH karbonsizlanish reaksiyasining aktivlanish energiyasi 180 kJ/mol ga teng, 300 K da harorat koeffitsiyenti qanchaga

teng bo'ladi?

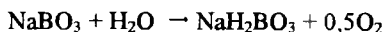
70. Quyida keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib, A moddaniy ishqor ta'sirida gidrolizlanish reaksiyasining aktivlanish energiyasini toping. Grafik usuldan foydalaning.

T, K	298	303	307,5	312	321	330
$k \cdot 10^4, \text{sek}^{-1}$	0,40	0,75	0,93	1,48	3,03	7,72

71. 25°C va 35°C da olib borilganda reaksiyaning tezlik konstantalari:

a) 2 marta, b) 3 marta, d) 5 marta, e) 10 marta oshgan. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini toping.

72. Natriy perboratning ajralish reaksiyasi



birinchi tartibli reaksiya. Reaksiyaning tezlik konstantasi $T_1 = 303,2 K$ da

$k_1 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ga, $T_2 = 308,2 K$ da $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ga teng.

Reaksiyaning aktivlanish energiyasini aniqlang. $T_3 = 313,2 K$ da qancha vaqtdan so'ng perborat 99,99% gacha parchalanadi?

73. Izopropil efiming gaz holatda allilasetonga o'tish - izomerlanish reaksiyasi birinchi tartibli reaksiyadir. Tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishi $k = 5,4 \cdot 10^{11} e^{-29300/RT}$ tenglamasi bilan ifodalanadi. Reaksiyada dastlab izopropil efiming bosimi $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}/760 \text{ mm}$ simob ustuniga teng bo'lgan. $T = 423,2 K$ da izopropil efiming parsial bosimi qancha vaqtdan so'ng $4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ (300 mm simob ustuni) ga teng bo'ladi?

74. Ikkinchi tartibli reaksiyada $T_1 = 328,2$ va $T = 298,2 K$ haroratda tezlik konstantalari mos ravishda $k_1 = 10^{-2}$ va 10^{-3} min^{-1} ga teng. Reaksiya uchun moddalar bir xil konsentratsiyada $C_A = C_B = 0,01 \text{ mol/l}$ olingan. $343,2 K$ da tezlik qanchaga teng bo'ladi?

75. Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini 40 kJ/mol ga kamaytirgan. Reaksiya $300 K$ da olib borilgan. Katalizator reaksiya tezligini necha marta tezlatadi?

76. Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini 60 kJ/mol dan 20 kJ/mol gacha kamaytirgan. $300 K$ da katalizator qo'llash harorat koeffitsiyentini qanchaga

kamaytiradi?

77. Katalizator mavjudligida aktivlanish energiyasi 8 kJ/mol ga kamaygan. 400 K da mahsulotning unumi (chiqishi) 25% bo'lgan. 500 K da unum qancha (%) bo'ladi?

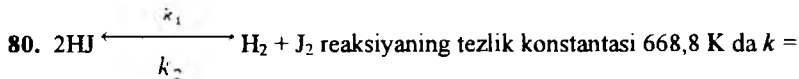
78. A moddaning reaksiya tezligi $I' = k(A)^3$ tenglamasi bilan ifodalanadi.

$T_1 = 333,2$ K da $k_1 = 420 \cdot 10^{-6}$ ga, $T_2 = 473,2$ K da $k_2 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ga teng. Konsentrasiya simob ustunida ifodalanadi. Aktivlanish energiyasi, eksponensial oldidagi ko'paytuvchi (k) ni anidang.

79. Etilbromidning n propilbromidga pirolizi birinchi tartibli reaksiya. Turli haroratlarda pirolizning tezlik konstantalari quyidagi qiymatlarda teng bo'lgan:

T, K	800	833	877	900
k_1, sek^{-1}	0,0361	0,141	0,162	1,410
T, K	794	806	855	881
k_2, sek^{-1}	0,110	0,192	2,126	3,708

k_1 — etilbromidning pirolizlanish tezlik konstantasi; k_2 — ajralish reaksiyasi-ning konstantasi. Grafik usulidan foydalanib, ikkala reaksiyaning aktivlanish energiyasi, eksponensial oldidagi kattalik (k_0) ni aniqlang. Analitik ko'rinishda tezlik konstantasining harorat bilan o'zgarishini ifodalang.



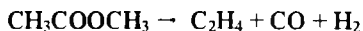
0,259, $k_2 = 15,59$ ga, 698,6 K da $k = 1,242$ va $k_2 = 67,0 \text{ sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$ ga teng:

- a) to'g'ri va qaytar reaksiya tezlik konstantasining harorat bilan o'zgarishini;
b) dissotsilanish muvozanat konstantasining harorat bilan o'zgarishini; d) 553 K va 703 K da muvozanat konstantasi qiymatlarini aniqlang.

81. Azot oksidning ajralish reaksiyasi $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ gaz fazada boradigan bimolekular reaksiya. 627 K da tezlik konstantasi $k = 1,81 \cdot 10^3 \text{ sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$. Sterik faktor $P = 0,019$.

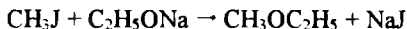
NO_2 molekulasining diametri $= 3,55 \cdot 10^{-8}$ sm. Aktivlanish energiyasi (E)ni aniqlang.

82. Asetonning ajralish reaksiyasi



aktivlanish energiyasi $E = 286,6 \text{ kJ/mol}$. Aseton molekulasining diametri $d = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$. 835 K va 760 mm simob ustuni bosimida reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblab toping.

83. 291 K da metil yodid bilan natriy etilat o'rtasidagi reaksiyaning



tezlik konstantasi $k = 4,96 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$ ga teng. Sterik faktor $P = 0,8$ molekulalar radiusi $Z_A = 2,64 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$, $Z_B = 2,74 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi (E) ni aniqlang.

84. Trietilamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ etilenbromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ bilan boruvchi reaksiya ikkinchi tartibli reaksiya bo'lib, bir tomonga boruvchi reaksiyada tezlik konstantasi harorat bilan quyidagicha o'zgaradi :

$T \text{ K}$	273,12	283,2	293,2	303,2
$k \cdot 10^3, \text{ sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$	0,28	0,558	1,17	2,22

Ularning zichligi mos ravishda $d_A = 0,723$ va $d_B = 1,456 \text{ g/sm}^3$ ga teng. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi (E) va sterik faktor (P) ni aniqlang.

85. Dimetilbenzilaminning metil yodid nitrobenzol muhitda boradigan reaksiyasida tezlik konstantasi turli haroratlarda quyidagi qiymatlarga ega bo'ladi:

$T \text{ K}$	273,2	283,2	293,2	303,2
$k \cdot 10^3, \text{ sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$	0,28	1,64	4,615	9,63

Ularning zichligi mos ravishda $d_A = 0,956$, $d_B = 2,28 \text{ g/sm}^3$.

Reaksiya ikkinchi tartibli. Aktivlanish energiyasi (E) ni va sterik faktor (P) ni toping.

86. A efirning ishqordagi gidroliz reaksiyasining tezlik konstantasi harorat bilan quyidagicha o'zgaradi:

$T^\circ \text{ C}$	25	30	34,5	39	48	57
$k \cdot 10^3, \text{ sek}^{-1}$	0,50	0,68	1,03	1,62	3,95	8,95

Standart aktivlanish entalpiyasini (ΔH°) va standart aktivlanish entalpiyasini

(ΔS°) aniqlang.

87. A moddaning kislotali muhitdagi gidroliz reaksiyasining tezlik konstantasi harorat bilan quyidagicha o'zgargan:

$T^\circ C$	15,54	25,00	34,55	44,92
k , min.	0,138	0,302	0,638	1,22

Standart aktivlanish entalpiyasi ΔH° va standart aktivlanish entropiyasi ΔS° qiymatlarini aniqlang.

88. Reaksiyaning tezlik konstantasi 100 min^{-1} . Standart Gelmgols energiyasi ΔF° ni toping.

89. Birinchi tartibli ikkita reaksiyada aktivlanish energiyasi (E) ga teng. Lekin standart aktivlanish entropiya ΔS° si 42 J/mol ga farq qiladi. 300 K da ularning tezlik konstantalari nisbatini toping.

90. 673 K da etilening dimerlanish reaksiyasi $2 \text{ C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$ tezlik konstantasi qiymatlarini aniqlang.

1 - buten uchun $\Delta H^\circ = 147465 \text{ J/mol}$, $\Delta S^\circ = -147 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$.

91. Piridin bilan etil yodid reaksiyasining



303 K da tezlik konstantasi $k = 1,72 \cdot 10^{-6} \text{ l/mol} \cdot \text{sek}$ ga teng.

$\Delta S^\circ = -118,5 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$. ΔH° va E - aktivlanish energiyaning qiymatlarini aniqlang.

92. Oltinugurt (IV) oksidining oksidlanish reaksiyasi tekshirilganda to'g'ri va teskari reaksiyasining tezlik konstantalari harorat o'zgarishi bilan quyidagi qiymatlarda bo'lgan:

$T \text{ K}$	873	879	898	933	938	947
k_1 , min^{-1}	82,5	82,0	132,0	196,0	209,0	279
k_2 , min^{-1}	9,95	11,8	23,8	52,3	58,25	85,60

To'g'ri va teskari reaksiyalar uchun ΔH° va ΔS° ning qiymatini toping.

93. Sulfamid kislota gidrolizlanish reaksiyasining 363 K da tezlik konstantasi

$k = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{sek}$. Aktivlanish energiyasi $E = 127,49 \text{ kJ/mol}$. Reaksiya uchun ΔH° va ΔS° qiymatlarini toping.

94. $A \rightarrow B$ izomerlanish reaksiyasi tezlik konstantasining haroratga bog'liq holda o'zgarishi quyidagicha:

$T^\circ \text{ C}$	64,3	67,2	69,8	72,0	74,6
$k \cdot 10^4, \text{ sek}^{-1}$	0,46	1,11	2,69	7,30	14,59

Reaksiyaning aktivlanish energiyasi (E), ΔH° va ΔS° qiymatlarini aniqlang.

95. Fosfonatning fosfatga aylanish reaksiyasi tezlik konstantasi haroratga bog'liq holda quyidagicha o'zgaradi:

$T^\circ \text{ C}$	32,6	42,3	44,6	54,1	57,1
$k \cdot 10^4, \text{ mol}^{-1} \cdot \text{sek}$	0,40	1,07	1,33	3,15	3,80

ΔH° va ΔS° ni aniqlang

96. Xlarning benzildagi eritmasidan 35 minut davomida $\lambda = 313 \text{ nm}$ to'liqindagi nur yuborilgan. Reaksiya natijasida $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$ moddasi hosil bo'lgan. Toza benzildan o'tgan energiya 46,81 J ga, eritmadan reaksiya vaqtida o'tgan energiya 4,25 J ga teng bo'lgan. Natijada 1,8 g $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$ olingan. Kvant unumini toping.

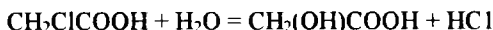
97. $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ reaksiyasi borayotgan muhitga $\lambda = 400 \text{ nm}$ to'liqindagi nur yuborilgan va $3 \cdot 10^3 \text{ J}$ energiya yutilgan. Natijada 100 g fosgen hosil bo'lgan. Kvant unumini toping.

98. $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ reaksiyasida kvant unumi $\lambda = 3$ bodganda 1 mol ozon o'ish uchun to'dqin uzunligi $\lambda = 207 \text{ nm}$ bo'lgan nurdan kislorod qancha energiya yutishi kerak?

99. Aseton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ termik parchalanib, 578 K da uning 25%i 909 sek.da reaksiyaga kirishadi, 601 K da esa 25% miqdori 31 sek.da reaksiyaga kirishadi. Fotokimyoviy ajralish 313 nm uzunligidagi nurda kvant unumi 2 da sodir bo'lgan. Monomolekular reaksiya bo'yicha boradigan termik parchalanishning tezlik

konstantasini, aktivlanish energiyasini hisoblang. Shu natijaga erishish uchun fotokimyoviy jarayonda qancha energiya zarurligi (sarflanishi)ni aniqlang.

100. Monoxlorsirka kislotaning gidrolizi:



reaksiyasining tezlik konstantasi 353 K da $k = 2,22 \cdot 10^{-5}$ va 403 K da

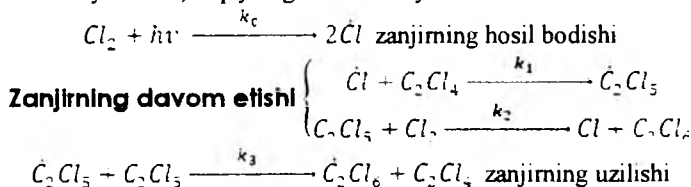
$k_2 = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$ ga teng. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi (E)ni toping.

Fotokimyoviy jarayonda $k_1 = 2$ teng bo'lganda, $\lambda = 253,7$ nur odkazilganda qancha elctromagnit energiya yutiladi?

101. Tetraxlor etilenning fotokimyoviy xlorlanish reaksiyasi kinetikasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{dC_2\text{Cl}_4}{dt} = k[\text{Cl}_2]^3$$

Bu zanjirli reaksiya bodib, u quyidagi sxema bo'yicha boradi:

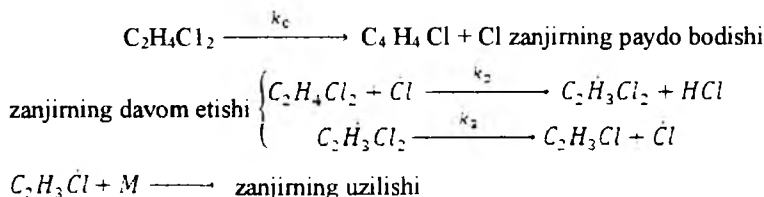


Yuqorida keltirilgan differensial tenglamani keltirib chiqaring.

102. Dixloretanning gaz fazada termik ajralish reaksiyasi birinchi tartibli bo'lib, quyidagi differensial tenglama bilan ifodalanadi :

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$$

Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi :



Yuqorida keltirilgan differensial tenglamani keltirib chiqaring.

103. Butanning oksidlanishi tarmoqlangan zanjir reaksiyadir. Zanjir paydo bodish reaksiyasining aktivlanish energiyasi aivmatini tonina. 100 sek. dan sodig quyidagi natijalar olingan:

$T\text{ K}$	540	543	553
$k, \text{ sek}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$n, \text{ sm}^3 \cdot \text{ sek}^{-1}$	$2,16 \cdot 10^9$	$1,98 \cdot 10^9$	$1,86 \cdot 10^9$

104. $\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br} + \text{HBr}$ reaksiyasiga to'liq uzunligi $\lambda = 400\text{ nm}$ nur berilganda 1 mol Br_2 reaksiyaga kirishgan. Kvant unumi $\gamma = 1$. Aralashmaga qancha nur energiyasi berilgan?

KO'P VARIANTLI MASALALAR

Ikki xil haroratda aniqlangan tezlik konstantalari asosida reaksiyani aktivlanish energiyasini, T_3 haroratda tezlikni harorat koeffitsientini va moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi C_0 bo'lgan sharoitda t vaqtdan keyingi modda konsentratsiyasini aniqlang. *Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi mos keladi.*

N_0	Reaksiya	T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	$t, \text{ min}$	$C_0, \text{ mol/l}$
1	$\text{I}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,09
2	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	456,9	$0,0942 \cdot 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	628,4	0,0000809	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	525,2	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2	65	1,75
9	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	298,2	0,00203	288,2	0,000475	338,2	32	0,93
10	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_{(g)} + 3/2\text{H}_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552,2	0,0000609	593,2	0,00132	688,2	35	2,5
12	$\text{KClO}_2 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67

13	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	655,0	0,0053	745,0	0,676	698,2	104,5	0,8
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} + \text{KCl}$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$\text{CH}_3\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$	353,2	0,0000222	403,2	0,00237	423,2	26	0,50
18	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 +$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} +$ CH_3OH	298,2	0,000653	308,2	0,01663	313,2	25	1,60
20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	298,2	0,01609	308,2	0,3784	323,2	80	2,96
21	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	273,2	0,0002056	313,2	0,01094	298,2	67	3,55
22	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$	323,2	0,0055	358,2	0,2940	338,2	5	0,5
23	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} +$ $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$	273,2	0,029	298,2	1,04	285,8	100	3,89
24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85
26	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$	298,2	0,756	328,2	35,5	318,2	90	1,85

KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASIGA DOIR
FIZIK-KIMYOVIY KATTALIKLAR MA'LUMOTNOMASI

**Gaz fazadagi molekularning 0 K temperaturadagi
dissosiasiyalanish energiyasi**

1-jadval

Molekula	Dissosiasiyalanish mahsulotlari	Dissosiasiyalanish energiyasi	
		kJ/mol	kkal/mol
CH	C, H	334,7	80
CH ₂	CH, H	535,6	128
CH ₃	CH ₂ , H	355,6	85
CH ₄	CH ₃ , H	425,0	101,6
C ₂ H ₂	C ₂ H, H	472,9	113
	CH, CH	962,3	230
C ₂ H ₄	C ₂ H ₃ , H	435,1	104
	CH ₂ , CH ₂	502,1	120
C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ , H	410,1	98
CH ₃ Cl	C ₆ H ₅ , H	426,8	102
CHCl ₃	CH ₂ Cl, H	410,1	98
CHCl ₃	CCl ₃ , H	385,0	92
CH ₃ Br	CH ₂ Br, H	401,7	96
CHBr ₃	CBr ₃ , H	376,6	90
HCHO	CHO, H	313,8	75
CH ₃ OH	CH ₂ OH, H	~385,0	~92
	CH ₃ , OH	~376,5	~90
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CHOH, H	~368,2	~88
CH ₃ CHO	CH ₃ , CHO	284,5	68
CH ₃ Br	CH ₃ , Br	280,3	67
CH ₃ Cl	CH ₃ , Cl	335,0	80,5
CH ₃ F	CH ₃ , F	493,8	118

CH ₃ J	CH ₃ , J	220,1	52,6
C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ , Br	297,1	71
C ₆ H ₅ J	C ₆ H ₅ , J	255,2	61
C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ , OH	~376,5	~90
CH ₃ NH ₂	CH ₃ , NH ₂	334,7	80
CH ₃ NO ₂	CH ₃ , NO ₂	242,7	58
CH ₃ COOH	CH ₃ COO, H	~468,6	~112
H ₂ O	OH, H	493,8	118,0
H ₂ O ₂	OH, OH	207,1	49,56
NH	N, H	347,3	83
NH ₂	NH, H	376,5	90
NH ₃	NH ₂ , H	439,3	105
N ₂ O ₃	NO, NO ₂	41,8	10
N ₂ O ₄	NO ₂ , NO ₂	543,9	13
N ₂ O	N ₂ , O	167,4	40
O ₃	O ₂ , O	100	23,9
SiO ₂	SiO, O	464,4	111

Radikallarning hosil bo'lish issiqligi ($\Delta H^\circ_{f, 298}$)

2-jadval

Radikal	$\Delta H^\circ_{f, 298}$		Radikal	$\Delta H^\circ_{f, 298}$	
	kJ/mol	kkal/mol		kJ/mol	kkal/mol
C	714,8	170,9	CN	372,4	89,0
CH	594,1	142	Br	111,9	26,73
CH ₂	276,2	66	Cl	121,2	28,95
CH ₃	138,0	33	F	79,5	19,00
C ₂ H ₅	104,6	25	J	106,6	25,48
C ₆ H ₅	292,9	70	H	218,0	52,10
CH ₂ OH	-37,6	-9	N	472,6	112,98
CH ₃ CO	-46,0	-11	NH	339,6	81,18
CBr ₃	184,1	44	NH ₂	177,0	42,3
CCl ₃	54,4	13	OH	39,0	9,32
CF ₃	-502,1	-120			

Gomogen reaksiylarning kinetik konstantalari

k – reaksiyalarning tezlik konstantasi, E – aktivlanish energiyasi, $k=Ae^{-E/RT}$
 tenglamadagi A – eksponensial oldidagi ko'paytiruvchi.

