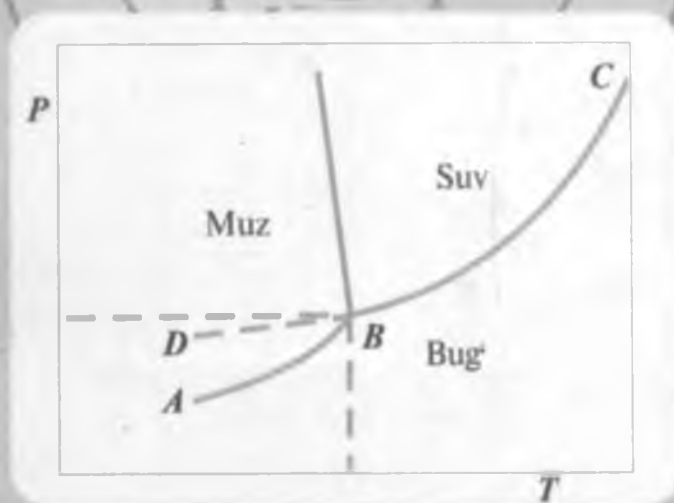


G'. RAHMONBERDIYEV, T. DO'STMURODOV,
A. SIDIQOV

FIZIK VA KOLLOID KIMYODAN MASALALAR





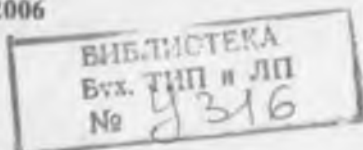
327
**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI**

**G'. RAHMONBERDIYEV, T. DO'STMURODOV,
A. SIDIQOV**

**FIZIK VA KOLLOID KIMYODAN
MASALALAR**

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
tomonidan o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan

Toshkent — 2006



G'. Rahmonberdiyev, T. Do'stmurodov, A.S. Sidiqov. Fizik va kolloid kimyodan masalalar. T., «Fan va texnologiya», 2006, 192 bet.

Ushbu o'quv qo'llanma namunaviy dastur asosida yozilgan. Unda fizik va kolloid kimyoning asosiy mavzulari yuzasidan misol va masalalar yechishga doir uslubiy ko'rsatmalar hamda mustaqil ishlash uchun misol va masalalar to'plami keltirilgan.

O'quv qo'llanma fizik va kolloid kimyo fanlarini o'rganadigan bakalavriatning barcha yo'nalishlari talabalariga mo'ljallab yozilgan.

Taqrizchi: **R.S. Tillayev** — O'zbekiston Milliy Universitetining «Fizik va kolloid kimyo» kafedrası mudiri, professor

ISBN N 978-9943-10-013-8

© «Fan va texnologiya» nashriyoti, 2006 y.



SO'Z BOSHI

Misol va masalalar yechish "Fizik va kolloid kimyo" fanini o'rganish jarayonida va talabalarining mustaqil ishlarini tashkil qilishda muhim amaliy mashg'ulot hisoblanadi. Fanning har bir bo'limini o'rgangandan so'ng, shu bo'limga oid misol va masalalar yechilsa, olingan nazariy bilim mustahkamlanadi, talabaning mustaqil mulohaza yuritish va fikrlash qobiliyati o'sadi.

Ushbu uslubiy qo'llanma bakalavrlar tayyorlash uchun o'quv reja va dasturlar asosida yozilgan bo'lib, fizik va kolloid kimyo fanini o'rganadigan yo'nalishlar talabalari bilimlarini oshirishga va mustahkamlashga, iqtidorli talabalar bilan auditoriyadan tashqari mashg'ulot o'tkazish hamda kimyo olimpiadalariga ularni tayyorlashga mo'ljallangan.

Qo'llanmada, namunaviy dasturga muvofiq fizik va kolloid kimyoning muhim mavzulari yuzasidan misol va masalalar tanlangan hamda tuzilgan. Talabalarining misol va masalalarni qiyinchiliksiz yechishlarini ta'minlash maqsadida, har bir mavzu yuzasidan qisqacha nazariy ma'lumot, masalalar yechish uslublari ko'rsatilgan, misollardan namunalar va mustaqil ishlash uchun misol va masalalar to'plami keltirilgan.