Gazlardagi reaksiyalar

Birinchi tartibli reaksiyalar uchun

3-jadval

Reaksiya	A, sek ⁻¹	E	
		kJ/mol	kcal/mol
Molekulararo reaksiya			
A. Parchalanish			
C ₂ H ₅ Br→C ₂ H ₄ +HBr	7,2·10 ¹²	218,0	52,0
C ₂ H ₅ Cl→C ₂ H ₄ +HCl	4·10 ⁴	247,5	59,0
CH ₃ CHCl ₂ →CH ₂ =CHCl+HCl	1,3·10 ¹²	207,8	49,5
CCl ₃ CH ₃ →CCl ₂ =CH ₂ +HCl	3,2·10 ¹²	201,0	47,9
CH ₃ COOC ₂ H ₅ →CH ₃ COOH+C ₂ H ₄	3,2·10 ¹²	200,5	47,8
цикло(CH ₃ CHO) ₃ →3CH ₃ CHO	1,3·10 ¹⁵	185,5	44,2
N ₂ O ₅ →N ₂ O ₄ + ½O ₂	4,6·10 ¹³	103,5	24,7
N ₂ O ₄ →2NO ₂	10 ¹⁶	54,4	13,0
B. Izomerlanish			
trans-Dixloretilen→sis	4,9·10 ¹³	175,8	41,9
Siklopropan→propilen	1,5·10 ¹⁵	272,8	65,0
Vinilallil efir→allilatsetaldegid	5·10 ¹¹	128,3	30,6
Atom va radikal ar ishtirokidagi reaksiyalar			
CCl ₄ →CCl ₃ +Cl	2·10 ¹³	356,2	85,0
CH ₃ Cl→CH ₃ +Cl		356,2	85,0
C ₂ H ₆ →2CH ₃		354,0	84,0
C ₂ H ₅ Br→C ₂ H ₅ +Br		225,2	53,0
C ₂ H ₅ J→C ₂ H ₅ +J		216,0	51,5
C ₆ H ₅ Br→C ₆ H ₅ +Br		297,2	70,9
C ₆ H ₅ CH ₂ Br→C ₆ H ₅ CH ₂ +Br		211,8	50,5
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ →C ₆ H ₅ CH ₂ +CH ₃		264,2	63,0

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun

Reaksiya	A, sm ³ ·mol ⁻¹ ·sek ⁻¹	E	
		kJ/mol	kcal/mol
Molekulararo reaksiya			
CH ₃ CH=CHCH ₃ +HBr→CH ₃ CH ₂ CHBrCH ₃	1,6·10 ¹⁰	94,2	22,5
H ₂ +C ₂ H ₄ →C ₂ H ₆	4·10 ¹³	180,5	43,0
H ₂ +J ₂ →2HJ	1,6·10 ¹⁴	165,5	39,45
HJ+CH ₃ J→CH ₄ +J ₂	2·10 ¹⁴	140,0	33,4
2HJ→H ₂ +J ₂	9,2·10 ¹³	186,4	44,45
2NO ₂ →2NO+O ₂	9,4·10 ¹²	112,6	26,86

Atom va radikallar ishtirokidagi reaksiyalar

$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,03 \cdot 10^4$	0	0
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$	$2,5 \cdot 10^{11}$	29,3	7,0
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	—	43,5	10,4
$\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$	$1,4 \cdot 10^{10}$	38,5	9,2
$\text{CH}_3 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CCl}_3$	—	24,3	5,8
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2\text{BF}_3$	$7,9 \cdot 10^{11}$	0	0,0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$1,12 \cdot 10^4$	8,4	2,0
$\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3$	$5 \cdot 10^{13}$	76,6	18,3
$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_5$	—	58,2	13,9
$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	$6,9 \cdot 10^{13}$	74,2	17,74
$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$2,5 \cdot 10^{13}$	16,3	3,9
$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1,3 \cdot 10^{14}$	4,2	1,0
$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$9,5 \cdot 10^{13}$	23,0	5,5
$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3,2 \cdot 10^{10}$	27,6	6,6
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$	$2 \cdot 10^{11}$	75,4	1,8
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	$3,2 \cdot 10^{13}$	17,2	4,1
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3,2 \cdot 10^{12}$	28,5	6,8
$\text{H} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$	—	14,6	3,5
$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	—	33,5	8,0
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CH}_3$	$1,3 \cdot 10^{13}$	4,6	1,09
$\text{NO} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CH}_3$	—	42,7	10,2
$\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$	$4 \cdot 10^{12}$	85,0	20,3
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	41,8	10,0
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	29,3	7,0
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	—	36,2	8,5
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	—	23,0	5,5

Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun

Reaksiya	A, $\text{sm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1}$	E	
		kJ/mol	kcal/mol
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$	$2,7 \cdot 10^{10}$	5,44	1,3
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	$4,6 \cdot 10^9$	15,5	3,7
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1,0 \cdot 10^9$	-4,7	-1,1

Eitmalardagi reaksiyalar tezlik konstantasini doimiysi (A)
 $k = Ae^{\frac{E}{RT}}$

Ikkinchi tartibli reaksiyalarda

Reaksiyalar	Reaksiya erituvchilari	A, $\text{sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$	4-jadval Aktivlanish energiyasi (E)	
			kJ/mol	kcal/mol
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	$1,4 \cdot 10^{10}$	46,9	11,2
$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	H_2O	$1,9 \cdot 10^{10}$	47,3	11,3
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	H_2O	$2,1 \cdot 10^{10}$	47,7	11,4
$\text{CH}_2\text{JCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{OHC}(\text{OOH}) + \text{J}^-$	H_2O	$6,3 \cdot 10^{14}$	98,0	23,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$4,3 \cdot 10^{14}$	89,6	21,4
$\text{CH}_2\text{JCOOH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{J}^-$	H_2O	$7,9 \cdot 10^{14}$	95,8	22,9
$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{J}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{JCOOH} + \text{Cl}^-$	H_2O	$1,3 \cdot 10^{13}$	82,9	19,8
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{J}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{Br}^-$	H_2O	$1,7 \cdot 10^{13}$	76,6	18,3
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{J}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{Br}^-$	CH_3OH	$2,3 \cdot 10^{13}$	76,2	18,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl} + \text{J}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{J} + \text{Cl}^-$	CH_3COCH_3	$1,0 \cdot 10^{15}$	93,0	22,2
$\text{CH}_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{J}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2,4 \cdot 10^{14}$	81,6	19,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{J}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	86,6	20,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{J}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	83,3	19,9
$t\text{-C}_3\text{H}_7\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{J}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$3,5 \cdot 10^{14}$	94,2	22,5

$C_2H_5ONa + C_2H_5J \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaJ$	C_2H_5OH	$1,5 \cdot 10^{14}$	86,2	20,6
$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3J \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]^+ + J^-$	CH_2Cl_4	$2,2 \cdot 10^7$	49,0	11,7
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow [(C_2H_5)_4N]^+ + Br^-$	C_6H_6	$2,8 \cdot 10^2$	46,9	11,2
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow [(C_2H_5)_4N]^+ + Br^-$	CH_3COCH_3	$8,5 \cdot 10^3$	49,0	11,7
$C_6H_5(CH_3)_2N + C_2H_5J \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_2C_2H_5N]^+ + J^-$	CH_3COCH_3	$2,7 \cdot 10^4$	57,4	13,7
$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3J \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]^+ + J^-$	$C_6H_5NO_2$	$2,6 \cdot 10^4$	54,4	13,0
$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3J \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]^+ + J^-$	$C_2H_5Cl_2$	$2,1 \cdot 10^4$	49,0	11,7
	$C_6H_5CH_2OH$	$7,0 \cdot 10^6$	60,2	14,4
	H_2O	$1,5 \cdot 10^{13}$	38,2	9,1

**Murakkab efirlarning ishqorda sovunlanish reaksiyalarini
tezlik konstantasi (k)**

5-jadval

t, °C	$k \cdot 10^4, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$	$k, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	t, °C	$k \cdot 10^4, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$	$k, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Sirka kislotasini etil efiri $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$			Sirka kislotasini butil efiri $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$		
0	0,195	1,17	10	0,353	1,94
20	0,847	5,08	20	0,655	3,93
25	1,093	6,56			
Propion kislotasini etil efiri $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$			Sirka kislotasini ikkilamchi butil efiri $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$		
0	0,19	1,14	10	0,298	1,76
25	0,957	5,94	20	0,59	3,54
Sirka kislotasini propil efiri $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$			Sirka kislotasini uchlamchi butil efiri $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$		
10	0,358	2,15	10	0,00615	0,0369
20	0,705	4,23	20	0,0135	0,0810

**25°C temperaturada etilasetatning sovunlanish reaksiyasini
tezlik konstantalari**

6-jadval

Sovunlovchi ishqorlar	$k, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$		
	0,0500 mol/l	0,0250 mol/l	0,0125 mol/l
LiOH	6,39	–	–
NaOH	6,36	6,32	6,21
KOH	6,65	6,46	–
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	–	6,06	6,31
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	–	6,08	–
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	6,23	6,29	6,35

Eritmalardagi ba'zi ionli reaksiyalarni tezlik konstantalari

Umumiy holda $HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$; $k_{\text{paraz}} = \frac{k_1}{k_2}$

7-jadval

Kislota	k_1, sek^{-1}	$k_2, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$	$K_{\text{paraz}}, \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Erituvchi va eritma temperaturasi
H ₂ O	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{-16}$	Suv 25°C da
NH ₄ ⁺	—	$3 \cdot 10^{10}$	—	
CH ₃ COOH	$8 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
HSO ₄ ⁻	$1,5 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	
C(CH ₃) ₃ COOH	$1,4 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	
HCOOH	$1,88 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^{10}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$	1 M eritma LiCl 20°C da
CH ₃ COOH	$1,39 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^{10}$	$3,67 \cdot 10^{-5}$	
C ₆ H ₅ COOH	$4,0 \cdot 10^6$	$2,84 \cdot 10^{10}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	
m- C ₆ H ₄ (OH)COOH	$8,1 \cdot 10^6$	$4,44 \cdot 10^{10}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	
p- C ₆ H ₄ (OH)COOH	$1,78 \cdot 10^6$	$3,10 \cdot 10^{10}$	$5,75 \cdot 10^{-6}$	

Polimerlanish reaksiyasidagi zanjirlarni davomi etish va zanjirni uzilishini tezlik konstantalarini doimiysi (A)

(температура 25°C)

$$k = A e^{-E/RT}$$

8-jadval

Monometr	Zanjirlarni davom etishida			Zanjirlarni uzilishida		
	A, l·mol ⁻¹ ·sek ⁻¹	E _{akt}		A, l·mol ⁻¹ ·sek ⁻¹	E _{akt}	
		j/mol	kal/mol		j/mol	kal/mol
Vinilatsetat	$3,98 \cdot 10^7$	26400	6300	$3,98 \cdot 10^9$	1340	3200
Metametilakrilat	10^6	19680	4700	$1,26 \cdot 10^8$	5033	1200
Metiakrilat	$1,26 \cdot 10^8$	29300	7000	10^{10}	20920	5000
Stirol	10^7	30580	7300	$6,31 \cdot 10^7$	7965	1900

IV- BOB. KATALITIK REAKSIYALAR

Kataliz jarayoni sanoat miqyosida muhim o'rin tutuvchi kimyoviy reaksiyalar tezligini oshirish (*ayrim holatlarda pasaytirish*) imkoniyatini yaratadi. Bunda reaksiya mahsulotlarini yuqori unumdorlik bilan olish vaqti qisqaradi, shu bilan birga korroziyalanish jarayonlariga olib keluvchi ayrim reaksiyalar tezligi pasayadi.

Kataliz grekcha so'z bo'lib, uning ma'nosi *parchalanish* – *buzilish* demak-dir. Lekin, katalizator tushunchasi butunlay boshqa ma'noni bildiradi. *Reaksiyani tezlatuvchi moddalar katalizator deb, katalizatorlar ishtirokida boruvchi reaksiyalar esa katalitik reaksiyalar va bunday reaksiyalarning borish hodisasi kataliz deb ataladi.* Katalizator mahsulot tarkibiga kirmaydi va reaksiyadan so'ng qayta to'la holda ajralib chiqadi.

Hozirgi vaqtda katalizdan kimyo sanoatining deyarli hamma sohasida keng foydalaniladi. Katalizatorlar yordamida yangi moddalar hosil qilishga muvaffaq bo'lindi, texnologik jarayonlar soddalashtirildi, sanoat uskunalarining texnik-iqtisodiy ko'rsatkichlari anchagina ko'tarildi. Katalizatorlar kimyoviy reaksiyalar-da ko'p marotaba qatnashishi mumkin va uning ma'lum kichik miqdori katta massaga ega moddani o'zgarishiga, yani undan mahsulot hosil bo'lishiga olib keladi. Kataliz hodisasini tekshirishda olingan natijalar kimyo sanoatining talab-lariga bevosita javob bergani uchun kataliz hodisasiga qiziqish juda kuchaydi va bu sohada anchagina muvaffaqiyatlarga erishildi. Sun'iy *kauchuk* hosil qilish, *vodorod* va *azotdan ammiak* olish, sun'iy usullar bilan *spirt*, polimerlanish jarayonlari yordamida turli *plastmassalar olishda, yoqilg'i* sanoatida va krekning sanoatida, shuningdek, sanoatning boshqa tarmoqlarida keng ravishda katalizator-lardan foydalaniladi.

Demak, katalizatorlarning reaksiyalar tezligini oshirishiga asosiy sabab, **katalizator ishtirokida reaksiya aktivlanish energiyasining kamayishidir** (yoki uning maydalanishidir). **Arrenius** tenglamasida, aktivlanish energiyasi (**E**)

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

darajada, shunga ko'ra uning ozgina kamayishi tezlikning (**K**) juda ko'p marta oshishiga olib keladi.

Aktiv kompleks nazariyasiga muvofiq (3.36)

$$k_0 = l \frac{RT}{\eta} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

va entropiyaning aktiv kompleks hosil bo'lishdagi o'zgarishini oshirishi hisobiga ham reaksiya tezlashadi.

Kataliz ishtirokida boradigan reaksiyalarni, ya'ni katalitik reaksiyalarning sinflanishi (*klassifikatsiyasi*) katalitik reaksiya borgan sohaga va reaksiya mexanizmiga qarab ikki xil bo'ladi.

Kataliz reaksiya borgan sohaga ko'ra *gomogen va geterogen (kontakt)* katalizatorga bo'linadi. Gomogen katalizda reagentlar va katalizator *bir muhitda*, bir xil agregat holatda bo'ladi. *Masalan*, efirlarning ishqorlanish reaksiyasida reagent efir, katalizator kislotasi – suyuqlik, nitroza usuli bilan HNO_3 olishda esa reagent ham, katalizator ham gazdir.

Geterogen katalizda reagentlar va katalizator *turli muhitda*, turli agregat holatda bo'ladi. *Masalan*, ammiakning sintez reaksiyasi ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$)da reagentlar gaz holatda, katalizator (Fe, Pt) esa qattiq holatda bo'ladi. Amalda eng ko'p tarqalgan kataliz geterogen kataliz bo'lib, kimyo sanoatida taxminan 80% mahsulot shu usulda olinadi.

Kataliz reaksiyaning borish mexanizmiga qarab, kislotasi-asos va oksidlanish-qaytarilish kataliziga bo'linadi. Ko'pchilik gomogen katalizlar "*kislotasi – asos kataliz*" *mexanizmi*, ya'ni proton almashinishi bilan, geterogen kataliz esa, asosan oksidlanish-qaytarilish kataliz, ya'ni *elektron almashinish mexanizmi* bilan boradi.

4.1. KATALIZ JARAYONINING UMUMIY PRINSIPLARI

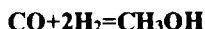
Katalizatorlar tanlash (*selektivlik*) xossasiga ega. Hamma kimyoviy reaksiyalar uchun umumiy katalizator bo'lmaydi. Ma'lum katalizator ma'lum reaksiyani yoki reaksiyalar gruppasini, agar reaksiya bir qancha yo'nalishlar bilan borsa, ma'lum yo'nalishnigina tezlatadi. Katalizatorning bu xossasi kerakli reaksiya yo'nalishini tezlatib qo'shimcha reaksiyalarning borishiga yo'l qo'ymaydi. *Masalan*, suv gazi ($\text{CO} + \text{H}_2$) reaksiya-sida qanday katalizator ishltilishiga qarab quyidagi mahsulotlar hosil bo'ladi: $\text{CO} + \text{H}_2$ va $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Selektivlik katalizatorning tabiatiga

(*tarkibiga*) bog'liq bo'lish bilan birga uning g'ovakligi, zarrachalarining o'lchami va shu kabi boshqa hossalari bog'liqdir. Katalizator selektivligi $A+B \rightarrow D+G$ reaksiyasi uchun (agarda D-asosiy mahsulot deb qabul qilinsa) quyidagiga teng bo'ladi:

$$H_{\text{selek}} = \frac{\vartheta_D}{(\vartheta_A + \vartheta_B)},$$

bunda, $\vartheta_D, \vartheta_A, \vartheta_B$ - lar **D, A, B** – moddalarga nisbatan katalitik reaksiya tezligi.

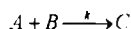
Katalizator ta'sirida qaytar (*to'g'ri va teskari*) reaksiyaning tezlanishi. Bunday katalizatorlar reaksiya muvozanatini siljitmasdan ularning to'g'ri va teskari reaksiyalarining tezligini bir xilda oshiradi. Masalan:



Bu reaksiya bosim ostida turli katalizatorlar (ZnO ; $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{ZnO}$; $8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ va *boshqalar*) ishtirokida olib boriladi. Ular yuqori bosimda reaksiyani chapdan o'ngga, past bosimda esa o'ngdan chapga tomon tezlatadi.

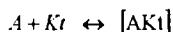
4.2. KATALIZ JARAYONLARINI TURLARI

Gomogen katalizning borish mexanizmi katalizning kimyoviy nazariyasi bilan tushuntiriladi. Bu nazariya ba'zan *oralik birikmalar nazariyasi* deb ham aytiladi. Bu oralik moddalarni hamma vaqt ajratib olib bo'lmasa ham, ularning borligini turli usullar bilan aniqlash mumkin. Faraz qilaylik,

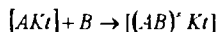


reaksiyasi **Kt** – katalizator ishtirokida boradigan bo'lsin. Bu reaksiya quyidagi bosqichlar bilan boradi.

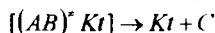
a) reagentlardan bittasi katalizator bilan birikma beradi:



b) bu akt oralik birikma ikkinchi komponent bilan aktiv kompleks hosil qiladi:

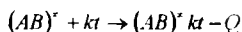


в) aktiv kompleks ajralib mahsulotni (C) beradi:



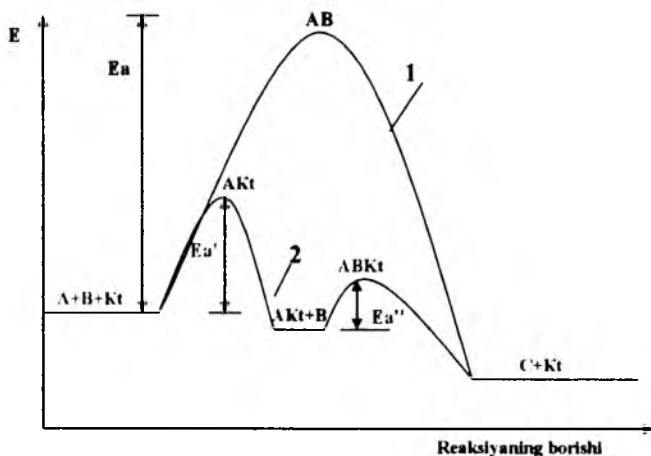
Agar katalizator ishtirokisiz hosil bo'lgan aktiv kompleks katalizator

mavjudligida hosil bo'lgan aktiv kompleksga o'tganda issiqlik ajralsa, ya'ni



ekzotermik bo'lsa, katalizator mavjudligida aktivlanish energiya ΔE kamayadi (4.1-rasm).

Agar bunda, masalan $T = 300^\circ\text{C}$ da $\Delta E = 10\,000 \text{ kal/mol}$ bo'lsa tezlik



4.1-rasm. Aktivlanish energiyasining pasayishi:

- 1) katalizator ishtirokisiz boruvchi reaksiya;
- 2) katalizator yordamida boruvchi reaksiya

$$e^{\frac{(E - 10000)RT}{-E \cdot RT}} = e^{-10000 \cdot 1.98 \cdot 300} = 2.5 \cdot 10^8 \text{ marotaba oshadi.}$$

4.1-rasmida katalizatorsiz va katalizator ishtirokida boruvchi reaksiyalarda energiyaviy to'siqning (*barer*) o'zgarishi keltirilgan. Undan ko'rinib turibdiki katalizatorsiz boradigan reaksiyani aktivlanish energiyasi (E) doimiy ravishda $E_1 + E_2 < E$ holatda bo'ladi. Agarda $E_1 = E_2 = \frac{1}{2}E$ deb hisoblansa reaksiyani ikkala bosqichdagi tezlik konstantasi qiymati o'zaro teng bo'lib Arrenius tenglamasiga ko'ra

$$k_1 = k_2 = A \cdot e^{-E/2RT} \text{ bo'ladi}$$

va katalizatsiz boradigan reaksiyaning tezlik konstantasini

$$k = A_1 e^{-E/RT}$$

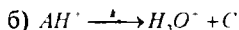
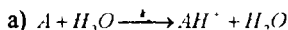
deb qabul qilsak hamda $A \approx A_1$ bo'lsa, u holda

$$\frac{k_1}{k} = e^{E/RT}$$

tenglamaga ega bo'lamiz. Demak, agarda $E_1 + E_2 > E$, hamda $E_2 < E$ bo'lgan holatlarda ham reaksiya tezligi ortar ekan.

Kislota – asos katalizi. Agar kislota katalizator bo'lganda faqat oksoniy ioni H_3O^+ , asos katalizatorida gidroksid ion OH^- katalizator bo'lganda bu xil katalizga spetsifik (o'ziga kos) kislota – asos kataliz deyiladi. Agar H_3O^+ , OH^- – tashqari dissotsialanmagan kislota – asos molekulasini va erituvchi (H_2O) katalizator bo'lsa, bu xil katalizga ham umumiy **kislota – asos kataliz deyiladi**. Faqat spetsifik kislota – asos katalizni baxs etish bilan chegaralanamiz.

Kislota – asos katalizi quyidagi mexanizm bilan boradi:



$k_1 \gg k_2$ bo'ladi.

A – substrat (*reaksiyaga kiruvchi modda*), C – mahsulot.

Demak:

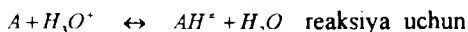
$$v = k_2 [AH^+] \quad (4.1)$$

k_2 - chini tezlik konstanta

$$\text{Agar } d = \frac{[AH^+]}{[A]} \text{ bo'lsa,} \quad (4.2)$$

$$v = k_2 d [A] = k_{ef} [A] \quad (4.3)$$

bunda, k_{ef} -effektiv tezlik konstanta bo'lib, uni tajribada topiladi. k_{ef} dan k_2 ni quyidagicha topiladi. Reaksiyani turli konsentratsiyali kislotalarda (H_2SO_4) olib boriladi va olingan natijalar uchun 4.3-reaksiyadagi aktivlik koeffitsientini hisobga olinsa,



$$k_2 = \frac{a_{AH^+} \cdot a_{H_2O}}{a_{H_3O^+} \cdot a_A} = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_3O^+}} \cdot \frac{\gamma_{H_2O}}{\gamma_{H_3O^+}} \cdot \frac{\gamma_{AH^+}}{\gamma_A} \quad \text{bo'ladi,}$$

$\gamma \cdot \gamma_{AH^+}$ ionlashmagan va ionlashgan asosning aktivlik koeffitsienti yoki

$$\frac{[AH^+]}{[A]} = K_2 \cdot \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}} = K_2 h_0 \quad (4.4)$$

bunda

$$h_0 = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}}$$

kuchsiz kislota uchun reaksiya muhitini pH ko'rsatsa, kuchli kislotalar uchun reaksiya muhitini H_0 – ko'rsatadi

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} \quad (4.5)$$

$$H_0 = -\lg h_0 \quad (4.6)$$

H_0 - *kislotalik funksiyasi ba'zan Xammet funksiyasi* deb ham ataladi, suyultirilgan eritmalarda $a_{H_2O} = 1$, $\gamma = 1$ $a_{H_3O^+} \approx C_{H_3O^+}$ teng. Demak, $H_0 = pH$.

(4.3) tenglamaga a -ning qiymatini (4.2) tenglamadan olib qo'yilsa, dastlabki A - moddaning reaksiya vaqtidagi miqdori uni reaksiya kirishgan(AH^+) va reaksiyaga kirishmagan miqdori yig'indisiga tengligini - $[A] = [AH^+] + [A_2]$ va (4.4) tenglama e'tiborga olinsa

$$\begin{aligned} k_{ef} = k_{ef} &= k \cdot \frac{[AH^+]}{[A]} = k \cdot \frac{[AH^+]}{[AH^+] + [A_2]} = \frac{1}{1 + \frac{[A_2]}{[AH^+]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_2 h_0}} = \\ &= \frac{k_2 h_0}{k_2 h_0 + 1} = k k_2 h_0 \end{aligned}$$

va $\lg k_{ef} = \lg k k_2 + \lg h_0$ yoki

$$\lg k_{ef} = \lg B - H_0 \quad (4.7)$$

kuchsiz kislotalar uchun:

$$\lg k_{ef} = \lg B - pH \quad (4.8)$$

Agar reaksiya aralashmaga kislota bilan birga shu kislotalaning tuzi qo'shilsa,

katalitik effekt ortadi. Vaholanki, tuz ta'sirida kislotaning dissotsialanishi kamayishi natijasida vodorod ionlari ham kamayib, pirovardida katalitik aktivlik kamayishi kerak edi. Bu hodisa ikkilamchi tuz effekti deyiladi. Kislotasi shu kislotaning tuzi qo'shilganda anion ko'payadi, demak, kislotasi anioni ham katalizatoridir.

Reaksiya aralashmaga kislotasi bilan bir qatorda boshqa kislotaning tuzi qo'shilganda ham katalitik effekt ortadi. Bu hodisa birlamchi **tuz effekt** deyiladi. Bu hodisaga sabab tuz qo'shilganda eritmaning ion kuchi ortadi. H_3O^+ ning termodinamik aktivligi oshadi, aktiv massalar qonuniga binoan tezlik oshadi.

FERMENTATIV KATALIZ

Fermentlar **biokatalizatorlar** bo'lib, juda katta aktivlikka egadirlar, *masalan*, juda kam miqdorda (10^{-9} - 10^{-7} **molyar**) konsentratsiyali ferment qo'shilganda reaksiya tezligi 10^{10} marotaba oshadi.

Shu bilan bir qatorda, ularning ahamiyatli xossalariidan biri substratini (*reaksiyaga kirishayotgan moddaning*) tuzilishiga nisbatan juda yuqori tanlovchanlik xossasidir, ko'p hollarda, bir ferment bitta ma'lum moddaning reaksiyaga kirishini tezlatadi, ularning boshqa hosila moddalarini va gomologlarini hosil bo'lishini tezlatmaydi.

Reaksiya ferment katalizatorinining maxsus uchastkalaridagi aktiv markazlar yordamida boradi.

Fermentlarning yuqori molekulyar birikmalari *oqsillar bo'lib*, bir-biri bilan **peptid (amid)** bog' bilan bog'langan aminokislotalardan iborat. Aktiv markazlar turli bioorganik moddalarning radikalariidan iborat bo'lib, bir-biriga yaqin joylashgan, *adsorbtsiyalangan substrat molekulyari* bilan bir vaqtda birdaniga ta'sirlanishi qulay holatda joylashgan bo'lib, aktiv markazlarning soni juda ko'p bo'ladi.

Fermentlarning ko'pchiligi *oqsillardan tashqari* boshqa moddalar ham sarlaydi. *Masalan*, oksidlovchi fermentlar tarkibiga *temirning organik birikmalari*, boshqa fermentlar tarkibiga *mis, rux, marganets, xrom* kabi elementlarning kompleks birikmalari kiradi. Shuni e'tiborliki, agar oqsildan, *masalan*, temir sarlovchi temir birikmasini ajratilsa, ular alohida xolda *katalizatorlik xususiyatini bermaydi*.

Fermentlarning 2 ta xususiyati mavjud: *birinchidan kimyoviy reaksiya-larni juda katta tezlikda sodir belishini ta'minlasa, ikkinchidan ular tanlab (spetsifik) ta'sir etadi*. Masalan, vodorod peroksidini temir ionlari (Fe^{2+}) ishtirokida parchalanishi 56 kmol/Me bo'lsa, katalaza ishtirokidagi uning tezligi $3,5 \times 10^7$ bo'ladi. Ya'ni tezlik qariyb million marta ortadi.

Fermentativ katalizning yana bir muxim tomoni, uning *pH muxitga sezgirligidir*. Fermentlar pH ning tor doiradagi qiymatida faol bo'lib, mu'tadil qiymatdan pastda xam, yuqorida xam ular faolligi pasayadi. Ko'pgina fermentlar pH=7 ga yaqin bo'lganda yurori samarali bo'ladi. Chunki, organizmdagi xujayra ichidagi va tasharrisidagi suyurliklar pH 7 ga yaqin bo'ladi. Lekin, ayrim fermentlar mavjudki, ular *kuchli kislotali* yoki *kuchli ishroriy* muxitda xam faollik namoyon qiladi. Muxitni o'zgarishi fermentni ta'sirini pasaytirishi yoki butunlay beqaror xolatga keltirishi mumkin. Ferment va ularning aktiv markazlari va uning ta'sir qilishi mexanizmi anchagina murakkab bo'lganligidan umumiy tasavvur berish bilan chegaralanamiz.

Fermentativ kataliz kinetikasi. Ferment katalizda eng sodda sxema, *ikki bosqichli sxema* deb atalgan mexanizmdir. Shu sxemaning mexanizmi quyidagichadir.



bunda, *E - ferment, S - substrat (reaksiyaga kirishuvchi modda)* bilan o'zaro ta'sirlanib *ES - kompleksini* k_1 tezlik konstantasida hosil qiladi. ES – yuqori reaksiyon moyillikka ega bo'lgan kompleks bo'lib *P* – mahsulot va dastlabki ferment (S) ga K_s tezlik konstantasi bo'yicha parchalanadi. K_s ning ma'lum kichik qiymatlarida [ES] kompleksining konsentratsiyasi muvozanat holatdagi qiymatga yaqinlashsadi, u holda muvozanat konstantasi qiymatini quyidagicha ifoda qilish mumkin:

$$K_s = \frac{C_{ES}}{C_E \cdot C_S} \quad (4.10)$$

bu erda, C_E , C_S , C_{ES} – (XII.9) reaksiyani birinchi bosqichida muvozanat qaror topgandagi konsentratsiyalar. Fermentning umumiy miqdori E_{umum} bo'lsa unda

$$E_{\text{umum}} = E + [ES] \text{ bo'ladi} \quad (4.11)$$

(4.10) tenglamadagi K_s – *Mixaelis konstantasi* ded ataladi. Ya'ni reaksiyaga kirishib kompleksdagi (ES) va ozod holdagi (*reaksiyaga kirishmagan*) miqdori (E) ning yig'indisiga teng.

Agarda ferment va substratning boshlang'ich miqdorlari – E_0 va S_0 bo'lsa, amalda $S_0 > E_0$ bo'ladi. U holda $E_0 = E_{\text{umum}}$ ga teng bo'lib qoladi.

Yuqoridagi tenglamalardan

$[ES] = \frac{[E_0][S]}{k_2 + [S]}$ kelib chiqadi. Ferment substrati kompleksining ajralish tezligi esa

$$g = k_1[ES] = \frac{k_2[E_0][S]}{k_2 + [S]} \text{ ga teng bo'ladi.}$$

Reaksiya boshlarida S ning kam reaksiyaga kirishganini va tajriba uchun boshqa substrat ko'p miqdorda olinganini e'tiborga olib ($S_0 - S = S_0$), ya'ni $[S] = [S_0]$ deb qabul qilinishi mumkin. (S_0) substratning umumiy (tajriba uchun olingan miqdori) va

$$v = \frac{k_2[E_0][S_0]}{k_2 + [S_0]} \text{ ga teng-} \quad (4.12)$$

(4.12) tenglama (4.9) – sxema bo'yicha boradigan fermentativ reaksiya tezligi, substrat va fermentlarning dastlabki olingan miqdori bilan o'zgarishini ifoda qiladi va (4.12) tenglama bu xildagi katalitik reaksiyada ahamiyatli katta-liklar bo'lgan k_2 va k_3 ni hisoblashga imkon beradi.

Yuqorida ko'rsatilgan omillar mavjudligida tajriba o'tkazib topilgan tezlik kuzatilgan (*yoki effektiv*) tezlik deyiladi. Ko'pchilik tajribalarda kuzatilgan tezlik olinadi. Tezlik konstantasi (k) ham, muvozanat konstanta (K) to'g'risida ham shu mulohazalarni qaytarish mumkin. Agar k_2, k_3 – effektiv tezlik bo'lsa (4.12) tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$v = \frac{k_{\text{max}}[E_0][S_0]}{k_m + [S_0]} \quad (4.13)$$

bunda – k_{kat} – katalitik tezlik konstantasi, k_m – maksimal tezlik konstantasi.

Bu tenglama ferment aktiv katalizning asosiy tenglamasi bo'lib Mixaelis-Menten tenglamasi deyiladi.

Demak (4.13) tenglamaga binoan fermentlar ishtirokida boruvchi reak-

siyalar tezligi qo'shiladigan fermentning , hamda mavjud bo'luvchi substratning miqdoriga to'g'ri chiziqli bog'lanish bo'yicha o'zgaradi.

Tezlik o'lchami $[k_{mum} (E)_0]$ ko'paytmasi reaksiyaning maksimal tezligi - ϑ_m deyiladi, $(S_0) > k_m$ bo'lganda $\vartheta = \vartheta_m$ bo'ladi. Demak

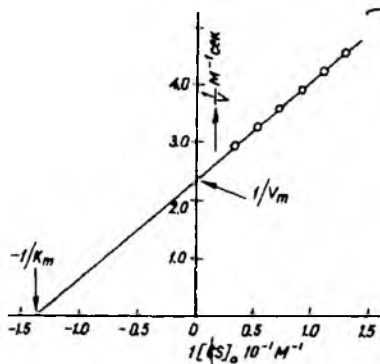
$$\vartheta = \frac{\vartheta_m [S_0]}{k_m + [S_0]} \quad (4.14)$$

bu tenglamani to'g'ri chiziqli tenglama holiga keltirish mumkin:

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{\vartheta_m} + \frac{k_m}{\vartheta_m} \cdot \frac{1}{[S]}$$

Ordinata o'qiga $1/\vartheta$ ni va abstsissa o'qiga $\frac{1}{[S]}$ ni qo'yib, **4.2-rasm**da

ko'rsatilgan diagramma olinadi. Shu usul bilan ϑ_m , k_m larni aniqlash mumkin.



4.2-rasm. Mixaelis - Menten tenglamasi bo'yicha grafik usulda

ϑ_m va k_m larni aniqlash

Geterogen katalitik jarayonlar. Bu xildagi jarayonlarda ko'pincha *katalizator qattiq modda*, reagentlar esa *suyuq yoki gaz* (bug') holda bo'ladi. Jarayon fazalar chegarasida boradi, shunga ko'ra, kataliz asosan birin-ketin boradigan quyidagi uch jarayondan iborat bo'ladi:

1. Dastlabki moddalarning katalizator yuzasiga so'rilishi – adsorbsiya;
2. Katalizator yuzasidagi reaksiyalar;
3. Mahsulotlarni katalizator yuzasidan hajmga desorbtisyalanish yoki aktiv

markazlarning bo'shishi.

Bu jarayonlarning qaysi biri sekin borsa, umumiy jarayon tezligi shu bosqichning tezligiga teng bo'ladi. Bu bosqichga chegaralovchi – belgilovchi (*limitlovchi*) bosqich deyiladi. Odatda ikkinchi bosqich (*kinetik soha*) chegaralovchi bo'lishga intiladi. qaysi bosqichning chegaralovchi bo'lishligi katalizatorning xossasiga (*aktivligiga*) va reaksiya sharoitiga bog'liq.

Bunday katalitik jarayonlarga *ammiak sintezi, ammiakni azot kislotasi-gigacha oksidlash, gidrogenizatsiya reaksiyasi, degidrogenizatsiya, organik moddalarni oksidlash* misol bo'ladi. Katalizator yurori disperslangan holda bo'lishi kerak. Shuning uchun katalizator sifatida g'ovak moddalar qo'llaniladi. Katalizator yurori haroratda va keskin sovutish usuli bilan tayyorlanadi. Ko'pincha katalizator satxiga promotorlar o'tkaziladi

4.3. KATALIZATOR AKTIVLIGIGA TURLI PARAMETRLAR (FAKTORLAR) NING TA'SIRI

Haroratning ta'siri. Katalitik reaksiyaning unumiga nisbatan *Vant-Goffning* izoxora – izobara tenglamasi bu tenglamadan chiqadigan xulosalar o'z kuchini saqlab qoladi. Lekin harorat katalizatorning aktivligiga ta'sir qiladi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlash sharoitiga qarab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum harorat chegarasida eng katta aktivlikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qancha ko'p aktiv bo'lsa uning past temperaturadagi aktivligi shuncha katta bo'ladi va haroratning katalizator aktivligiga ta'siri keskinroq seziladi. Jarayon haroratini katalizator normal ishlaydigan ish haroratidan oshishi uning aktivligini kamaytiradi va hatto uni butunlay passiv qilib qo'yadi. Shuning uchun katalitik reaksiyalarda haroratning o'zgarib turishi va ayniqsa haddan tashqari ko'p oshib ketishi katalizator uchun xavflidir. Shunga ko'ra reaksiya natijasida, ayniqsa, ekzotermik reaksiyalarda issiqlikning keraksiz qismini reaksiya muhitidan chetlatish (*chiqarib turish*) kerak bo'ladi. Ko'pincha katalizator ma'lum haroratdan pastda uncha aktiv bo'lmaydi.

Ba'zan harorat minimum ish haroratidan oshganida katalizatorning aktivligi uzluksiz oshmaydi, balki ma'lum haroratdan so'ng *aktivlik o'zgarib bo'lib qoladi.*

Bu hol gidrogenlash reaksiyalarida ko'p uchraydi.

Katalizatorning aktivligi namoyon bo'ladigan minimum harorat katalizatorlarning qanday usullarda tayyorlanganligiga va reaksiyani borish mexanizmiga bog'liq.

Bosimning ta'siri. Bosim o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarning unumi, umuman, *Le-Shatele printsi-piga* bo'ysunadi. Lekin, geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonning birinchi bosqichi adsorbtsiyalanish bo'lgani uchun bosim o'zgarishi bilan reaksiyaning tezligi, binobarin, katalizatorning aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalarda effektiv kontsentratsiya gaz muhitidagi gazlarning partial bosimiga emas, balki ularning katalizatorga adsorbtsiyalangan kontsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbtsiyalanish to'yinguncha bu kontsentratsiya osha borgani sababli, to'yinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyaning tezligi ham osha boradi. Shuning uchun bosimning o'zgarishi faqat molekular sonining o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarning (masalan, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) tezligini emas, hatto molekular soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarning tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbtsiyalanish to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi kontsentratsiya o'zgarmaganligi uchun yuqori bosimda reaksiya tezligini o'zgartirmaydi.

Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligining o'zgarishitabiati turlicha bo'lishi mumkin. Ba'zan, to'g'ri chiziq qonuni asosida, ko'pincha esa, o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Bosimning o'zgarishi reaksiyaning yo'nalishini ham o'zgartirishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II) – oksidi orasida boradigan reaksiya bunga misol bo'la oladi. Reaksiya oksidli katalizatorlar ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yuqori bosimda esa yuqori molekularli spirtlar hosil bo'ladi.

Katalizatorlarni maydalanganlik darajasining ta'siri. Ma'lum miqdordagi katalizator donachalarining o'lchami kichraygan sari uning *yuzasi ortib boradi*, natijada uning aktivligi ham oshadi. Ikkinchi tomondan donachalar kichiklashgan sari reagentlarning diffuziyalanishi kamaya boradi, bu esa katalizator aktivligining

kamayishiga sabab bo'ladi. Kolloid holdagi katalizatorlar optimal darajada maydalangan bo'ladi.

Katalizator zaharlari. Ba'zi moddalar katalizatorning aktivligini kamaytiradi yoki butunlay yo'qotadi. Bunday moddalar katalizator zahari (yoki kontakt zahar, ba'zan esa, antikatalizator) deb ataladi. Tipik zaharlarga Br birikmalari, HCN, As, PH_3 , AsH_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , CO, H_2S , HgCl_2 , HgBr_2 lar misol bo'la oladi.

Katalizatorning zaharlanishi 4 xil bo'lishi mumkin: 1) *Qaytar zaharlanish*; 2) *Qaytmas zaharlanish*; 3) *Kummulativ zaharlanish*; 4) *Qulay zaharlanish*.