1 bob. ASOSIY GAZ QONUNLARI

Gazning holati uning harorati (T), bosimi (R) va hajmi (V) bilan ifodalanadi. Agar gazning harorati 273°K ga, bosimi esa normal atmosfera ($101,325\text{ kPa}$ yoki 760 mm. sim. ust.) bosimiga teng bo'lsa, gazning bunday sharoitiga — normal sharoit deyiladi. Shu sharoitdagi hajm V_0 , bosim P_0 va harorat T_0 bilan belgilanadi.

Haroratning xalqaro o'lchov birligi sifatida SI sistemasida 1 kelvin (K) qabul qilingan. Haroratni amalda o'lchashda Selsiy ($^{\circ}\text{C}$) darajalaridan foydalaniladi:

1 Selsiy daraja = 1°C .

Kelvin shkalasi bilan Selsiy shkalasi orasida: $T = 273,15 + t$ bog'lanish mavjud.

Gazning bosimi SI sistemada Paskal bilan ifodalanadi.

1 paskal (Pa) 1 m^2 sirtga 1 Nyuton (1 H) kuch ta'sir etganida namoyon bo'ladigan bosimni ko'rsatadi:

$R = 1\text{ N}/1\text{ m}^2 = \text{N}/\text{m}^2 = 1\text{ Pa}$, $1000\text{ Pa} = 1\text{ kilopaskal (kPa)}$.

Hajmni o'lchash uchun SI sistemasida m^3 qabul qilingan. Amalda litr (1 dm^3), millilitr (1 sm^3) lardan, m^3 lardan foydalaniladi:

$1\text{ l} = 1\text{ dm}^3 = 10^{-3}\text{ m}^3$ dan foydalanish mumkin. $1\text{ ml} = 10^{-6}\text{ m}^3$ yoki $1\text{ ml} = 1\text{ sm}^3$.

Ishlab chiqarish sharoitida va aniq hisoblashlar kerak bo'lmaganda, gazlar bilan olib boriladigan hisoblashlarda ideal gaz qonunlaridan foydalanish mumkin. Ideal gaz deganda, molekulalari bir-biridan birmuncha uzoq masofada bo'lib, molekulalararo tortishish kuchlari juda kichik bo'lgan gaz holatini tushunish kerak. Real gazlar normal sharoitda ideal gaz holatida bo'la olmaydi, faqat yuqori harorat va past bosimda real gazlar ideal gazlar holatiga erishadi. Ishlab chiqarishdagi kimyoviy jarayonlarda gazlar past bosim va yuqori haroratda ishlaganda ideal gaz qonunlaridan foydalaniladi. Boyle-Mariott qonuniga muvofiq, o'zgarmas gaz massasining o'zgarmas haroratdagi hajmi uning bosimiga teskari mutanosib bo'ladi:

$$PV = \text{const} \text{ yoki } P_1 / P_2 = V_2 / V_1 \\ (V = \text{const}, m = \text{const}) \quad (1.1)$$

O'zgarmas haroratda berilgan gazning zichligi (ρ) va konsentratsiyasi (S) bosim (R) ga mutanosib:

$$\rho_1 / \rho_2 = P_1 / P_2 \quad (1.2)$$

$$C_1 / C_2 = P_1 / P_2 \quad (1.3)$$

1. Gey-Lyussak va Sharl qonunlariga muvofiq, gaz massasining o'zgarmas bosimdagi hajmi gazning mutlaq haroratiga to'g'ri mutanosib bo'ladi:

$$V_1 / V_2 = T_1 / T_2 \quad (P = \text{const}, m = \text{const}) \quad (1.4)$$

O'zgarmas bosimda berilgan gaz massasining hajmi mutlaq haroratga to'g'ri mutanosib bo'ladi:

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 = V_3 / T_3 = \dots = V_k / T_k \quad (1.5)$$

Shuningdek, o'zgarmas hajmda berilgan gaz massasining bosimi mutlaq haroratga to'g'ri proporsional bo'ladi:

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2 = P_3 / T_3 = \dots = P_k / T_k \quad (1.6)$$

O'zgarmas bosimda gazning zichligi va konsentratsiyasi mutlaq haroratga teskari mutanosib bo'ladi:

$$C_1 / C_2 = T_2 / T_1 \quad \text{va} \quad \rho_1 / \rho_2 = T_2 / T_1 \quad (1.7)$$

$$C_1 / C_2 = T_2 / T_1 \quad (1.8)$$

2. Shuningdek, Gey-Lyussak qonuniga muvofiq o'zgarmas gaz massasining o'zgarmas hajmdagi bosimi gazning mutlaq haroratiga to'g'ri mutanosib bo'ladi:

$$P_1 / P_2 = T_1 / T_2 \quad (V = \text{const}, m = \text{const}) \quad (1.9)$$

Ideal gaz qonunlaridan foydalanib: 1) hajm va harorat o'zgarganda bosim; 2) bosim va harorat o'zgarganda hajm; 3) bosim va hajm o'zgarganda zichlik hamda konsentratsiyalarni aniqlash mumkin.