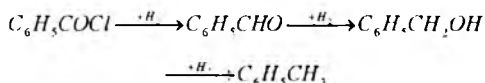
Qaytar zaharlanishda zaharlanib aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usullar bilan yana aktiv holga keltirish mumkin. Bu usullardan biri katalizator yuzasidan zaharni gaz yoki suyuqlik oqimi yordamida desorbtsiyalantirib yo'qotishdir. Lekin zahar katalizator qattiq yopishganligidan, bu usul hamma vaqt ham yaxshi natijalar beravermaydi. *Ikkinchi usul* – zahar qanday bo'lmasin biror modda bilan kimyoviy reaksiyaga kiritilib, zahar bo'lmagan, yomon adsorbtsiyalanuvchi moddaga aylantirilishi mumkin. *Masalan*, H_2O_2 ni Pt katalizator ishtirokida parchalanish reaksiyasida CO gazi zahardir. Bu zahar ishtirokida reaksiya oldin tez susayib, so'ngra sekin-asta o'z-o'zidan yana tezlasha boshlaydi. Buning sababi, H_2O_2 ning parchalanishidan hosil bo'lgan kislorodning CO ni CO_2 ga oksidlani-shidir. CO_2 esa yomon adsorbtsiyalanadi; CO_2 katalizator uchun zaxar emas, CH_4 ga aylantirish yo'li bilan ham (*CH_4 zaxar emas*) CO ni yo'qotish mumkin.

Qaytmas zaharlanishda katalizatorning aktivligi butunlay yo'qoladi. Zaharlangan katalizatorning aktivligini qaytadan tiklab bo'lmaydi. *Masalan*, H_2S ba PH_3 - gazlari katalizatorlarni qaytmas zaharlaydi.

Ba'zan reagent tarkibidagi ozgina zahar ham katalizatorning aktivligini keskin pasaytiradi. Bu xil zaharlanish *kummulativ* yoki *yiq'ilib boradigan zaharlanish* deyiladi. *Masalan*, H_2O_2 ni Pt katalizatori ishtirokida parchalashda katalizatorni yo'd zaharlaydi (*vaqt o'tishi bilan reaksiya tezligi kamaya boradi*).

Ba'zan katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo'shimchalar katalizator aktivligini kamaytirish bilan birga, uning xususiyatini va funksiyalarini o'zgartiradi. Natijada ko'p bosqich bilan boradigan jarayon birorta oraliq bosqichda to'xtab

qoladi. Katalizatorning bunday zaharlanishi *qulay zaharlanish* deyiladi. Masalan, benzol eritmasida benzol xlorid platina katalizatori ishtirokida gidrogenlanganda tulol hosil bo'ladi. Lekin bu reaksiya bir qancha bosqich bilan boradi.



Agar toza benzol o'miga iflosroq benzol yoki xinolin aralashgan benzol ishlatilsa, katalizatorning aktivligi kamayadi va jarayon aldegidning hosil bo'lish bosqichida to'xtab qoladi. Bu esa katalizator sathini (*yuzaning*) hamma joy bir xil tabiatga ega emasligini, ya'ni bir jinsli bo'lmasdan, turlicha aktivlikka ega bo'lgan aktiv markazlar mavjudligini, *yuzaning ko'p jinslilikini* ko'rsatadi.

Kontakt zaharlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri bular juda oz miqdorda bo'lganida ham katalizatorning aktivligini sezilarli darajada kamaytirib yuborishi va hatto butunlay yo'q qilishidan iborat. Masalan, Ni katalizatorning aktivligi 0,000005 g HCN ta'sirida ikki baravar kamayadi. 0,00003 g HCN ta'sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizatori ishtirokida metil spirtni gidrogenlashda CS₂, CHCl₃, Br₂, HgCl₂ lar zahardir. Bu reaksiyada bir g-atom katalizatorning aktivligini tamomila yo'qotish uchun quyidagi miqdordagi (g-atom) zaxar kifoya qiladi: CS₂ dan 0,0069; CHCl₃ dan 0,0069; Br₂ dan 0,016; HgI₂ (yoki HgCl₂) dan 0,00022. Zaharning birinchi ulushi katalizatorning aktivligini 70 - 80 % kesadi. Bu chegarada aktivlikning kamayishi to'g'ri chiziqli qonuni bo'yicha boradi:

$$\frac{A_{\text{zahar}}}{A_0} = \alpha \cdot C \quad (4.15)$$

bu erda, A₀, A_{zahar} –katalizatorning oldingi va zaharlangandan keyingi aktivligi, α – zaharlanish koeffitsienti, C – zahar kontsentratsiyasi. Zaharning so'nggi ulushlarida aktivlik asta-sekin o'zgaradi.

Zaharlarda ham katalizatorlardagi singari tanlovchanlik (*saylash*) xususiyati bor. Biror zahar ma'lum katalizator uchun ma'lum reaksiyadagina zahar bo'la olishi mumkin. Bir reaksiya katalizatorining aktivligini kamaytiruvchi zahar boshqa bir reaksiyada shu katalizator uchun zahar bo'lmasligi mumkin. Masalan, temir gruppasi katalizatorlari uchun gidrogenlash reaksiyasida vismut birikmalari zahar, boshqa

reaksiyalarda esa, masalan, temir (II)-oksid katalizatori ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha oksidlashda zahar emas, balki promotor (aktivlovchi) dir.

Harorat ko'tarilishi bilan zaharlarning ta'siri pasayadi. Masalan, V_2O_5 katalizator odatdagi haroratda mishyak birikmalari zahari ta'siridan juda tez zaharlanadi, lekin $500^\circ C$ da kuchli zahar As_2O_3 ta'siriga bardosh beradi. Umuman, *yuqori haroratda, masalan, $700 - 1000^\circ C$ dan yuqorida zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi.*

Aktiv markaz nazariyasiga muvofiq *zaharlanishning asosiy sababi* zaharning katalizatoridagi *aktiv markazlarga mustahkam adsorbtsiyalanib*, ularni qoplab qo'yish va katalizator bilan *kimyoviy birikmalar hosil qilishidir*. Shunday ekan, zahar bilan katalizator orasida katta kimyoviy moyillik bor va shuning uchun zahar katalizatorning aktiv markazlariga juda mustahkam adsorbtsiyalanadi. Natijada reagentlar molekulasining zaharni siqib chiqarib, aktiv markazlarga o'tirishi qiyinlashadi. *Masalan*, zahar CO ning ko'pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorbtsiyalanishi aniqlangan. G'ovak platinaga adsorbtsiyalangan $5 \text{ sm}^3 \text{ CO}$ dan $250^\circ C$ da nasos yordamida atigi $0,3 \text{ sm}^3 \text{ CO}$ ni bug'latib chiqarish mumkin bo'lgan.

Oltinugurt birikmalari bilan *Ni* katalizatorining zaharlanishi *NiS* ning hosil bo'lishi natijasidir. *Ni* ning S ga moyilligi shu qadar kuchliki, nikel katalizatori oltinugurtning uning istalgan birikmasidan ajratib chiqarib, o'ziga biriktirib oladi.

Promotorlar. Ko'pincha, katalizatorlarning aktivligi turli qo'shimchalar ta'sirida oshadi. Bu qo'shimchalar *aktivlovchilar* yoki *promotorlar* deyiladi.

Reaksiya borishi uchun katalizatorning aktivligini oshirish maqsadida qo'shiladigan qo'shimchalar *promotorlar* deb, bu jarayonni esa *promotorlash* deb ataladi. Masalan, seriy va toriy moddolari gidrogenlovchi katalizator emas, lekin ularning har biriga nikel 5% dan qo'shilganda, CO_2 ni CH_4 ga aylantiradi va katalizatorning aktivligini 10 marta oshiradi. Nikelga Al_2O_3 dan 14,5 % qo'shib tayyorlangan katalizator CO ning metangacha gidrogenlanish jarayonini 15 marta oshiradi.

Aktivlovchi qo'shimchalar, o'z holicha asosiy (*aktivlanuvchi*) katalizator

singari katalizator bo'lishi ham mumkin. Sanoatda ko'pincha, katalizatorlarning ma'lum nisbatlarda olingan aralashmasi ishlatiladi. Bunday aralashmadan tayyorlangan katalizator aralash katalizator deyiladi. Aralash katalizatorning aktivligi uni tashkil qilgan katalizatorlar aktivligining yig'indisidan ortiq bo'ladi. Masalan, vodorodni natriy xlorid bilan oksidlashda osmiy oksidi va palladiy aralashmasi katalizator bo'la oladi. Agar ma'lum og'irlikdagi osmiy oksidning aktivligi bir va shu og'irlikdagi palladiyning aktivligi 3 deb qabul qilinsa, bulardan hosil bo'lgan aralash katalizatorning aktivligi 15 ga teng bo'ladi.

Shuni ham uqitirib o'tish kerakki, qo'shimcha ta'sirida aktivlangan katalizatorlarni, promotorlangan katalizator bilan aralash katalizatorga bo'lish juda ham to'g'ri emas. Chunki ular orasidagi farqni bilish va qaysi katalizator muhimroq ahamiyat kasb etayotganini aniqlash mumkin emas.

Promotorlar ikki gruppaga – **struktura hosil qiluvchilar va modifitsiya-lovchi promotorlarga** bo'linadi. Struktura hosil qiluvchi promotorlar faqat yuqori konsentratsiyada ta'sir qiladi. Masalan, Ni katalizatori ishtirokida fenolni siklogeksanga aylantirish uchun 20 % li soda eritmasi qo'shilgandagina promotorlanish yaxshi boradi. Strukturalar hosil qiluvchi promotorlar katalizatorning tuzilishini yaxshilaydi, xususan, katalizatorning muvozanat tuzilishini (vaqt o'tishi bilan buzilmaydigan qarorli tuzilishni) mustahkamlaydi, kristallarning amorf-
lanishiga to'sqinlik qiladi, yuzaning ko'p jinsililigini saqlaydi, solishtirma yuzani ko'paytiradi. Masalan, ammiak sintezida Fe_3O_4 katalizator va Al_2O_3 promotordir. Reaksiyadan so'ng, Fe_3O_4 ning g'ovak zarrachalardan iborat bo'lishini va ular kristallarining bir-biriga birlashishiga yo'l qo'ymaydigan Al_2O_3 pardalari bilan qoplanganligi kuzatilgan.

Aktivlikning oshishi faqat qo'shimchaning tabiatigagina emas, balki uning *miqdoriga ham bog'liq*. Ko'pincha asosiy katalizatorning aktivlanishi uchun qo'shimchaning konsentratsiyasi ma'lum minimumdan kam bo'lmasligi kerak. Masalan, H_2O_2 ning parchalanishida Fe_2O_3 katalizatorining aktivligi kamida 2% Al_2O_3 qo'shilgandagina eng ko'p bo'ladi. Fenolning Ni katalizatori ishtirokida siklogeksanga gidrogenlanishi Na_2CO_3 dan 20 % qo'shilgandagina tezlashadi. Agar

Na_2CO_3 miqdori bundan ko'p bo'lsa, aksincha, katalizatorning aktivligi kamayadi. Oritqcha olingan qo'shimchani katalizator aktivligini kamaytirishi quyidagi misolda aniq ko'rinadi. Aromatik aldegidlarni platina katalizatori ishtirokida spirt va uglevodorodlarga gidrogenlashda Fe_2O_3 dan 0,00001 mol miqdorda qo'shish reaksiyani ancha tezlatadi, agar Fe_2O_3 ning miqdori bundan oshsa, reaksiyaning tezligi ancha kamayadi. Lekin minimum miqdor qoidasiga doimiy rioya qilinmaydi. Aktivlanish hodisasi turlicha holatda kuzatiladi: qo'shimcha miqdor oshishi bilan aktivlik egri chizig'i minimum va maksimumdan o'tadi, shuningdek bir tekis ko'tarilish, bir tekis pasayish va hokazo hodisalar kuzatiladi. Bu murakkab hodisaning zaxarlanish va promotorlanishini S.Z.Rogins-kiy *modifikatsiyalanish* deb atadi.

Yuqorida, katalizator mavjudligida reaksiyaning tezlanishiga asosiy sabab *aktivlanish energiyasining kamayishi deyilgan edi*. Katalizatorlar aktivligining turli qo'shimchalar ta'sirida o'zgarishiga sabab, aktivlanish energiyasi (E) bilan bir qatorda *Arrenius tenglamasidagi* (3.29) eksponentsial oldidagi sonning (k_0) o'zgarishi ekanligi aniqlandi.

Katalizatorning aktivligi o'zgarganda E ning kamayishi bilan bir qatorda Arrenius tenglamasi (3.36) dagi k_0 ning qiymati ortadi, bir effekt ikkinchi effekt bilan qoplanadi. Bu hodisa kompensatsion (*qoplanish*) *effekti* deyiladi. Bu miqdor-lar quyidagi tenglama bo'yicha o'zgaradi:

$$\Delta \lg k_0 = \frac{\Delta E}{const} = \frac{\Delta E}{RT_c} \quad (4.16)$$

Biror T_c haroratda E ning kamayishi k_0 ning ko'payishi bilan to'la qoplanadi, ya'ni tezlikka E va k_0 larning ta'siri qarama-qarshi bo'ladi va bir xil qiymatli bo'ladi va bunday katalizatorning aktivligi o'zgarmaydi. Aktivlik egri chizig'ining minimumdan maksimumga o'tishiga sabab E va k_0 ning qarama-qarshi tomonga o'zgarishidir.

Aktivlanish jarayoni murakkab bo'lib, uning hamma sabablarini oddiy usulda aniqlab bo'lmaydi, chunki ular ko'p effektli katalizda keng tarqalgan hodisa bo'lishiga qaramasdan, hali uning sababi nazariy jihatdan to'liq tushuntirilganicha

YOYUVCHILAR

Ko'pincha katalizatorlar g'ovak materiallar (*moddalar*) yuzasiga *surtilgan* – yoyilgan holda qo'llaniladi. Bunday g'ovak moddalar katalizator yoyuvchilari yoki tregerlar deb ataladi. Katalizatorlardan bunday foydalanilganda:

- 1) *katalizator tejaladi* (tejamlik Pt, Pd, Os, Au kabi qimmatbaho metallarni katalizatorlar sifatida ishlatish ayniqsa muhimdir);
- 2) katalizator bir joyda to'planib turmay *yoyilgan*, ya'ni tarqalgan holda bo'ladi. Natijada katalizator yuzasi kattalashadi;
- 3) reaksiya jarayonida *cho'kib qolmaydi*;
- 4) katalizatorning mexanik mustahkamligi ortadi va suyuqlanganda bir-biriga *yopishishi qiyinlashadi*;
- 5) yoyilgan katalizatorlar *zaxarlanishga kamroq moyil bo'ladi*.

Yoyuvchilar ma'lum reaksiyalar uchun *inert* yoki o'z holicha katalizator bo'lishi mumkin. Yoyuvchi sifatida ko'pincha *tuproq, asbest, ko'mir, metallar, metall oksidlari singari g'ovak moddalar* ishlatiladi.

Ma'lum reaksiya va katalizator uchun yoyuvchi tanlashda yoyuvchining tabiatini va uning xossalarini e'tiborga olish kerak. Bundan bir qancha vaqt ilgari yoyuvchi katalizatorni faqat yoyadi xolos deb faraz qilinar edi. So'nggi vaqtlarda **I.E.Abadurov** ishlari natijasida yoyuvchining katalizatorga fizik - kimyoviy ta'siri va buning natijasida *katalizator aktivligining oshishi* tasdiqlangan. **I.E.Abadurov**-ning fikricha, yoyuvchi ta'sirida katalizator aktivligining oshishiga sabab *yoyuvchi katalizatorning atom va molekulalarini deformatsiyalaydi, ularni qutblantiradi va tashqi maydon potentsialini o'zgartiradi*. I.E.Abadurovning ishlari ma'lum reaksiya va katalizator uchun yoyuvchini nazariy hisoblash, uni tanlashga imkon beradi.

Yoyuvchi ta'sirida katalizator tabiati hamda jarayonning yo'nalishi o'zgarishi mumkin. *Masalan*, mis katalizatori etil spirtni vodorodsizlantirib (*degidrogenlab*) atsetaldegidga aylantiradi. Xuddi shu mis ko'mirga yoyilganda spirtni etilen bilan suvga parchalaydi.

Katalizatorning eskirishi. Reaksiya davomida har qanday katalizatorning

aktivligi o'zgaradi, ya'ni aktivlik oshadi, yoki ko'pincha kamayadi, shuningdek, bora-bora butunlay passivlashadi, ya'ni *katalizatorlar abadiy ishlamaydi*. Katalizatorni ko'pga chidaydigan qilish amaliy ahamiyatga ega. Vaqt o'tishi bilan katalizator aktivligining kamayishiga *katalizatorning eskirishi* deyiladi.

Vino spirti ZnO katalizatori ishtirokida degidirlanganda vaqt o'tishi bilan ZnO ning bir qismi qaytarilishi natijasida uning aktivligi ortadi. Platina ishtirokida siklogeksan benzolgacha gidrirlanganda qo'shimcha moddalar polimerlanib, katalizator sirtiga adsorbtsiyalanishi natijasida Pt ning aktivligi kamayadi. NiO katalizator ishtirokida CO ni CO₂ gacha oksidlanganda NiO kristall panjarasida ortiqcha kislorodning ko'payishi natijasida katalizatorning aktivligi kamayadi va hokazo.

Shunday qilib, katalizatorning eskirishiga bir qancha sabablar bor. *Masalan*, reaksiya vaqtida hosil bo'ladigan qo'shimcha moddalar katalizator sirtiga adsorbtsilanishi, katalizatorning kimyoviy tarkibi va kristall tuzilishi (ayniqsa, yuqori haroratda) o'zgarishi mumkin va hokazo.

4.4. KATALIZNING NAZARIYALARI

Kataliz hodisasi katta amaliy ahamiyatga ega. Hozircha katalizni to'la-to'kis tushuntirib beradigan yagona nazariya yo'q, lekin katalizning turli tomonlarini alohida tushuntirib beruvchi nazariyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar ham katalitik jarayonlarni to'liq va mukammal izohlash imkoniyatini bermaydi.

Ulova: *Juda radim zamonlardanor, xatto xali kimyoning ilmiy asoslari paydo belmasdancor biologik katalizatorlar qo'llanilgan. Masalan, turli spirtli ichimliklar tayyorlaganda (vino), ozir - ovqat tayyorlashda (pishloq, sirka, non), charm tayyorlash jarayonim va x.h. Bular asosan biologik katalizatorlardir. XVIII asrda va XIX asr boshlarida kimyoviy adabiyotlarda farat biologik emas, balki boshra katalizatorlarni xam qo'llananilayotganligi haqidagi xabarlar e'lon qilina boshlandi.*

Kataliz haqidagi birinchi ma'lumot 1835 y. Ya.Bertselius tomonidan berildi. Biroq uning dunyo qarashi idealistik edi. U kataliz jarayonini qandaydir «sirli, ilohiy kuchlar» bilan bog'laydi. K.Shceeli 1782 y. eterifikatsiya uchun, 1778 y. J.Prisli degidratatsiya uchun, G.E.Kirxgof 1911 yilda polisaxaridlar gidroliz uchun katalizatorlar qo'llashdi. 1884 yilda D.P.Konovalov katalizator haqidagi tushunchaga aniqlik kiritdi. U «Katalizator kimyoviy muvozanatga ta'sir ko'rsatmay, reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatadi» - deb uttiradi.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtai nazardan ikki gruppaga: *kimyoviy nazariya* (oraliq birikmalar hosil bo'lish nazariyasi) bilan *fizikaviy nazariyalarga* bo'linadi.

Oraliq birikmalar hosil bo'lish nazariyasi gomogen katalizni yaxshi tushuntirib bersada, geterogen katalizda kuzatilgan turli faktlar (*holatlar*) ning sababini aniq tushuntirib bera olmadi. *Masalan*, katalizator yuzasining tuzilishi ta'sirini va zaxarlanish hodisasi singari bir qancha faktlarni tushuntirib bera olmadi. Bundan tashqari bu nazariya kataliz hodisasining faqat kimyoviy tomonini hisobga olgan.

Katalizning *fizik nazariyasi* katalizning birinchi bosqichi undagi mavjud reagentlarning katalizator yuzasida *adsorbtsiyalanishidir*. Bu nazariya adsorbtsiyalanish jarayoni qonuniyatlariga asoslanadi. Fizik nazariya geterogen katalizdagi ko'pgina kuzatishlar va tajribadan olingan natijalarni tushuntirib bera oladi. Shuning uchun adsorbtsiya haqida qisqacha to'xtalib o'tamiz.

Gaz va bug'larning qattiq moddalarga yutilishi murakkab jarayon bo'lib, asosan, mustaqil ravishda borish qobiliyatiga ega bo'lgan uch xil ayrim jarayonlardan – adsorbtsiyalanish, absorbttsiyalanish va *kapillyar suyuqlanish* deb ataladigan jarayondan iborat.

Gazning qattiq modda ichida diffuziyalanib, uning butun massasi bo'yicha yutilishi, umuman, bir moddaning ikkinchi modda ichida erishi *absorbtsiyalanish* deyiladi. Gazning qattiq modda yuzasiga zichlanishi va umuman bir moddaning ikkinchi modda yuzasida ushlab qolinishi *adsorbtsiyalanish* deyiladi.

Ko'pincha, adsorbtsiyalanish va absorbttsiyalanish jarayonlari bir vaqtda boradi. Bunday jarayon *sorbtsiyalanish* deyiladi. Yutuvchi modda adsorbent (*sorbent*) deb, yutilayotgan modda esa adsorbktiv (*sorbktiv*) deb ataladi.

Agar adsorbtsiyalanish jarayoni gazning kritik suyuqlanish haroratidan pastda borayotgan bo'lsa, siqilgan bug' qatlami sorbent g'ovaklarida suyuqlanishi mumkin. Bu jarayon, ya'ni *bug'ning sorbent g'ovaklarida suyuqlanishi hisobiga borgan yutilishiga kapillyar suyuqlanish* deyiladi. Adsorbtsiyalanish ikki xil – *fizik va kimyoviy adsorbtsiyalanishlarga* bo'linadi. Adsorbtsiyalanishda adsorbktiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasida tortilishi mumkin (*bu ularning tabiatiga bog'liq*).

Fizik adsorbtsiyalanishda adsorbktiv adsorbent yuzasiga kuchsiz bog'langan

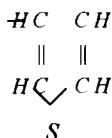
bo'lib, bir-biriga *Van-der-Vaals kuchi* bilan tortilib turadi. Jumladan, agar adsorbktiv molekulalari qutblangan bo'lsa, u yuzaga orientatsion kuch bilan tortiladi. Adsorbktiv molekulalari qutblangan bo'lmasa, ular adsorbent yuzasidagi mavjud zaryadlar yoki dipol molekulalar ta'sirida *induktsion dipolga* ega bo'lishi mumkin. Bunday holda ular yuzaga induktsion kuch ta'sirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodorod bog'lanish vositasida tortiladi.

Kimyoviy adsorbtsiyalanishda adsorbent valent kuchlari ta'sirida adsorbktiv molekulalari adsorbent yuzasiga *kimyoviy bog'langan* bo'ladi. Bu xil adsorbtsiyalanish *xemosorbtsiyalanish* ham deyiladi. Adsorbktiv adsorbent yuzasidagi molekula, atom yoki ionlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib yoki bo'linmagan elektron juft hisobiga (*Lyuis tipidagi birikma holida*) yuza birikma hosil qiladi.

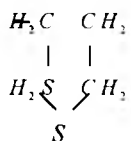
Masalan, kislorodni aktiv ko'mirga 0°C haroratda adsorbtsiyalab, so'ngra chiqarilsa, uning ko'p qismi shu haroratda qaytadan kislorod holida, bir qismi esa (*ayniqsa yuqori haroratda*) uglerod atomlari tomonidan kuchli tortilishi natijasida CO va CO₂ holida ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq, kislorodning ko'p qismi ko'mir bilan fizikaviy adsorbtsiyalangan bo'lsa, ozroq qismi ko'mir sirtidagi atomlar bilan juda mustahkam kimyoviy bog'langan bo'ladi. *Xemosorbtsiya* va unda hosil bo'lgan sirtidagi birikmalar kimyoviy birikmalardan farq qiladi.

Aktivlangan adsorbtsiyalanishda sorbent yuzasida kimyoviy birikmalar hosil bo'lishi, ya'ni aktivlangan adsorbtsiyalanish o'z mexanizmi jihatidan katalizga yaqin keladi. Uni katalizning birinchi bosqichi desa bo'ladi. Shu sababdan aktivlangan adsorbtsiyalanishni tekshirish unga qaraganda murakkabroq bo'lgan kataliz jarayonini o'rganishga yordam beradi.

Kimyoviy adsorbtsiyaning katalitik jarayondagi vazifasini tiofenni gidro-genlash (*vodorod atomini birlashtirish*) misolida ko'rib o'tamiz:



Bu jarayonni prof **A.S.Sultonov** o'rgangan. Bu jarayonda katalizator sifatida $Al_2O_3-NiO-MoO$ olingan. **100–400°C** da olib borilgan tajribalarda tirofenni katalizatorga fizikaviy adsorbtsiyalanganligi tegishli asbob-usullar bilan tasdiqlangan va bu harorat oralig'ida gidrogenlash jarayoni bormagan. 400° C dan yuqorida reaksiya borgan va reaksiya natijasida *trans-buten -2* va sulfid kislota $CH_3-CH=CH-CH_3+H_2S$ hosil bo'lgan. Hozir optik usullar vositasida moddalar-ning adsorbtsiyalangandagi holatini aniqlash mumkin. Yuqoridagi reaksiyada katalizator yuzasida quyidagi yuza birikma hosil bo'lishi IQ – spektr vositasida tasdiqlangan:



Demak, katalizator yuzasida *Lyuis nazariyasiga* mos keluvchi, ya'ni kovalent birikma hosil bo'lgan, ikki qo'shbo'g' o'miga bitta qo'shbo'g' qolgan va bu qo'shbo'g' 3 – 4-holatga ko'chgan. 2 va 5-holatdagi gidrogenlash Al_2O_3 tarkibidagi OH dagi vodorod hisobiga borgan. Reaksiyaning so'nggi bosqichlarida dastlab 1 – 5, so'ngra 1-2 bog'lar uzilib m - buten - 2 hosil bo'lgan.

Adsorbtsion aktiv markazlarning tabiati, ularning kimyoviy tarkibi va fizik holati to'g'risida turli nazariyalar mavjud. Biz bu nazariyalarning ba'zilari bilan tanishamiz.

Teylorning energetik nazariyasi. Bu nazariyaga ko'ra *adsorbent yuzasidagi atomlar adsorbent ichidagi atomlardan o'z energiyasi jihatidan farq qiladi.* Shuning uchun bu nazariya **energetik nazariya** deb ataladi. Adsorbent ichidagi atomlarni boshqa atomlar bir tekis qurshab oladi. Shunga ko'ra ularning valentliklari to'yingan. Adsorbent yuzasiga joylashgan atomlar, faqat o'zidan pastroq joylashgan atomlar bilan o'ralgan va ular bilan o'zaro ta'sirlashadi. Shu sababdan, adsorbent joylashgan yuzadagi atomlarning *valentliklari esa to'yinmagan* va shunga ko'ra ularda ortiqcha energiya bo'ladi. Atom yuzaning qayerida turishiga qarab, uning energiyasi turlicha bo'ladi. Kristallning qirralarida joylashgan atomlarning valentliklari tekis yuzada joylashgan atomlarning valentliklaridan ko'ra kamroq to'yingan. Haqiqatan ham kristall qirralarining adsorbtsiyalash xossasi tekis yuzalarnikiga qaraganda kuchliroq bo'ladi (*Adsorbent*

yuzasining bir xil bo'lmashligini, adsorbtsiyalanish butun yuza bo'ylab emas, faqat aktiv markazlarda borishini Lengmyur o'z nazariyasida ko'rsatib o'tgan edi).

Ko'pincha, adsorbtsiyalanishdan chiqqan issiqlik adsorbtsiyalangan gazning miqdoriga bog'liq. Dastlab ko'p issiqlik chiqib, yuzaning ko'p qismi gaz bilan qoplangani sari issiqlikning chiqish miqdori kamayadi, ya'ni differentsial issiqlik turlicha bo'ladi. *Masalan*, temir katalizatoriga NH_3 adsorbtsiyalanganda quyidagi natijalar olingan (birinchi qatorda NH_3 ning adsorbtsiyalangan miqdori, ikkinchi qatorda esa bu miqdorlar adsorbtsiyalanganda chiqqan issiqlik ko'rsatilgan):

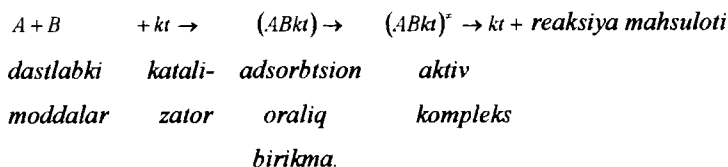
NH_3	2	4	6	8	10	12	14
$Q_{\text{kal.}}$	8	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9

Bu olingan natijalar temirda bir necha xil aktiv markaz borligini va adsorbtsiyalanish dastlab *kuchli aktiv markazlarda*, so'ngra *kuchsizroq aktiv markazlarda sodir bo'lishini ko'rsatadi*.

Shunday qilib, ko'pgina kuzatishlar va o'tkazilgan tajribalar adsorbent sirtida bir jinsli bo'lmagan aktiv markazlarning mavjudligi, faqat shu aktiv markazlarga adsorbtsiya jarayonida ishtirok etishini tasdiqlaydi.

GETEROGEN KATALITIK JARAYONLARDA AKTIVLANISH JARAYONI

Biz 4-bobda *o'tar holat* (aktiv kompleks hosil bo'lishi) nazariyasi bilan tanishib o'tgan edik. Bu nazariyani kataliz hodisasiga tadbiq qilsa bo'ladi. Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv kompleks hosil qilishi mumkin. Bu jarayonni sxematik ravishda quyidagicha ifodalanadi:



Katalizator yuzasida hosil bo'lgan birikmalarning tabiati (*tuzilishi va ulardagi bog'lanishlar xili*) asosan kimyoviy xossalari, katalizator yuzasining xususiyatiga (*tabiatiga*) bog'liqdir.

Shunga muvofiq:

- reagent molekulasi katalizator yuzasida unchalik deformatsiyalanmasa, vodorod bog'lanish yoki bo'linmagan elektron hisobiga *Lyuiss* tipidagi kuchsiz bog'lanishlar hisobiga birikma hosil qiladi;

- molekula qisman deformatsiyalansa, geteropolyar bog'lanishli qutblangan birikma hosil bo'ladi;

- reagent molekulasi katalizatorning yuzasi ta'sirida dissotsialanganda radikal yoki ion birikmalar hosil bo'lishi mumkin.

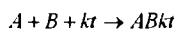
Katalizator yuzasida hosil bo'lgan birikmalar *oraliq birikmalar* bo'lishi mumkin. Bu holda kimyoviy nazariyada bayon etilgan fikrlar o'z kuchini saqlab qoladi. Shunday qilib, kataliz jarayoni adsorbtsiyalanish jarayonidan va yuzada birin-ketin boradigan bir qancha kimyoviy jarayonlardan iborat.

Faraz qilaylik, katalizator bo'lmaganda reaksiya quyidagicha borsin:



bunda, $[AB]^*$ - *aktiv kompleks*. Bu reaksiyada *kt* - katalizator mavjudligida ham, katalizatorlar ishtirokisiz reaksiya borganida ham bir xil mahsulot bersin. ***Bunday sharoida katalitik reaksiyani quyidagicha birin-ketin boradigan jarayonlar bilan tasvirlash mumkin:***

1. Dastlabki moddalar *kt* - katalizator yuzasiga adsorbtsiyalanadi:



Bu adsorbtsiyalanish aktivlangan adsorbtsiyalanish va ekzotermik bo'lgani uchun *ABkt* ni potentsial energiyasi $A+B+kt$ sistemaning potentsial energiyasidan kam bo'ladi.

2. Sistema adsorbtsion holatda adsorbtsion aktiv kompleksga aylanadi.

$ABkt \rightarrow ABkt^*$ bu jarayon *chin aktivlanish energiyasini* talab qiladi.

3. Adsorbtsion aktiv kompleks katalizator yuzasida adsorbtsiyalangan mahsulotga aylanadi.

Dastlabki moddalar aktiv adsorbtsiyalanganda ulardagi kimyoviy bog'lanishlar bo'shashgan bo'lib, natijada sistema energiyasining yangidan taqsimlanishi osonlashadi. Nihoyat bu reaksiya aktivlanish energiyasini kam talab qiladi



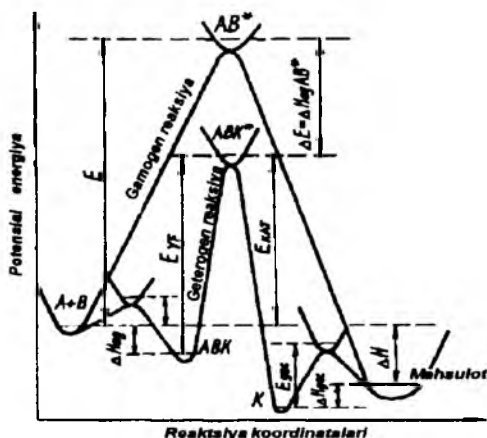
4. Mahsulotlar katalizator yuzasidan *desorbtsiyalanadi* va katalizator tiklanadi:
 (mahsulot) $kt \rightarrow kt + \text{reaksiya mahsuloti}$

Bu jarayon ko'proq *endotermikdir*. 4.3-rasmda ko'rsatilganidek $\Delta E > 0$, ya'ni adsorbtsiya ekzotermik bo'lgani uchun $E > K_{kat}$ 6y holat reaksiyani tezlashtiradi. Rasmdan ko'rinadiki, noaktiv va katalitik reaksiyalarda reaksiya issiqligi bir xil. Katalizatorga adsorbtsiyalangan dastlabki moddalar kompleksining aktiv kompleksga o'tishi uchun kerak bo'lgan energiya chin aktivlanish energiyasi (E_{chin}) deyiladi.

Tajriba usuli bilan (3.29) va (3.30) tenglamalar yordamida topilgan kuzatilgan aktivlanish energiyasi (E_x) bilan chin aktivlanish energiyasi (E_{chin}) quyidagicha bog'langan:

$$E_{kat} = E_{chin} + \lambda_d + \lambda_m \quad (4.17)$$

λ_d, λ_m - dastlabki va so'nggi mahsulotlarning adsorbilanish issiqligi.



4.3-rasm. Katalik reaksiyaning aktivligi

Multiplet nazariyasi.¹ Aktiv markazlarning tabiatini o'rganish, o'tar holat nazariyasini katalizga tadbiq etish, yuzada hosil bo'lgan oraliq birikmalarning tabiatini va ularning hosil bo'lish mexanizmini o'rganish katalizining ko'pgina hodisalarini tushunishga yordam berdi.

¹ Multiplet - ko'p sondan iborat, bir qancha demakdir

Yuzada ikki o'lichamda boradigan reaksiyalarning yo'nalishiga, saylash hodisasiga va boshqa hodisalarga aktiv markazlarning tabiati, soni va aktivligidan tashqari, bir-biriga nisbatan qanday joylashganligi ta'sir qilsa kerak. Bu mulohazalarni dastlab 1929 yilda *A.A. Balandin* e'tiborga oldi. U o'zining multplet nazariyasida bu masalalarni yoritdi.

Multplet nazariyasiga ko'ra, adsorbtsion aktiv markaz bilan katalitik aktiv markaz bir xil emas. *Adsorbtsion aktiv markazlarning ma'lum sondagi gruppasi katalitik markazlarni hosil qiladi.* Aktiv markazlar yuzada geometrik jihatdan ma'lum tartibda joylashadi. Bunday tartibli joylashish bilan kristall panjara aks etadi. Katalizator yuzasida reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasini birgina adsorbtsion aktiv markaz bilan emas, balki ikki (*dublet*), uch (*triplet*) va umuman bir qancha (*multplet*) markazlar tomonidan tortilishi mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi modda molekulasini birgina aktiv markazga tortilsa, ya'ni (*bitta aktiv markaz ta'sirida bo'lsa*), u juda kam deformatsiyalanishi (*bo'shashadi*) va natijada reaksiyaga kirishmasligi mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasini bir vaqtda ikki yoki bir nechta aktiv markazlarga tortilsa (*ular ta'sirida bo'lsa*), bu aktiv markazlarning maydoni kuchi bittagina aktiv markazning maydonidan kuchli bo'lgani sababli adsorbilangan molekula kuchli deformatsiyalanadi va molekulaning bu aktiv markazlarga tortilish kuchi (*energiyasi*) undagi bog'lanishlar kuchidan ortiq bo'lsa molekula xatto dissotsialanadi.

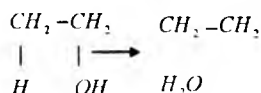
Geometrik muvofiqlik printsipli. kataliz jarayoni sodir bo'lishi uchun reagentlar molekulasining tuzilishi bilan aktiv markazlarning tuzilishi orasida ma'lum geometrik muvofiqlik bo'lishi kerak. Masalan, H_2 molekulasini deformatsiyalanishi yoki dissotsialanishi uchun $H - H$ atomlar ikki aktiv markazga tortilishi, buning uchun esa aktiv markazlar orasidagi masofa $H - H$ bog'lanishi uzunligiga taxminan teng bo'lishi kerak. Agar shunday bo'lmasa, vodorod atomlari ikki aktiv markaz ta'sirida bo'lmaydi.

Agar aktiv markazlar tuzilishi bilan reagent molekulasini tuzilishi orasida yuqorida aytilgan geometrik muvofiqlik bo'lsa, dastlab reagent katalizator bilan multplet kompleks hosil qiladi. Natijada bog'lar qayta taqsimlanib yangi mahsulot

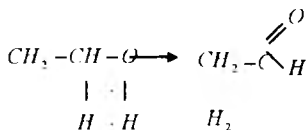
hosil bo'ladi. Bu kompleks o'tar holat nazariyasida aktiv kompleks emas. Kataliz jarayoni borishi uchun bu kompleks boshqacha yo'nalish bilan parchalanishi va hosil bo'lgan mahsulot *desorbianishi* kerak.

Aktiv markazlarning joylashishi kristall panjarasi aks ettirgani sababli, metallarning katalizatorlik xossasi *kristallarining shakliga bog'liq bo'ladi*. Shunga muvofiq gidrogenlash reaksiyalari uchun, kub yoki geksagonal shaklli (*panjarali*) va atomlar orasidagi masofa $2,8 \text{ \AA}^{\circ}$ ($2,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$) $-2,47 \text{ \AA}^{\circ}$ ($2,47 \cdot 10^{-10} \text{ M}$) bo'lgan metallarning katalizator bo'la olishi aniqlangan. Bunday metallar Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Ph, Pd, Ir, Os metallari bo'lib, ularning yuzalarida aktiv markazlar to'rtburchak yoki teng yonli uchburchak shaklida joylashadi.

Etil spirtning suvsizlanishi ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$) ni quyidagicha sxema bilan ifodalash mumkin:



Qora nuqtalar bilan *aktiv markazlar ko'rsatilgan*. Aktiv markazlarning tortish kuchi katta bo'lgani uchun, bir aktiv markaz bir vaqtda ikki atomni tortishi mumkin. H va OH gruppalarining aktiv markazlarga tortilishi natijasida C – H va C – OH bog'lar bo'shashadi va uziladi. Etil spirtning vodorodsizlanishi ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CHO}$) Cu katalizator-ligida quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



Etilatsetat efirning parchalanish reaksiyasi:



Bu vaqtda reaksiya uch (*triplet*) aktiv markazlar ta'siri ostida boradi. Multiplet nazariyasi *tanlash* hodisasi sababini yaxshi tushuntirib berdi.

Bu nazariya zaharlanish va aktivlanish sabablarini quyidagicha tushuntiradi. Katalizator zaharlanganda ayrim aktiv markazlarning ishdan chiqishiga sabab ular orasidagi masofaning buzilishi natijasida reaksiya tezligining kamayishi yoki

reaktsiyaning to'xtashidir.

Promotorlangan va aralash katalizatorlarda esa reaksiyaning borishini osonlashtiruvchi yangi aktiv markazlar vujudga keladi.

Energiyaviy muvofiqlik. Yuzada boradigan reaksiyaning mexanizmiga aktiv markazlarning yuzadagi geometriyasi (*joylashishi*) bilan bir qatorda, ularning *energiyalari ham ta'sir qilishi kerak.*

Multiplet kompleksning hosil bo'lishiga va ajralishishiga energiya sarf bo'ladi. Balandinning fikricha, kimyoviy jarayon juda tez boradi, dastlabki moddalarning adsorbilanishi va reaksiya mahsulotlarining desorbtsiyasi sekin boradi. Demak, jarayonning tezligi va aktivlanish energiyasi, adsorbtsiyanish-desorbtsiyanish jarayonlarining borish tezligiga va yuzaga keladigan energiya-ning o'zgarishiga bog'liq. Agar dastlabki moddalar aktiv markazlarga kuchli tortilsa, ya'ni dastlabki moddalar bilan aktiv markaz o'rtasidagi bog'lanish energiyasi katta bo'lsa, desorbtsiya osonlashadi.