3. Agar o'zgarmas gaz massasining hajmi, bosimi va harorati o'zgarsa, bu uch xossa orasidagi bog'lanish Klapayron tenglamasi bilan ifodalaniladi:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 \quad (m = \text{const}) \quad (1.10)$$

bu yerda: $P_1 V_1 / T_1$ – gazning dastlabki bosimi, hajmi va harorati; $P_2 V_2 / T_2$ – gazning boshqa holatdagi bosimi, hajmi va harorati.

Klapeyron tenglamasidan foydalanib, gazning normal sharoitdagi ($T_0 = 273 \text{ K}$, $P_0 = 101325 \text{ Pa}$) hajmini hisoblash mumkin:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \quad \text{bundan} \quad V_0 = \frac{T_0 \cdot P \cdot V}{P_0 \cdot T} \quad \text{yoki} \quad \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = R$$

R – universal gaz doimiysi.

4. Avogadro qonuniga muvofiq bir xil sharoitda (bir xil harorat va bir xil bosimda) va barobar hajmda olingan turli gazlarning molekullari soni barobar bo'ladi.

Avogadro qonunidan uchta xulosa kelib chiqadi:

1) oddiy gazlarning (kislorod, vodorod, azot, xlor) molekullari ikki atomdan iborat;

2) normal sharoitda (273K va 101, 325 kPa) 1mol gaz 22,4 l hajmni egallaydi.

3) bir xil sharoitda barobar hajmda olingan ikki gaz massalari orasidagi nisbat shu gazlarning molekular massalari orasidagi nisbatga teng.

Ayrim gaz va gazlar aralashmasiga oid hisoblashlar olib borilganda (10.1) umumlashgan formula va Avogadro qonuni asosida keltirib chiqarilgan Mendeleyev-Klapeyron tenglamasidan foydalaniladi:

$$PV = RT \quad (1.11)$$

bu yerda: V – 1mol ideal gazning hajmi (litr bilan); R – gaz tabiatiga bog'liq bo'lmagan o'zgarmas son.

(1.1) tenglamani n mol gaz uchun quyidagicha yozish mumkin:

$$PV = nRT, \quad (1.12)$$

bu yerda: $V = nV$ bo'lib, berilgan bosim va haroratdagi n mol gaz hajmi, $n = \frac{m}{M}$ ga teng; m – gaz massasi; M – gazning molar massasi.

(12.1) formuladan normal sharoitdagi 1 kmol ideal gaz uchun R ning qiymatini hisoblash mumkin:

$$R = \frac{P \cdot V}{T} = \frac{101325 \cdot 22,4}{273} = 8,314 \cdot 10^3 \text{ kJ/ (kmol} \cdot \text{K)}$$

yoki $R=8,314$ (J/mol.K) R ning turli o'lchov birliklaridagi qiymati quyidagicha ifodalanadi:

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273,25 \text{ K}} = 0,08206 \text{ l atm/ (mol} \cdot \text{K)}$$

$$R = 1,987 \text{ kal/ (mol} \cdot \text{K)};$$

$$R = \frac{22,414 \cdot 760}{273,15 \text{ K}} = 62360 \text{ mm} \cdot \text{ml/ (mol K)} = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg/(mol K)}$$

Gazning hajmi ma'lum bosim va haroratda o'lchangan bo'lsa, uning normal sharoitdagi (n.sh.) hajmini aniqlash mumkin. Buning uchun Boyle-Mariott, Sharl va Gey-Lyussak qonunlarining umimlashtirilgan (10.1) formulasidan foydalaniladi:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \quad (1.13)$$

bundan $V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T}$ bo'ladi. (1.14)

Agar gazning P_1 va T_1 lardagi hajmi V_1 ma'lum bo'lsa, shu gazning bosimi P_2 , harorati T_2 bo'lgandagi hajmi V_2 ni (10.1) formuladan aniqlash mumkin:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (1.15)$$

bundan $V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{P_2 \cdot T_1}$ bo'ladi. (1.16)

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. 1,5 atm bosim ostida gaz 4,5 l hajmni egallaydi. Agar bosim 1 atm gacha kamaysa, gazning hajmi qancha bo'ladi?