Agar dastlabki moddalar aktiv markazlar tomonidan kuchsiz tortilsa, aksincha, multiplet kompleks hosil bo'lmaydi (*yoki qiyinlashadi*). Shunga ko'ra bu energiya ma'lum optimum (*me'yoriy miqdor*) da bo'lishi kerak.

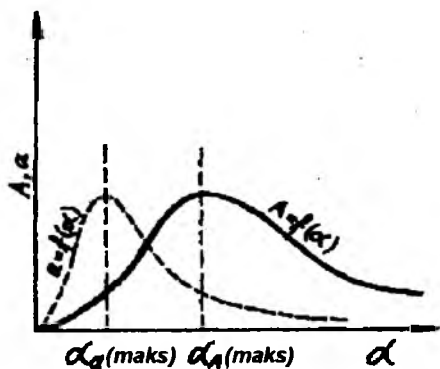
N.M.Kobozevning aktiv ansamblar nazariyasi I.M.Kobozevning fikricha, aktiv markazlarning tabiatini kristall holat bilan bog'lash, katalizning asosiy turlari bo'lmish gomogen, geterogen va mikrogeterogen (*kolloid va ferment*) katalizlarni bir nuqtai nazardan qarab izohlashga imkon bermaydi va bu katalizning umumiy nazariyasini yaratishga to'sqinlik qiladi. Demak, aktiv markazlarning tabiatini kristall holat bilan bog'lash noto'g'ri.

Yoyuvchidagi katalizatorning mikdori odatda uning yoyuvchini qoplash darajasi (α) bilan ifodalanadi, α -yoyuvchiga sochilgan katalizator miqdorining yoyuvchi yuzasini molekulyar qatlam (*bir molekula qalinligidagi qatlam*) bilan qoplash uchun kerak bo'lgan katalizator miqdoriga nisbati. Yoyuvchi sochilgan katalizatorning solishtirma aktivligi (a) umumiy aktivlik (A) ning krplash darajasi (α) ga bo'lgan nisbatiga teng $\left(a = \frac{A}{\alpha} \right)$. Bu miqdor juda kichik bo'lganda, ya'ni, uning

yoyuvchi yuzasiga juda kam miqdorda katalizator sochilgandagi qiymati *katalizatorning suyultirilgan qatlami* deyiladi.

Katalizatorning juda kuchli suyultirilgan qatlamida olib borilgan tajribalar katalitik aktivlikning umumiy (A) va solishtirma (α) aktivlikning sochilgan katalizator miqdoriga ekstremal bog'liqligini (*egri chiziqlarning maksimum yoki minimumdan o'tishini*) ko'rsatadi (4.4-rasm).

Bu grafikda ordinatalar o'qiga katalizatorning aktivligi, abstsissalar o'qiga esa qoplanish darajasi (α) qo'yilgan. Rasmdan ko'rinadigan, katalitik aktivlik qoplanishning ma'lum darajasida maksimum qiymatiga ega bo'ladi va bu maksimum juda kuchli suyultirishda (odatda, $\alpha = 0,001 - 0,01$ da) namoyon bo'ladi.



4.4-rasm. Katalitik aktivlikning umumiy (A) aktivlik va qoplanish darajasiga (α) bog'liqligi

Bu tajriba ma'lumotlariga asoslanib *N.I.Kobozev* 1939 yilda o'zining aktiv ansambllar nazariyasini yaratdi.

Bu nazariyaga ko'ra, aktiv markazlar ma'lum miqdordagi bir qancha atomlar ansamblidan iborat bo'ladi. Ansambl bir xil atomlardan (faqat katalizator atomlaridan) yoki har xil atomlardan iborat bo'lishi mumkin. U amorf holatda, ya'ni kristallanish oldi holatida bo'ladi. Bunday aktiv markazlar yuzaning ma'lum joyiga adsorbtsiya kuchi bilan bog'lanadi.

Kristall faza amorf holatdagi ansamblarga nisbatan yoyuvchi vazifasini o'taydi. Kristall faza, har qanday real yuza singari, bir tekis bo'lmasdan, mozaik tuzilishda bo'ladi. Uning yuzasi ayrim katakchalardan tuzilgan bo'lib, bu katakchalar siljish (*migratsiya*) katakchasi yoki siljish sohasi deb ataladi. Katakchalar bir-biridan geometrik va energetik g'ovlar bilan to'silgan. Shuning uchun, ma'lum haroratda atomlarning gruppasi ma'lum katakcha ichidagina siljib yuradi, qo'shni katakchaga o'ta olmaydi.

Bu nazariyaning matematik ifodasidan A va α ma'lum bo'lsa aktiv markazni hosil qilgan atomlarning sonini ma'lum haroratdagi siljish sohaslarining o'rtacha yuzasini, bir aktiv markazning katalitik aktivligini va siljish sohaslarining umumiy sonini hisoblab topish mumkin. Nazariyaning matematik ifodasiga muvofiq, katalizatoridagi aktiv markaz (*ma'lum n sonidagi atomdan iborat ansambl uchun*) a_{max} va A/A_{max} ning α -ga qarab o'zgarishi katalizatorning turiga, reaksiyaning xiliga, yoyuvchiga, muhitga, haroratga va boshqa faktorlarga bog'liq bo'lmaydi. Bir egri chiziq bu hollarning hammasini o'z ichiga oladi. O'tkazilgan tajribalar va ko'pgina katalitik jarayonlar nazariyaning bu xulosasini tasdiqladi.

Katalizator atomlarning va zahar molekularining siljish katakchalari bo'yicha taqsimlanishi bu nazariyaga muvofiq bir xil tabiatga ega. Bu nazariyaga ko'ra, zaharlanish vaqtida katalizatorning aktivligi eksponentsial qonun asosida o'zgaradi, ya'ni zaxaming dastlabki qismi kuchliroq ta'sir qilishi kerak. Zaharlanish darajasi zahaming tabiatiga, kataliz jarayonining tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat katalizator yuzasidagi siljish katakchalarining soni qancha ko'p bo'lsa, zaharlanish shuncha qiyin boradi. Bu xulosalar ham tajribada yaxshi tasdiqlangan.

Ushbu nazariyaga ko'ra, katalizatorning aktivligi siljish katakchalarining kattaligi va lg katalizatoridagi (*yoki yuza birligidagi*) siljish katakchalarining soniga bog'liq. Shuning uchun aktiv katalizatorni tayyorlash uchun siljish katakchalarining sonini ko'paytirish kerak. Bunga esa yoyuvchidagi mozaika-larning sonini oshirish, masalan, mikrog'ovaklar va mikroyoriqlarni buzish yo'li bilan erishish mumkin. Metall yoyuvchilarda siljish katakchalarining yuzasi, metall oksidi (g'ovak) yoyuvchilardagi siljish katakchalariga nisbatan ancha kichik bo'ladi. Binobarin

metall yoyuvchida siljish katakchalarining soni g'ovak yoyuvchilardagiga qaraganda ko'p bo'ladi. Shunga ko'ra, bu nazariyaga muvofiq, metall katalizator aktiv bo'lib zaharlanishga chidamli hisoblanadi.

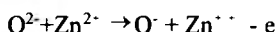
KATALIZNING ELEKTRON NAZARIYASI

Bu nazariya *S.Z.Roginskiy* va *F.F.Volkenshteyn* tomonidan ishlab chiqilgan. Ko'pgina yarim o'tkazgichlar (B, C, Si, Se, Te, CSi, CoO, ZnO, V₂O₅, Zn va hakazolar) ni katalizator sifatida ishlatiladi. Elektron nazariya, asosan, shu xildagi katalizatorlarga mansub. Bu nazariya to'g'risida juda qisqa va soddalash-tirilgan tasavvurlarni berish bilan chegaralanamiz.

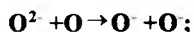
Aytaylik, idish devori ZnO bilan qoplangan bo'lsin. Shuningdek ZnO kristalli Zn²⁺ va O²⁻ ionlaridan tashkil topgan, hamda Zn va O lar idish devorini yuzasi buylab quyidagi ionlar joylashgan deb faraz qilaylik, ya'ni



Issiqlik harakati ta'sirida yoki kvant energiyani yutishi natijasida O²⁻ dan bitta elektron Zn²⁺ ga endotermik ravishda (energiya yutish bilan) o'tishi mumkin:



natijada ikkita ion – radikal O⁻ va Zn⁺ hosil bo'ladi, ya'ni yuzada erkin valentlik hosil bo'ladi. Quyidagicha elektron almashinish:

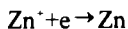


e



e

natijasida erkin valentlik kristall yuzasi bo'ylab siljishi mumkin. Ion kristalldagi erkin valentlik stexiometrik tarkib buzilganda yoki juda oz miqdor aralashma mavjudligida ham namoyon bo'ladi. Masalan, ZnO kristalida bir oz rux atomi aralashgan bo'lsa issiqlik harakati natijasida rux atomi dissotsialanishi mumkin. $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+} + e$. Hosil bo'lgan elektron bir iondan ikkinchi ionga o'tib yuradi:



Shunday qilib, Zn⁺ ioni panjaraning bo'g'inlari bo'ylab harakat qiladi. Bu jarayonlar natijasida ham yuzada erkin valentlik paydo bo'ladi. Yuzada erkin

valentlikning mavjudligi dastlabki moddalarning kristall yuzasiga adsorbtsiyalanishiga olib keladi.

Agar bunday yuzaga biror atom yaqinlashsa, u yuza bilan uch xil bog'lanib kimyoviy adsorbtsiyalanishi mumkin va unda:

a) *bir elektron orqali kuchsiz gomeopolyar bog'lanishi;*

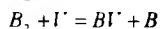
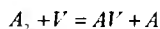
b) *ikki elektron orqali bog'lanish, ya'ni kovalent – mustahkam gomeopolyar bog'lanishi va*

v) *ion bog'lanishlar vujudga keladi.*

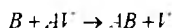
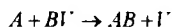
KATALIZNING RADIKAL NAZARIYASI

Bu nazariya *N.N.Semyonov* va *V.V.Voevodskiylar* tomonidan yaratilgan bo'lib, katalizning elektron nazariyasi bilan zanjir reaksiyalar mexanizmiga asoslangan. Elektron nazariyaga muvofiq yuzada erkin valentliklar hosil bo'lishini ko'rib o'tgan edik.

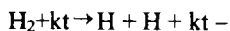
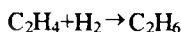
$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ reaksiyasini radikal nazariya asosida quyidagicha tasvirlash mumkin: A_2 va B_2 molekulari yuzada erkin valentlik orqali katalizator yuzasi bilan bog'lanadi:



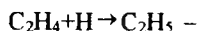
bunda, I' - erkin valentlik. A va B erkin atom yoki radikallar, zanjir reaksiyada ko'rilgan aktiv markaz vazifasini bajaradi va hajmda yoki geterogen ravishdagi yuzada zanjir reaksiyani boshlab beradi. Agar (A) va (B) yuza bilan bir elektron orqali bog'langan atomlar bo'lsa, quyidagicha reaksiyalar mahsuloti hosil bo'ladi:



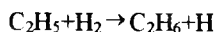
Masalan, C_2H_4 ning C_2H_6 gacha gidrogenlanishi qattiq katalizator yuzasida quyidagi zanjir reaksiya bilan boradi deb faraz qilinadi:

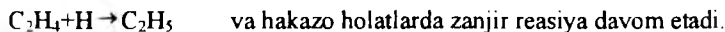


zanjimi hosil bo'lishi

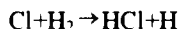
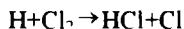
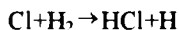
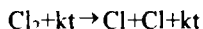
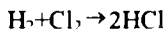


etil radikalini hosil bo'lishi





Shu bilan birga *katalitik zanjir reaksiyalar hajmda ham boradi*, masalan, H_2 va Cl_2 dan HCl ni hosil bo'lishida:



Yuqorida bayon etilgan nazariyalar kamchilikdan xoli emas. Ular har qaysi katalizning ma'lum tomonini oydinlashtiradi xolos.

KATALIZATORLAR ISHTIROKIDA BORADIGAN KIMYOVIY REAKSIYALAR BO'YICHA AMALIY MASHQ VA MISOLLAR

1. *A* moddaning halqalanish (*sikllanish*) tezligi pH qiymatiga bog'liq. Quyida pH o'zgarishi bilan K_{ef} ning ham o'zgarishi keltirilgan. Chin tezlik konstantasi k va pK_a ni toping.

pH	2,0	2,8	3,2	3,6	3,8	4,1	4,3	4,4	4,7	5,0
$k_{ef} \cdot 10^{-3}$ sek ⁻¹	15,50	14,50	13,60	12,10	9,60	6,50	5,00	4,18	2,70	1,42

Yechish. (4.10) tenglamaga muvofiq:

$$K_{ef} = K - \frac{k_{ef} C_{n-}}{K_a}$$

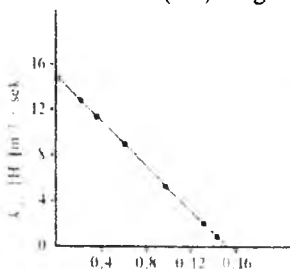
Demak, koordinatalarning abssissa o'qiga $K_{ef} [H^+]$ va ordinata o'qiga K_{ef} qo'yilsa, to'g'ri chiziq olinadi, chiziqning ordinata o'qi bilan kesishgan nuqtasi $\frac{1}{K_a}$, abssissa o'qi bilan kesishgan nuqtasi $\frac{1}{K_a}$ ga teng bo'ladi (4.2-rasm).

2. $A \rightarrow B$ reaksiyasi kinetikasini o'rganganda tezlik konstantasi ion kuchi I bilan o'zgarishi quyidagicha bo'lgan :

I	2,24	5,61	8,10	11,22	11,73	16,90
$5 + \lg k$	1,7640	1,7130	1,6300	1,6467	0,6418	1,5900

Ion kuchi $I = 1$ bo'lganda tezlik konstantasi k_0 qanchaga teng bo'ladi?

Yechish. (4.1) tenglamadan foydalanamiz. Ordinatalar o'qiga $5 + \lg k$, bssissalar



o'qiga esa $\sqrt{I}$ ning qiymatlarini qo'yib, chiziq

$\sqrt{I} = 0$ teng bo'lgunga qadar fikran davom ettiriladi

(4.3-rasm) va $\sqrt{I} = 0$ ga to'g'ri kelgan ordinata o'qidan

k_0 aniqlanadi. $\sqrt{I} = 1$ teng bo'lganda $(5 + \lg k_0) = 1,858$

ga teng bo'ladi va demak, $k_0 = 7,21 \cdot 10^{-4}$ bo'ladi.

4.2-rasm

3. Biror moddaning metil efinini gidrolizlanishida A fermenti katalizator bo'ladi.

Bu reaksiyaning kinetikasi 298,2 K da o'rganilganda boshlang'ich tezlik (V_0) substratning (S) miqdori o'zgarishi bilan quyidagicha o'zgargan:

$[S]_0$	0,200	0,124	0,124	0,091	0,091	0,071	0,071	0,060	0,060
$V_0 \cdot 10^6 \text{ sek}^{-1}$	4,57	3,83	3,84	3,33	3,31	2,97	2,93	2,67	2,74

V_m , k_{kam} va k_m ning qiymatini hisoblab toping.

Yechish. (4.26) tenglamaga muvofiq ma'lumotlar $\frac{1}{V_m} = \frac{1}{[S]_0}$ koordinatalar

systemasiga qo'yib chiqiladi va grafikdan kinetik faktorlarni topamiz. Bunda quyidagi natijalar olindi: $V_m = 6,58 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{sek}^{-1}$, $k_{kam} = 0,173 \text{ sek}^{-1}$, $k_m = 8,77 \cdot 10^{-2} \text{ m}$.

MUSTAQIL RAVISHDA YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Katalizator иштирокида борувчи reaksiyaning aktivlanish energiyasini 40 kJ/mol ga kamaytirilgan. Reaksiya 300 K da olib borilgan. Katalizator reaksiya tezligini necha marta tezlatadi?

2. Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini 60 kJ/mol dan 20 kJ/mol gacha kamaytirgan. 300 K da katalizator qo'llash harorat koeffitsiyentini qanchaga

kamaytiradi?

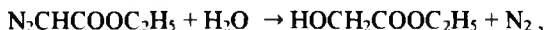
3. Katalizator mavjudligida reaksiyaning aktivlanish energiyasi 8 kJ/mol ga kamaygan. 400 K da mahsulotning unumi (*chiqishi*) 25% bo'lgan. 500 K da unum qancha (%) bo'ladi?

4. A moddaniy izomerlanishida gidroksil ioni katalizator bo'ladi. Bu reaksiyaning kinetikasi o'rganilganda quyidagi natijalar olingan.

pH	0,48	0,89	1,01	1,44	1,78	2,20	3,51
$K_{eff} \cdot 10^7 \text{ sek}^{-1}$	0,2	0,7	1,0	1,7	2,4	3,2	3,9

Bu reaksiya uchun pK_a va k_1 ning qiymatlarini aniqlang.

5. Diazosirka kislota etil efirining gidrolizida vodorod ioni katalizatoridir:



Bu reaksiyaning effektiv konstantasi k_{ef} vodorod ionining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan quyidagicha o'zgaradi:

$[H_3O^+], \text{ mol/l}$	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
$kt, \text{ mol} \cdot \text{sek}$	0,0218	0,0320	0,0578	0,1218

Grafik usulidan foydalanib, reaksiyaning tezlik konstantasi k_H ni toping.

6. Glukozaning mutarotatsiya reaksiyasi birinchi tartibli reaksiya bo'lib, bir vaqtda vodorod va gidroksil ionlari katalizator bo'ladi. 291 K da 0,02 mol/l natriy asetat eritmasi va turli konsentratsiyada sirka kislota bilan olib borilgan tajribada quyidagi natijalar olingan:

$[CH_3COOH], \text{ mol/l}$	0,020	0,105	0,190
$k \cdot 10^4, \text{ min}^{-1}$	1,36	1,40	1,46

k_0 , k_{OH} qiymatlarini toping. Bu sharoitda $k_{H+[H_2O]}$ juda kichik bo'lganligidan uni hisobga olmasa ham bo'ladi.

7. Glukozaning mutarotatsiya reaksiyasi glukozaga nisbatan birinchi tartibli reaksiya bo'lib, reaksiya perxlorat $HClO_4$ katalizatori ishtirokida olib borilgan. $HClO_4$ kuchli kislota bo'lganligidan H^+ konsentratsiyasi kislota konsentratsiyasiga teng bo'ladi. Perxlorat ionining ta'siri juda kam bo'lgani uchun uni e'tiborga olmasa ham bo'ladi. Tezlik konstantasining o'zgarishi $HClO_4$ ning konsentratsiyasi

o'zgarishi bilan quyidagicha bo'lgan:

[HClO ₄] , mol/l	0,0010	0,0048	0,0099	0,0192	0,0301	0,0400
k • 204, min	1,25	1,38	1,53	1,90	2,13	2,59

k₀, kH+ qiymatlarini toping.

8. 0,5 mol/l sirka kislota va 0,3 mol/l natriy asetat eritmasi tayyorlangan. Sirka kislotaning dissotsilanish konstantasi $k_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, Brensted tenglamasidagi α –kislotali katalizda $k_a = 0$. Vodorod ioni bo'yicha sirka kislota va suvning reaksiyaga kirishganini (% hisobida) aniqlang.

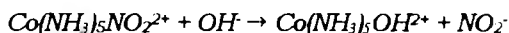
9. Ion kuchi 0,01 dan 0,04 gacha o'zgarganda reaksiyaning tezlik konstantasi qanchaga o'zgaradi?

10. Natriy persulfat bilan yod o'rtasidagi reaksiyaning tezlik konstantasi ion kuchi (I) o'zgarishi bilan quyidagicha o'zgaradi:

I mol / l	0,00245	0,00365	0,00445	0,00643	0,00848	0,11245
k , l / mol • sek	1,05	1,12	1,16	1,18	1,26	1,39

(4.1) tenglama asosida grafik usuldan Z' va Z'' ning qiymatini toping. Reaksiya tezligi persulfat ionlar va yod o'rtasidagi reaksiya tezligiga teng bo'lsa, persulfat ioni qanday zaryadga ega ($1+$ yoki -1) bo'ladi?

11. Quyidagi reaksiyaning



konstantasi o'rganilganda, ion kuchi $I = 5,61$ bo'lganda tezlik konstantasi $k = 5,164 \cdot 10^{-4}$ ga teng bo'lgan. Ion kuchi $I = 0$ ga teng bo'lganida tezlik konstantasi qancha bo'ladi?