Berilgan: $P_1 = 1,5 \text{ atm}; V_1 = 4,5 \text{ l}; P_2 = 1 \text{ atm}.$

Noma'lum: $V_2 = ?$

Yechish: Boyle-Mariott qonuniga muvofiq $V_1/V_2 = P_2/P_1$ bo'ladi.

Bundan $V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2} = \frac{1,5 \cdot 4,5}{1} = 6,75 \text{ l}$ kelib chiqadi.

2-misol. 37°C da gazning hajmi 0,5 m³ ga teng. Agar bosim o'zgar-masa, 100°C da qanday hajmni egallaydi?

Berilgan: V₁ = 0,5 m³; T₂ = 100+273 = 373 K; T₁ = 37+273 = 310 K.

Noma'lum: V₂ = ?

Yechish. Gey-Lyussak qonuniga ko'ra:

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \text{ bo'ladi, bundan } V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1}$$

bu yerda: T₁ va T₂ mutlaq harorat, K;

$$T_1 = t_1 + 273 = 37 + 273 = 310 \text{ K}$$

$$T_2 = t_2 + 273 = 100 + 273 = 373 \text{ K.}$$

$$\text{Demak, } V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{0,5 \cdot 373}{310} = 0,601 \text{ m}^3 \text{ bo'ladi.}$$

3-misol. 20°C da, uglerod (IV)-oksidli ballondagi bosim 1,5 atm. Harorat 41°C gacha ko'tarilganda bosim qanday o'zgaradi?

Berilgan: P₁ = 1,5 atm; T₂ = 41 + 273 = 314 K; T₁ = 20 + 273 = 293 K.

Noma'lum: P₂ = ?

Yechish. Bu yerda, Sharl qonuni qo'llaniladi: P₁/P₂ = T₁/T₂;

$$T_1 = t_1 + 273 = 20 + 273 = 293 \text{ K;}$$

$$T_2 = t_2 + 273 = 41 + 273 = 314 \text{ K.}$$

$$\text{Bundan } P_2 = \frac{P_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{1,5 \cdot 314}{293} = 1,6 \text{ atm.}$$

4-misol. 2,25·10⁵ Pa bosimda azot 0,125 m³ hajmni egallaydi. O'zgarmas haroratda shu gaz hajmini 10 m³ ga yetkazish uchun bosim qancha bo'lishi kerak?

Berilgan: P₁ = 2,25·10⁵ Pa; V₁ = 0,125 m³; V₂ = 10 m³.

Noma'lum: P₂ = ?

Yechish. P₂ (1.1) formuladan hisoblanadi:

$$P_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{2,25 \cdot 10^5 \cdot 0,125}{10} = 2812,5 \text{ Pa.}$$

5-misol. Normal sharoitda 1 m³ havoning massasi 1,293 kg bo'lsa, 273 K Pa 435 Pa bosimda shuncha hajm havoning massasi necha kg bo'ladi?

Berilgan: m₀ = 1,293 kg; P₁ = 435 Pa; P₀ = 101325 Pa.

Noma'lum: m₁ = ?

Yechish. (2.1) formuladan massa aniqlanadi.

$p_1 / p_2 = P_1 / P_2$, bunda

$R = \frac{m}{V}$ bo'ladi. Agar $V = \text{const}$ bo'lsa, $m_0 / m_1 = \frac{P_0}{P_1}$

deb olish mumkin.

U vaqtda:

$m_1 = \frac{m_0 P_1}{P_0}$ bo'ladi. $m_1 = \frac{1,293 \cdot 435}{101325} = 5,551 \cdot 10^{-3} \text{ kg.}$

6-misol. 20,5 l hajmli po'lat ballonda 87 atm bosim ostida 17°C haroratga ega bo'lgan kislorod bor. Kislorodning massasini aniqlang?

Berilgan:

$R = 87 \text{ atm}$; $V = 20,5 \text{ l}$; $M = 32$; $R = 0,082$; $T = 17 + 273 = 290 \text{ K.}$

Noma'lum: $m = ?$

Yechish. Bu yerda, Klapeyron tenglamasidan foydalaniladi:

$$PV = \frac{m}{M} RT, \text{ undan}$$

$$m = \frac{P \cdot V \cdot M}{T \cdot R} = \frac{87 \cdot 20,5 \cdot 32}{290 \cdot 0,082} = 2400 \text{ g yoki } 2,4 \text{ kg.}$$

7-misol Normal bosimda o'zgarmas haroratda gazning hajmi noma'lum. Bosim $P_2 = 9,888 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ bo'lganida gazning hajmi 10 m^3 ga teng. Gazning normal bosimdagi hajmini toping?

Berilgan: $P_2 = 9,888 \cdot 10^4$; $V_2 = 10 \text{ m}^3$; $P_1 = 101325 \text{ Pa.}$

Noma'lum: $V_1 = ?$

Yechish. T va m o'zgarmaydi, demak, masalani yechish uchun Boyle-Mariott qonunidan foydalaniladi:

$$P_1 / V_1 = P_2 / V_2 \quad (m = \text{const}, T = \text{const})$$

$$V_1 = \frac{P_2 \cdot V_2}{P_1} = \frac{9,888 \cdot 10^4 \cdot 10}{101325} = 9,76 \text{ m}^3$$

8-misol 2,4 kg kislorod $6,078 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda 3 m^3 hajmni egallaydi. Konsentratsiyasi $0,1 \text{ kmol/m}^3$ bo'lgan kislorod o'zgarmas haroratda qanday bosimga teng?

Berilgan: $m = 2,4 \text{ kg}$; $P_1 = 6,078 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $V = 3 \text{ m}^3$ $C_2 = 0,1 \text{ kmol/m}^3$

Noma'lum: $C_1 = ?$, $P_2 = ?$

Yechish. 1) 1 m^3 hajmda kislorodning konsentratsiyasi aniqlanadi. Ungacha kislorodning kmol sonlari topiladi:

$$\text{a) } n = \frac{m}{M} = \frac{2,4}{32} = 0,75 \text{ kmol};$$

$$\text{b) } S = \frac{n}{V} = \frac{0,075}{3} = 0,025 \text{ kmol/m}^3$$

2) (3.1.) formuladan bosim hisoblanadi:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad \text{dan} \quad P_2 = \frac{C_2 P_1}{C_1} \quad \text{bo'ladi.}$$

$$P_2 = \frac{0,1 \cdot 6,078 \cdot 10^5}{0,025} = 2,4312 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

9-misol. Biror gaz 17°C da 680 m^3 hajmni egallaydi. 100°C da shu gazning hajmini toping ($m = \text{const}$, $p = \text{const}$).

Berilgan: $V_1 = 680 \text{ m}^3$; $T_2 = 373 \text{ K}$; $T_1 = 290 \text{ K}$

Noma'lum: $V_2 = ?$

Yechish. Gey-Lyussak (Sharl) qonuniga muvofiq, $V_1/T_1 = V_2/T_2$;

$$T_1 = 17 + 273 = 290 \text{ K}; \quad T_2 = 100 + 273 = 373 \text{ K.}$$

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{680 \cdot 373}{290} = 874,6 \text{ m}^3$$

10-misol. -33°C da va $4,052 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda gazning hajmi 12 m^3 ga teng bo'lsa, uning n.sh. dagi hajmini toping.

Berilgan: $R = 4,052 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $V = 12 \text{ m}^3$; $T_0 = 273 \text{ K}$; $P_0 = 101325 \text{ Pa}$;

$$T = 273 - 33 = 240 \text{ K.}$$

Noma'lum: $V_0 = ?$

Yechish. Bu masalada V_0 ni topish kerak. Ideal gazning holat tenglamasi (ya'ni Klapeyron tenglamasi) asosida bu masalani yechish mumkin:

$$\frac{P_0 V_0}{273} = \frac{PV}{T} \quad (m = \text{const}),$$

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = \frac{4,052 \cdot 10^5 \cdot 12 \cdot 273}{101325 \cdot 240} = 54,58 \text{ m}^3$$

11-misol. 290 K da berk idishdagi gazning bosimi 95940 Pa bo'lsa, harorat — 50°C ga paysaytirilganda gaz bosimi qancha pasayadi.

Berilgan: $T_1 = 290 \text{ K}$; $T_2 = 273 - 50 = 223 \text{ K}$; $P_1 = 95940 \text{ Pa}$

Noma'lum: $P_2 = ?$ $\Delta R = ?$

Yechish. (6.1.) formuladan P_2 hisoblanadi:

$$1) \quad P_2 = \frac{P_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{95940 \cdot 223}{290} = 73774,6 \text{ Pa}$$

2) bosimning qancha kamayganligi aniqlanadi:

$$\Delta R = P_1 - P_2 = 95940 - 73774,6 = 22165,4 \text{ Pa}$$

12-misol. Normal sharoitdagi 0,25 m³ sulfid angidrid gazining massasi (kg) qancha bo'ladi?