12. Asetonning yodlanishi monoxlorsirka kislotasi mavjudligida tezlashadi. Monoxlorsirka kislotasining dissotsilanish muvozanat konstantasi $k_a = 1,41 \cdot 10^{-3}$ ga teng. Brensted tenglamasi bu reaksiya uchun quyidagi ko'rinishda bo'ladi: $k = 7,90 \cdot 10^{-4}$. Reaksiyaning k_H tezlik konstantasini aniqlang.

13. Reaksiya 400 K da olib borilganda aktivlanish energiyasi $E_1 = 29,824$ kJ/mol, qattiq katalizator mavjudligida aktivlanish energiyasi $E_2 = 26000$ J/mol ga

teng bo'lgan. Arrenius tenglamasidagi eksponensial oldidagi k_0 ikkala holda ham bir xil bo'lgan. Katalizator reaksiya tezligini necha marta orttiradi?

14. Ammiakning parchalanishi $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ katalizatorsiz olib borilganda 298 K da aktivlanish energiyasi $E = 320 \text{ kJ/mol}$ ga teng. Volfram (W) katalizator mavjudligida shu haroratda 163 kJ/mol ga, M_0 katalizator ishtirokida

$E_{\text{MO}} = 121,3 \text{ kJ/mol}$, temir Fe katalizator mavjudligida $E_{\text{Fe}} = 125,5 \text{ kJ/mol}$ ga teng bo'lgan. Osmiy Os katalizatorida $E_{\text{Os}} = 197 \text{ kJ/mol}$ ga teng bo'lgan. Katalizator mavjudligida reaksiya necha marta tezlashganligi aniqlansin, katalizator aktivlik qatori tuzilsin, aktiv kompleks aktivlanish entalpiyasi A hisoblansin.

15. Etil spirti ajralish reaksiyasi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ tezligi Al_2O_3 katalizator ishtirokida 650 K da $k_{\text{ef}} = 2,34 \text{ sek}^{-1}$ ga teng bo'lgan. Tezlik konstantasi harorat bilan $\lg$ — 6,06 - 4230 7° tenglamasiga muvofiq o'zgaradi. Katalizator yuzasida boradigan reaksiyaning aktivlanish energiyasini aniqlang.

16. Quyidagi jadvalda N benzoil-1 amino yog' kislotasi metil efirining ferment-ximotripsin ta'sirida gidroliz reaksiyasi kinetikasi ma'lumotlari keltirilgan. k_{kat} , k_m laming qiymatlarini toping.

$[\text{S}]_0 \cdot 10^2 \text{ m}$	2,24	2,24	1,49	1,49	1,12	1,12	0,90	0,90	0,75	0,75
$V_0 \cdot 10^2 \text{ m/sek}$	4,23	4,31	3,52	3,10	3,10	3,12	2,71	2,43	2,43	2,40

17. A ximotripsin fermenti bilan β efir gidrolizlanish reaksiyasining k_{kat} va k_m qiymatlarini quyidagi jadvalda keltirilgan ma'lumotdan foydalanib toping.

$[\text{S}]_0 \cdot 10^2 \text{ m}$	4,00	4,00	2,00	2,00	1,33	1,33	1,00	1,00	0,80	0,80
$V_0 \cdot 10^2 \text{ m/sek}$	9,7	10,0	7,77	7,87	0,51	6,41	5,50	5,51	4,80	4,72

18. Jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib, b efirining a ximotripsin katalizatori ta'sirida gidrolizlanish reaksiyasining kinetik parametrlari k_{kat} , k_m qiymatlarini toping.

$[\text{S}]_0 \cdot 10^4 \text{ m}$	1,5-30	1,5-30	1,7-65	0,510	0,51-0	0,383	0,38-3	0,38-3	0,30-6	0,30-6
$V_0 \cdot 10^2 \text{ m/sek}$	4,94	4,98	4,20	4,30	3,74	3,70	3,02	2,98	3,32	3,28

19. Quyidagi jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib, efirining

ferment - α - ximtripsin katalizatori mavjudligida borgan gidroliz reaksiyasining kinetik kattaliklari k_{kat} , k_m ni toping.

$[S]_0 \cdot 10^4 \text{ m}$	3,6	1,8	1,2	0,90	0,72
$V_0 \cdot 10^7 \text{ m/sek}$	1,94	1,84	1,75	1,67	1,50

20. A moddaning gidrolizlanish reaksiyasini lizosin fermenti tezlatadi.

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib, k_{kat} , k_m qiymatlarini toping.

$[S]_0 \cdot 10^2 \text{ m}$	1,00	1,00	0,08-0	0,80	0,67	0,65	0,55	0,50
$V_0 \cdot 10^6 \text{ m/sek-l}$	3,25	3,41	2,86	2,79	2,45	2,15	2,13	2,01

KATALITIK REAKSIYALAR KINETIKASIGA DOIR
FIZIK-KIMYOVIY KATTALIKLAR MA'LUMOTNOMASI

Fotokimyoviy reaksiyalarning kvant chiqimi

1-jadval

Dastlabki modda	Reaksiya mahsulotlari	Aktivlanayotgan molekula	Erituvchi	To'liq uzunligi, Å	Temperatura, °C	Chiqim
Br ₂ , H ₂	HBr	Br ₂	V gazsimon holat	5000-5780		0-2
Br ₂ , C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₁ Br	Br ₂	V gazsimon holati	4700		~1
H ₂ , Cl ₂	HCl	Cl ₂	V gazsimon holati	3030-5000	17-30	10 ⁴ -10 ⁶
Cl ₂ , CO	COCl ₂	Cl ₂	V gazsimon holati	4000-4360		10 ³
C ₂ H ₂	(C ₂ H ₂) _n polimer	C ₂ H ₂	V gazsimon holati	2150		9,2
CH ₃ CHO	H ₂ , CO	CH ₃ CHO	V gazsimon holati	3130		2
CH ₃ COCH ₃	C ₂ H ₆ , CO, CH ₄	CH ₃ COCH ₃	V gazsimon holati	3130	60	0,2
HCHO	H ₂ , CO	HCHO	V gazsimon holati	2500-3660		≤1
HJ	H ₂ , J ₂	HJ	V gazsimon holati	2070-2820	27	1,98-2,08
H ₂ S	H ₂ , S	H ₂ S	V gazsimon holati	2080		1,0
NO ₂	NO, O ₂	NO ₂	V gazsimon holati	<4000		2
N ₂ O	N ₂ , O ₂ , NO	N ₂ O	V gazsimon holati	Al-uchqunli spektr		~1

J_2, Fe^{2+}	J_3^-, Fe^{3+}	J_2	H_2O	3600-5790		~1
$J_2, HCOO^-$	J^-, CO	J_2	H_2O	3450-3500		15-25
CH_3COOH	CH_4, CO_2	CH_3COOH	H_2O	1850-2300		0,5
$HClO$	$HCl, HClO_3, O_2$	$HClO$	H_2O	3660-4360		~2
H_2O_2	H_2O, O_2	H_2O_2	H_2O	2750-3660		20-500
$K_2S_2O_8$	H_2SO_4, O_2	$K_2S_2O_8$	H_2O	2537	10-21	0,58
$Cl_2, C_6H_5CH_3$	$HCl, C_6H_5CH_2Cl$	Cl_2	$C_6H_5CH_3$	4050	17-50	27
$C_2H_4J_2$	C_2H_4, J_2	$C_2H_4J_2$	CCl_4	4360		25
Cl_2O	Cl_2, O_2	Cl_2O	CCl_4	4450		~1
Br_2, C_6H_6	C_6H_5Br, HBr	Br_2	C_6H_6	3000-5500		0,4-0,9

Vodorod ionlarining katalitik ta'sirini doimiysi

$$k = Ae^{-E/RT}$$

2-jadval

Reaksiya	$A, \text{sm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$	E_{akt}	
		j/mol	kcal/mol
$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_3OH$	$4,54 \cdot 10^{11}$	72,0	17,2
$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$	$3,61 \cdot 10^{13}$	72,4	17,3
$N_2CHCOOC_2H_5 + H_2O \rightarrow HOCH_2COOC_2H_5 + N_2$	$4,33 \cdot 10^{15}$	73,2	17,5
$\alpha\text{-Glyukoza} \rightarrow \beta\text{-glyukoza}$	$3,67 \cdot 10^{14}$	79,5	19,0
$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2C(OH)CH_3$	$3,94 \cdot 10^{13}$	86,2	20,6

Ba'zi katalitik reaksiylarning aktivlanish energiyasi

3-jadval

Spirt	E_{akt}		Spirt	k	
	kJ/mol	kcal/mol		kJ/mol	kcal/mol
C_2H_5OH	62,8	15,0	$n\text{-}C_4H_9OH$	51,9	12,4
$n\text{-}C_3H_7OH$	50,6	12,1	$izo\text{-}C_4H_9OH$	25,1 73,2*	6,0 17,5*

*Katalizator nikel

Spirt	E_{akt}		Spirt	k	
	kdj/mol	kcal/mol		kdj/mol	kcal/mol
$n\text{-}C_3H_7OH$	119,5	28,5	$izo\text{-}C_3H_7OH$	109,0	26,0

**25°C temperaturada suvli eritmalardagi elektrolitlarning
diffuziya koeffitsiyenti**

4-jadval

Modda- лар	D·10⁵ (sm²/sek) (турли konsentrasiyadagi), mol/l									
	0,000	0,001	0,003	0,005	0,010	0,05	0,1	0,5	1,0	3,0
BaCl ₂	1,385	1,320	1,283	1,265	—	1,179	1,159	1,151	1,179	—
CaCl ₂	1,335	1,249	1,201	1,179	—	1,121	1,110	1,140	1,203	1,265
LaCl ₃	1,293	1,175	1,126	1,105	—	—	—	—	—	—
LiCl	1,366	1,345	1,331	1,323	1,312	1,28	1,27	1,28	1,30	1,43
KCl	1,993	1,964	1,945	1,934	1,917	1,864	1,844	1,850	1,892	2,112
KClO ₄	1,871	1,845	1,835	1,829	1,790	—	—	—	—	—
KNO ₃	1,928	1,899	1,879	1,866	1,846	—	—	—	—	—
MgCl ₂	1,249	1,187	1,158	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	1,610	1,585	1,570	1,560	1,545	1,507	1,483	1,474	1,484	1,565
NaNO ₃	1,568	—	—	1,516	1,503	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	1,230	1,175	1,147	1,123	—	—	—	—	—	—
ZnSO ₄	0,846	0,748	0,724	0,705	—	—	—	—	—	—

Qattiq jismlardagi diffuziya koeffitsiyenti

5-jadval

Diffuziyaga yo'naltiruvchi modda	Diffu- zion muhit	D, sm ² /sek	Diffuziyaga yo'naltiruvchi modda	Diffu- zion muhit	D, sm ² /sek
S	α-Fe	$2 \cdot 10^{-2} e^{-\frac{26100}{RT}}$	Fe	FeO	$0,118 e^{-\frac{28700}{RT}}$
	γ-Fe	$1,9 \cdot 10^{-2} e^{-\frac{25900}{RT}}$		Fe ₂ O ₃	$4,0 \cdot 10^{-15} e^{-\frac{112000}{RT}}$
Co	CoO	$2,15 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{34500}{RT}}$		Fe ₃ O ₄	$5,2 e^{-\frac{45000}{RT}}$
Cu	Fe	$3,0 e^{-\frac{6100}{RT}}$	H ₂	α-Fe	$2,2 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{2900}{RT}}$
	Ni	$1,01 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{15500}{RT}}$	N ₂	α-Fe	$6,6 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{18400}{RT}}$
	PbS	$5,0 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{1700}{RT}}$	Pb	PbS	$1,3 e^{-\frac{41800}{RT}}$
Fe	Cu	$1,6 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{98020}{RT}}$			

FIZIK KIMYOVIY KATTALIKLAR MA'LUMOTNOMASIGA KIRITILGAN KIMYOVIY TERMINLARNING IZOHI (GLOSSARIY)

№	O'zbek	Ingliz	Рус	So'zning ma'nosi	смысл слов
1	Angstrom	Angstrom	Ангстрем	Å, uzunlik o'lchov birligi 1 Å = 10 ⁻⁸ sm	Величина, используемая для измерения размера атомов. 1Å = 10 ⁻⁸ см.
2	Katod	Katod	Катод	galvanik elementlarning manfiy qutbi	Отрицательный заряд гальванического элемента.
3	Anod	Anod	Анод	galvanik elementlarning musbat qutbi	Положительный заряд гальванического элемента.
4	Broun harakati	Brownian movement	Броуновское движение	Dispers faza zarrachalarini tartibsiz harakati	Хаотическое движение частиц дисперсной фазы
5	Gel	Gel	Гель	Dispers fazasi suyuq, dispersion muhit qattiq bo'lgan dispers sistema	Дисперсная система состоящая из жидкой дисперсной фазы и твердой дисперсионной среды
6	Gomogen sistema	Homogeneous systems	Гомогенная система	bir fazadan iborat sistemalarga aytiladi	Система состоящая из одной фазы.
7	Geterogen sistema	Heterogeneous system	Гетерогенная система	ikki va undan ortiq fazadan iborat sistema	Система состоящая из двух или более фаз
8	Daniel element	Daniel element	Элемент Даниэля	Mis (II) sulfat va rux sulfat eritmalaridan iborat galvanik element	Гальванический элемент, состоящий из медного и цинкового электрода
9	Dipol	Dipole	Диполь	qutblangan molekular	Полярные молекулы
10	Dipol momenti	Dipole moment	Дипольный момент	qutblangan molekularning qutblanish darajalari	Степень поляризации молекул
11	Disperslik	Dispersion system	Дисперсность	dispers fazaning maydalanish darajasi	Степень измельченности дисперсной фазы
12	Dissotsiylanish darajasi	Degree of dissociation	Степень диссоциации	eritmada ionlarga ajralgan molekularlar sonini umumiy erigan molekularlar soniga nisbati	Отношение число диссоциированных молекул на общее число растворенных молекул
13	Diffuzion potensial	Diffusion potencial	Диффузионный потенциал	Elektrolit eritmalarida konsentratsiyalar farqi natijasida hosil bo'ladigan potensial	Потенциал образующийся в растворе электролита в результате разности концентраций
14	Dielektrik	Dielectric	Диэлектрик	elektr tokini o'tkazmaydigan jisim	Тело не проводящий

					электрический ток
15	Yonish issiqligi	Heat of combustion	Теплота горения	1 mol modda to'la yonganda ajralib chiqadigan issiqlik	Теплота выделяемая при полном сгорании 1 моль вещества
16	Izomorfizm	Isomorphism	Изоморфизм	Moddalarning kristall tuzilishlari bir-biriga yaqin bo'lishi	Близкие по кристаллической структуре вещества
17	Izoterma	Isotherma	Изотерма	Jarayonlarni o'zgarmas haroratda amalga oshishi	Протекание процесса при постоянной температуре
18	Izotonik koeffitsiyent	Isotonical coefficient	Изотоник коэффициент	elektrolit eritmalar uchun tuzatish koeffitsiyenti	Коэффициент поправки для растворов электролитов
19	Ichki energiya	Inner energy	Внутренняя энергия	Moddani tashkil etuvchi barcha zarrachalarni potensial va kinetik energiyalar yig'indisi	Сумма кинетических и потенциальных энергий всех частиц вещества
20	Ionlar harakatchanligi	Mobility of ions	Подвижность ионов	Ionlarni eritmada harakatlanish qobiliyati	Способность движение ионов в растворе
21	Issiqlik sig'imi	Thermal heat capacity	Теплоёмкость	Moddani issiqlik yutish qobiliyati	Способность вещества поглощать теплоты
22	Kataliz	Catalyst	Катализ	kimyoviy reaksiyalar tezligiga katalizatorlar ta'sirini o'rganish	Катализ-изучения действия катализатора на скорость химической реакции
23	Krioskopik doimiy	Constant of cryoscopy	Постоянная криоскопии	Ertuvchining tabiatiga bog'liq bo'lgan o'zgarmas kattalik	Постоянная величина, зависящая от природы растворителя
24	Kimyoviy muvozanat	Chemical equilibrium	Химическая равновесия	to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligi tenglashgan holat	Состояние при выравнивание прямой и обратной реакции
25	Kristall moddalar	Crystal substances	Кристаллические вещества	Molekula yoki ionlari tartibli joylashgan qattiq moddalar.	твёрдые вещества в которых молекулы или ионы упорядоченно расположены
26	Normal eritma	Normal solutions	Нормальные растворы	1 ltr eritmada erigan moddaning grammi ekvivalent miqdori	Грамм эквивалент вещества в 1 л растворе
27	Standart vodorod elektrod	Standart hydrogen electrode	Стандартный водородный электрод	Potensialning kiymati shartli nol deb kabul kilingan vodorod elektrod	Стандартный водородный электрод потенциал которого условно принят за ноль.
28	O'zgarish issiqligi (yoki o'tish issiqligi)	Heat of transition	Теплота перехода	Moddani bir fazadan ikkinchi fazaga o'tish issiqligi	Теплота перехода вещества из одной фазы в другую
29	Metastabil holat	Metastable state	Метастабильное состояние	Fazaning bekaror holati	Неустойчивое состояние фазы

30	Mikron	Micron	Микрон	Zarrachani ulchov birligi	Единицы измерения частиц
31	Metallar korroziyasi -	Corrosion of metals	Коррозия металлов	metallarning tashkiloti' sir natijasida yemirilishi	Разрушение металлов под внешних действий
32	Osmotik bosim	Osmatical pressure	Осмотическое давление	yarim o'tkazgich membrana orqali erituvchi molekulalarini eritmaga uz-uzidan utishi	Самостоятельное переход растворителя в раствор через полупроницаемой мембраны
33	Parsial bosim	Partial pressure	Парциальное давление	gazlar aralashmasidagi ayrim gaz xissasiga to'g'ri keladigan bosim	Давление индивидуальных газов в смеси газов
34	Refraktometriya	Refractometry	Рефрактометрия	moddani yorug'lik nurini sindirish kurashtirishini aniqlash	определение преломления света веществом
35	Reaksiya tezligi	Rate of reaction	Скорость реакции	Reaksiyada ishtirok etuchi moddalarning konsentratsiyasini vaqt birligi ichida o'zgarishi	Изменение концентрации реагирующих веществ за единицу времени
36	Kritik xarorat	Critical temperature	Критическая температура	Moddani bir fazadan ikkinchi fazaga utish temperaturasi	Температура фазового превращения вещества
37	Reaksiyaning issiqlik effekti	Thermal effect of reaction	Тепловой эффект реакции	kimyoviy reaksiyalar vaqtida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori	теплота выделяемая или поглощаемая при химических реакций
38	Solishtirma og'irlilik (zichlik)	Specific weight	Удельный вес	modda massasini uning hajmiga bo'lgan nisbati	отношение массы к объему
39	Solishtirma hajm	Specific volume	Удельный объем	1 g suyuq modda egallagan hajm	объем занимаемый 1г жидкого вещества
40	Tashish soni	Number of transfer	Число переноса	elektrolit eritmasidagi ionlarning vaqt birligi ichida elektr maydoni ta'sirida tashib o'tgan elektr zaryadi	число зарядов перенесенных ионами под действием электрической поля за единицу времени
41	Termik analiz	Thermal analysis	Термический анализ	Ikki komponentli sistemalarni kaynash yoki suyuklanish temperaturalarini tarkibga bog'liqligini urganadigan usul	Метод определяющий зависимости температуры плавления или кипения от состава
42	Termodinamika	Thermodynamics	Термодинамика	issiqlik energiyasini boshka tur energiyalarga aylanishini urganadi	изучает превращения тепловые энергии в другие виды энергии
43	Termodinamik xossalari	Thermodynamical properties	Термодинамические свойства	Sistemani xarorat, bosim, hajm va tarkibga bog'liq bo'lgan xossalari	Свойства системы, зависящие от температуры, давления, объема и состава
44	Termostat	Thermostate	Термостат	sistema xaroratini doimiy saqlab	Прибор поддерживающий

				turadigan qurilma.	постоянной температуры системы.
45	Termokimyoy	Thermo-chemistry	Термохимия	Kimyoviy va fizik jarayonlarni issiklik effektlarini urganadigan bilim	Термохимия - раздел изучающий тепловые эффекты химических и физических процессов.
46	Hosil bo'lish issiqligi	Heat of formation	Теплота образования	Oddiy moddalardan 1 mol murakkab moddani hosil bulishida ajraladigan yoki yutiladigan issiklik miqdori	Тепловой эффект - выделяемая или поглощаемая теплота при образовании из простых веществ одного моля сложного вещества.
47	Uchlama nuqta	Triple point	Тройная точка	Xolat diagrammasidagi uchta faza muvozanatda turgan nuqda	Точка равновесия между тремя фазами в диаграмме состояния
48	Faza	Phase	Фаза	Geterogen sistemani boshqa kismalaridan chegara sirt bilan ajralgan bir xil tarkib va bir xil termodinamik xossalarga ega bulgan gomogen kismi	Гомогенная часть гетерогенной системы отделенная от других частей поверхностью раздела, имеющая одинаковый состав и одинаковые термодинамические свойства
49	Fotokimyoviy reaksiya	Photochemical reactions	Фотохимические реакции	yorug'lik ta'sirida boradigan kimyoviy reaksiyalar.	Химические реакции протекающие под действием света.
50	Ebuloskopik doimiylik	Ebuloskopical constant	Эбулоскопическая постоянная	1 mol modda eriganda erituvchining kaynash temperaturasini necha gradusga o'rtishini kursatadi	Равная поведению температуры кипения растворителя при растворении 1 моль вещества
51	Evtetik nuqta	Point of obtectics	точки эвтектики	Ikki ta qattiq moddalar aralashmasini suyuqlanmalarini eng past qutish temperaturasi	Самая низкая температура отвердения расплава двух твердых веществ
52	Elektr o'tkazuvchanlik	Electroconductivity	Электропроводимость	eritmalarining elektr o'tkazish qobiliyati.	Способность электропроводности растворов.
53	Eruvchanlik ko'paytmasi	Product of solubility	Произведения растворимости	qiyin erytidigan elektrolitlarning to'yingan eritmalaridagi konlar konsentratsiyalarining ko'paytmasiga teng	Произведения растворимости - произведение концентрации ионов в растворе труднорастворимых электролитов
54	Erish issiqligi	Heat of solubility	Теплота растворения	1 mol (yoki 1 g) modda eriganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiklik.	Теплота поглощения или выделения при растворении одного моля (или одного

					грамма) вещества.
55	kimyoviy kinetika va kataliz	Chemical kinetics and catalyst	Химическая кинетика и катализ	fanni bo'limi	Раздел предмета
56	termodinamik sistema	Thermodynamical systems	Термодинамическая система -	Tashqi muhitdan ajratib olingan modda yoki moddalar to'plami.	Вещество или группа веществ отделенные от внешней среды
57	termodinamik parametrlar	Thermodynamical parameters	Термодинамические параметры -	Bosim, temperatura, hajm	температура, давление, объем
58	termodinamika postulatlari	Thermodynamical postulate	Термодинамические постулаты -	termodinamika qonunlari	закон термодинамики
59	bosim	Pressure	Давление	bosim	давление
60	Muvozanat konstantasi	Equilibrium Constant	Константа равновесия	kimyoviy kattalik	химическая величина
61	Ish	Work	Работа	Uzatilayotgan energiya ning umumiy me yori	Общая мера передаваемой энергии является работа
62	Adiabatik jarayon	Adiabatical process	Адиабатические процессы -	Issiklik o'zgar mas bo'lganda boradigan jarayon.	Процессы при постоянной теплоте
63	siklik jarayon	Cycle process	Циклические процессы	Avalgi holatiga qaytadigan jarayon	Процесс возвращающая в начальное состояние
694	Izoparametrik jarayon	Izoparametrical process	Изопараметрические процессы -	O'zgar mas parametrlarda amalga oshadigan jarayonlar.	Изучения процессов при постоянных параметров
65	Sistemaning asosiy parametrlari	The best parameters of system	Основные параметры системы	bosim, temperatura, molyar hajm va konsentrasiya	Основные системы параметры : давление, температура, молярный объем, концентрация
66	Holat tenglamalari	Equation of state	Уравнение состояния -	sistemaning parametrlarini o'zaro bog'lab turuvchi tenglamalar	уравнение связывающие параметров системы
67	Holat funksiyalari	Function of state	Функции состояния	sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, sistema ushbu holatga qanday yo'l bilan kelishiga bog'liq bo'lmagan funksiyalar	параметры зависящие от состояния системы.
68	Gibbsning fundamental tenglamasi	The base equation of Gibbs	Фундаментальное уравнение Гиббса -	sistemaning barcha termodinamik parametrlari va termodinamik funksiyalarini bog'lab turuvchi differensial tenglama	дифференциальная уравнения связывающие все термодинамические параметры и функции
69	Entalpiya	Entalpiya	Энтальпия -	o'zgar mas bosimdag i issiqlik effekti	тепловая энергия превращения системы при постоянном давлении

70	Reaksiyaning standart entalpiyasi	Standart entalpiya of reaction	Стандартное энтальпий реакции -	T=298 K va R=101,32 kPa xolatdagi sistemaning entalpiyasi.	Энтальпийные системы при T=298 K va R=101,32 kPa
71	Reaksiya tartibi	Reaction Order	Порядок реакции	Reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffitsientlar yig'indisi	Сумма стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции
72	0-tartibli reaksiya	-zero-order reactions	Реакции 0-порядка	Tezligi moddalar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmagan reaksiyalar.	Реакции скорости которых независят от концентрации вещества
73	1- tartibli reaksiya	-first order reactions	Реакции 1-порядка	Tezligi moddalar konsentratsiyasining birinchi darajasiga bog'liq bo'lgan reaksiyalar.	Реакции скорость которых зависит от первой степени концентрации вещества
74	2-tartibli reaksiya	-second order reactions	Реакции 2-порядка	Tezligi moddalar konsentratsiyasining ikkinchi darajasiga bog'liq bo'lgan reaksiyalar.	Реакции скорости которых зависят от второй степени концентрации вещества
75	Interpolyatsion tenglamalar	Interpoligacional equation	Интерполиционные уравнения -	Issiqlik sig'iminining turli haroratlardagi tajribaviy qiymatlarini ifodalovchi empirik darajali qatorlar	Ряд степени эмпирических уравнений для теплоемкостей
76	Maksimal foydali ish	Maximal work	Максимальная полезная работа -	qaytar jarayonlarda bajarilgan ish maksimal bo'ladi.	Работа обратимых процессов
77	Termodinamik potentsiallar	Thermo dynamical potential	Термодинамический потенциал -	ayirmasi maksimal foydali ishgа teng bo'lgan holat funksiyalari termodinamik potentsiallar deyiladi	Изотермический и изобарно-изотермический потенциалов, значения которых равны максимальной работе
78	Gibbs energiyasi	Gibbs energy	Энергия Гиббса -	izobar-izotermik potentsial	Изобарно-изотермический потенциал
79	Gelmgois energiyasi	Gelmgois energy	Энергия Гельмгольца-	izoxor-izotermik potentsial	изохорно-изотермический потенциал
80	Bog'langan energiya	Energy of bonding	Связанная энергия -	Ichki energiya yoki entalpiyaning ishgа aylanmaydigan qismi	Часть внутренней энергии или энтальпии не превращающаяся в работу.
81	Standart termodinamik funksiyalar	Standart thermodynamical functions	Стандартные термодинамические функции -	standart sharoitlardagi Gibbning standart energiyasi, standart entalpiya va standart entropiya.	В стандартных условиях энергии Гиббса, стандартная энтальпия и стандартная энтропия

82	standart sharoit	Standart state	Стандартное состояние	T=298K va R=101,32 kPa sharoitdagi xolati	Состояние системы при T=98 K и P=101,32kПа
83	Qattiq eritmalar	Hard solution	Твердые растворы -	Erituvchi va erigan moddalar qattiq bo'lgan eritmalar	Растворы состоящие из твердого растворенного вещества и твердого растворителя.
84	Qaynash haroratining ko'tarilishi	Increasing of boiling temperature	Повышение температуры кипения -	Erituvchida modda eriganda uning qaynash temperaturashni o'rtishi	Повышение температуры кипения растворителя при растворении в нем вещества
85	O'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imi	Thermal heatcapacity at constant pressure	Теплоёмкость при постоянном давлении -	izobarik sharoitda olingan issiqlik sig'imi	Теплоёмкость полученный в изобарическом условии
86	O'tkazgich qarshiligi	Electroconductivity	Сопротивление проводника	O'tkazgichni tok o'tishiga ko'rsatadigan qarshiligi	Сопротивление проводника при прохождении тока.
87	taqqoslash elektrodi	Electrodes of comparison	Сравнительные электроды -	Potensialning qiymati ma'lum bo'lib, uning yordamida boshqa elektrodnlarning potensili qiymatlari aniqlanadi.	Электрод, значение которых известны, с помощью которых определяют значения потенциалов другого электрода
88	Elektrod turlari	Types of electrodes	Виды электродов	Elektrodlar bir nechta turga bo'linadi	Электроды делятся на виды
89	Metal elektrodnlari	-metal electrodes	Электрод металла	Eritmaga tushirilgan metall	Металл опущенный в раствор
90	Gaz elektrodnlari	-gase electrodes	Газовые электроды	Gazni adsorbsiyalagan inert metallidan va elektrolit eritmasidan tashkil topgan elektrod	Электроды состоящие из инертного металла, сорбированного газа и раствора электролита
91	Shisha elektrodi	-the glass electrode	Стеклоинный электрод	Yupqa shishaga eritma va metall tushurilib, kislotaga eritmasiga joylashtirilgan elektrod	Электрод состоящий тонкого стекла заполненного раствором с металлом, опущенного в кислоту.
92	Elektroliz	Electrolysis	Электролиз -	Elektrolitlarni elektrodnlarda elektr tok ta'sirida parchalanishi.	Разложение электролитов под действием электрического тока
93	Ekstraksiya	Extraction	Экстракция -	Ajratish	Разделение растворов
94	kolloid eritma	Colloid solutions	Коллоидные растворы -	dispers faza o'lchami 1-100nm bo'lgan dispers sistema	Дисперсная система с дисперсной фазой 1-100 нм
95	real eritma	Real solutions	Реальные растворы -	ideal eritma qonunlariga bo'yusmaydigan eritma	Растворы не подчиняющиеся законам идеальных растворов

96	Shisha elektrod	Glass electrode	Стекло́нные электро́ды -	Shisha elektrod	Стекло́нный электро́д – ионоселективный электро́д
97	Cheksiz elektr o'tkazuvchanlik	Enaless electroconductivity	Бесконечное электропроводность	eritmalarıni cheksiz suyuqltirilganda elektr o'tkazuvchanlik qiymatlari	Значение электропроводности при бесконечном разбавлении растворов
98	bug' bosim	Pressure of steam	Давление пара -	Bug'ning molekularini idish devoriga urilishi.	Ударение молекула пара об стенки посуды.
99	Nernst tenglamasi	The Nernst Equation	Уравнение Нерста -	Elektrod potentsialini eritmaning konsentratsiyasiga bog'lanishni ko'rsatadi.	Зависимость значения потенциала электрода от концентрации
100	ingibitorlar	Inhibitors	Ингибиторы -	reaksiyani sekinlashtiruvchi moddalar	Замедляющие реакцию ингибиторы
101	Kataliz	Catalysis	Катализ -	Turli moddalar ta'sirida reaksiya tezligini oshirishni kataliz deb ataladi.	При действии различных веществ ускоряющих скорость реакции
102	gomogen kataliz	Nomogeneous catalysis	Гомогенный катализ -	Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar va katalizator bir fazada bo'ladi.	Катализаторы образуют единую фазу с реагирующими веществами
103	geterogen kataliz	Heterogeneous catalysis	Гетерогенный катализ -	Katalizator va reaksiya muhit xar xil fazalarda bo'ladi.	При гетерогенном катализе химическая реакция идет на границе раздела фаз.
104	ideal gaz holat tenglamasining	Equation of ideal state of gas	Уравнение состояния идеального газа -	ideal gazning bosim, temperatura o'zgarish bo'lgandagi qiymatlari	математические соотношения в разных процессах
105	izotermik siqilish	Isothermal pressing	Изотермическое сжатие -	harorat doimiy bo'lganda bosimning o'rtishi	Увеличения давления при постоянной температуре
106	termik kengayish	Thermal expansion	Термическое расширение -	termodinamikaning nolinch qonuni	нулевой закон термодинамики
107	standart bosim	Standart pressure	Стандартное давление -	odatda 1 atm ga teng	равно 1 атм
108	absolyut nol	Absolute nought	Абсолютная ноль -	xarorat 273K	температура при 273K

109	Molekulyar-kinetik nazariya	Molecular - kinetical theory	Молекулярно - кинетическая теория -	modda xossalarni ifodalavchi nazariya	теории
110	tebranma harakat	Asccillating processes	Колебательное движение -	tebranma harakat	
111	tabiiy jarayonlar	Natural processes	Самопроизвольные процессы -	Sistemani muvozanat holatga yaqinlashtiradigan va atrof muhitning ta'siridir boradigan jarayonlar	процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды
112	Korroziya Inhibitorlari	Inhibitor of corrosion	Ингибиторы коррозии -	korroziyadan ximoyahovchi	уменьшают скорость процесса коррозии
113	Azeotrop aralashmalar	Azeotropes	Азеотропические смеси -	Bug' va suyuq fazalarda tarkibi bir xil bo'ladigan suyuqliklar aralashmasi.	Смеси двух жидкостей состав которой одинаков в жидкой и паровой фазе.
114	Gidroliz darajasi	Degree of hydrolysis	Степень гидролиза -	gidrolizlangan molekulalar miqdorining erigan modda molekulalarining umumiy miqdoriga nisbatiga teng	отношение концентрации образовавшегося гидроксида к начальной концентрации соли
115	Gidroliz konstantasi	constant of hydrolysis	Константа гидролиза -	kimyoviy kattalik	Химическая величина
116	colidus	solidus	солидус	turli tarkibdagi eritmaning kristallanishini oxirgi haroratini kursatuvchi chiziq	линия отвечающая температурам конца равновесной кристаллизации раствора различного состава
117	polimolekulyar adsorbsiya	polymolecular adsorption	полимолекулярная адсорбция	sorbent sirt yuzasida bir nechta sorbat qavatlari hosil bo'lishi	Образование нескольких слоев молекул сорбтива
118	energiya aktivatsii	energy of activation	активационная энергия	molekulani faol xolatga o'tkazish uchun zarur bo'lgan energiya	энергия которой расходуется для активации молекул
119	adgezsiya	adgezsiya	адгезия	turli fazalardagi moddalar zarrachalari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarining namoyon bo'lishi	молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз
120	kogezsiya	kogezsiya	когезия	ayni fazadagi modda zarrachalari orasida o'zaro tortishish kuchlarining namoyon bo'lishi	сцепление однородных молекул, атомов или монов которое включает все виды межмолекулярного и межатоминого притяжения внутри одной фазы

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. SH.M.Mirziyoyev. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob xalqimiz bilan birga quramiz. – T. “O‘zbekiston”, 2017. – 488.
2. SH.M.Mirziyoyev. Qonun ustuvorligi va inson manfaatlarini ta’minlash-yurt taraqqiyoti va xalq farovonligining garovi. – T. “O‘zbekiston”, 2017. – 48.
3. SH.M.Mirziyoyev. Erkin va farovon demokratik O‘zbekiston davlatini birgalikda barpo etamiz. – T. “O‘zbekiston”, 2017. – 56.
4. А.Эткинс. Физическая химия, том-2, изд-во «Мир», Москва, 2010 г.
5. A. Atkins. Physical Chemistry. W.H. Freeman and Company, New york, 2006.
6. Raymond Chang, John W. Thoman, JR. Physical Chemistry for the Chemical Sciences, University Sciences Books, 2014.
7. А.И.Артеменко, В.А.Малеванный, «Справочное руководство по химии», М. «Высшая школа», 1990 г.
8. H.R. Rustamov, «Fizik kimyo», Toshkent, «O‘zbekiston», 2000 yil.
9. А.Г.Стромберг, Д.П. Семченко. «Физическая химия», М. «Высшая школа» 2001 г.
10. Sh.P.Nurullaev, X.R. Rustamov. «Texnologik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslari», Toshkent, 2002 yil «Mexnat».
11. X.Rustamov, Sh.Nurullaev. Texnologik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslaridan masalalar to‘plami, Toshkent, «O‘qituvchi», 2002 yil.
12. X.Rustamov, B.Hasanov, Sh.Nurullaev. Fizikaviy kimyodan masalalar to‘plami, Toshkent, «Ta’lim», 2009 yil.
13. X.Rustamov, Sh.Nurullaev. Fizikaviy kimyo, Toshkent, Fan va texnologiya, 2011 yil.
14. А.Д.Зимон, Н.Ф.Лещенко. Физическая химия, М., «Химия», 2000 г.
15. Ю.Г.Фролов, В.В. Белик. Физическая химия, М., «Химия», 1993 г.
16. К.С.Краснов. Физическая химия. Изд.2-е, перераб. И доп., Ч-1,2, М., «Высшая школа», 1995 г.
17. Fizik-kimyodan amaliy mashg‘ulotlar (B.N.Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar – X.Ch. Akbarov, R.S. Tillaev), T., O‘zbekiston, 1999 yil.

- 18.Sh.P.Nurullaev. Fizikaviy kimyo (*chet el o'quv adabiyotlari ma'lumotlari bilan boyitilgan va qayta ishlangan nashri*), T., "Iqtisod-moliya", 2016 yil.
- 19.S.N. Aminov va boshqalar. Fizik va kolloid kimyodan amaliy mashg'ulotlar, T., Fan, 2006 yil.
- 20.Sh.P.Nurullaev, A.J.Xoliqov, J.S.Qayumov. Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo (Fizikaviy kimyo qismi). – T., "Iqtisod-moliya", 2018, - 260 bet.

So'z boshi	3-4
I-bob. Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi	5-7
1.1. Elektrodlarda boradigan jarayonlar va ularni termodinamikasi.	7-9
1.2. Elektrod potentsiallarini hosil bo'lishi va ularning xillari	9-25
1.3. Galvanik elementlar va uning turlari	25-39
1.4. Potensiometrik titrlash	39-50
Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasiga tegishli amaliy <i>mashq va misollar</i>	50-60
Mustaqil ravishda yechish uchun masalalar	61-64
Ko'p variantli masalalar	64-65
Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasiga doir fizik-kimyoviy kattaliklar ma'lumotnomasi	66-79
II-bob. Elektroliz	80-82
2.1. Elektrod jarayoni asoslari (qutblanish, ajralish potentsiali va ajralish kuchlanishi).	82-96
2.2. Qo'sh elektr qatlamini tuzilishi, tezligi va elektrolizning amaliy ahamiyati	96-109
2.3. Metallarni elektrokimyoviy korroziyasi va undan saqlash usullari	109-115
Elektroliz jarayoni bo'yicha <i>mashq va misollar</i>	115-117
Mustaqil ravishda yechish uchun masalalar	117-118
Elektroliz jarayoni termodinamikasiga tegishli fizik-kimyoviy kattaliklar ma'lumotnomasi	119-130
III-bob. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi	131
3.1. Kimyoviy reaksiyalar tezligi va reaksiyalarni kinetik jihatdan sinflanishi	131-137
3.2. Oddiy va murakkab reaksiyalar kinetikasi	137-150
3.3. Oqimda (dinamik sharoitda) boruvchi reaksiyalar va reaksiyalar tezligiga haroratni ta'siri	150-169
3.4. Zanjir reaksiyalar va ularni borish asoslari	169-180
3.5. Fotokimyoviy va topokimyoviy reaksiyalar	180-185
Kimyoviy reaksiya kinetikasi bo'yicha amaliy <i>mashq va misollar</i>	185-208
Mustaqil ravishda yechish uchun masalalar	208-230

Ko'p variantli masalalar	230-231
Kimyoviy reaksiyalar kinetikasiga doir fizik-kimyoviy kattaliklar ma'lumotnomasi	232-240
IV-bob. Katalitik reaksiyalar	241-242
4.1. Kataliz jarayonining umumiy prinsiplari	242-243
4.2. Kataliz jarayonlarini turlari	243-251
4.3. Katalizator aktivligiga turli parametrlar (faktorlar)ning ta'siri	251-259
4.4. Katalizning nazariyalari	259-273
Katalizatorlar ishtirokida boradigan kimyoviy reaksiyalar bo'yicha amaliy mashq va misollar	273-274
Mustaqil ravishda yechish uchun masalalar	274-278
Katalitik reaksiyalar kinetikasiga doir fizik-kimyoviy kattaliklar ma'lumotnomasi	279-281
Fizikaviy kimyo fani bo'yicha ayrim atamalar izohi (<i>glossariy</i>)	282-290
Foydalanilgan adabiyotlar.	291-292

Бичими 60x84^{1/16}. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табоғи: 18.25. Адади 100. Буюртма № 90.

Гувоҳнома reestr № 10-3719
“Тошкент кимё технология институти” босмаҳонасида чоп этилган.
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.