Berilgan: $V = 0,25 \text{ m}^3$; $V_0 = 0,0224 \text{ m}^3$; $M \text{ SO}_2 = 0,064 \text{ g}$.

Noma'lum: $m = ?$

$$\text{Yechish. } 0,0224:0,064 = 0,25:X \quad x = \frac{0,064 \cdot 0,25}{0,0224} = 0,7143 \text{ kg.}$$

13-misol Normal sharoitda 1000 kg HCH gazi qancha hajmni egallaydi?

Berilgan: $m = 1000 \text{ kg}$; $V_0 = 0,0224 \text{ m}^3$; $M \text{ HCH} = 0,0365 \text{ kg}$.

Noma'lum: $V = ?$

Yechish. Quyidagi proporsiya asosida hajm hisoblanadi:

$$0,0365:0,0224 = 1000:x \quad x = \frac{0,0224 \cdot 1000}{0,0365} = 613,7 \text{ m}^3$$

14-misol. 355 K va 86620 Pa bosimda biror gaz 150 m³ hajmni egallaydi. Normal sharoitda shu gazning hajmi qancha bo'ladi?

Berilgan: $T = 355 \text{ K}$; $R = 86620 \text{ Pa}$; $V = 150 \text{ m}^3$.

Noma'lum: $V_0 = ?$

Yechish. (14.1) formuladan V_0 aniqlanadi:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = \frac{86620 \cdot 150 \cdot 273}{101325 \cdot 355} = 98,61 \text{ m}^3$$

15-misol. Koks gazi 323 K va 120900 Pa bosimda elektr filtrdan qizdirgichga o'tadi, bu yerda gaz 343 K gacha qizdiriladi. Koks gazining

normal sharoitdagi hajmi 37500 m^3 bo'lsa, shu harorat va bosimda isitgichga kirayotgan va undan chiqayotgan gazning hajmi qanday bo'ladi?

Berilgan: $T_1 = 323 \text{ K}$; $T_2 = 343 \text{ K}$; $R = 120900 \text{ Pa}$; $V_0 = 370500 \text{ m}^3$.

Noma'lum: $V_1 = ?$, $V_2 = ?$

Yechish. 1) (14.1) formuladan isitgichga kiritilgan gazning hajmi hisoblanadi:

$$V_1 = \frac{P_0 \cdot P_0 \cdot T_1}{P \cdot T_0} = \frac{37500 \cdot 101325 \cdot 323}{120900 \cdot 273} = 37185 \text{ m}^3$$

2) Gazning 343 K dagi hajmi hisoblanadi:

$$V_2 = \frac{V_0 \cdot P_0 \cdot T_2}{P_1 \cdot T_0} = \frac{37500 \cdot 101325 \cdot 343}{120900 \cdot 273} = 39487 \text{ m}^3$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Normal sharoitda $1,5 \text{ kg}$ havo $1,1595 \text{ m}^3$ hajmni egallaydi. Shu miqdor havo 0°C va 95580 Pa bosimda qanday hajmga ega bo'ladi?

Javobi: $1,2292 \text{ m}^3$.

2. $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda biror gaz $2,6 \text{ m}^3$ hajmga ega bo'lsa, o'zgarmas haroratda uning hajmi $0,5 \text{ m}^3$ ga keltirilsa, shu gazning bosimi qanday bo'ladi?

Javobi: $7,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

3. Normal sharoitda 10 m^3 quruq koks gazining massasi $4,8 \text{ kg}$ bo'lsa, 0°C va 98300 Pa bosimda shu hajmdagi gazning massasi qancha (kg) bo'ladi?

Javobi: $4,656 \text{ kg}$.

4. 0°C da berk idishda gaz saqlanadi. Shu gazning bosimini 5 marta oshirish uchun uning haroratini necha gradusga ko'tarish kerak?

Javobi: 1365 K yoki 1092°C .

5. 290 K va $1,317 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ bosimda po'lat ballon azotga to'ldirilgan bo'lsa, qanday haroratda azotning bosimi $1,52 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ bo'lishi mumkin?

Javobi: $335,85 \text{ K}$ yoki $62,85^\circ\text{C}$.

6. Po'lat ballon 150 atm bosim va 18°C da azot bilan to'ldirilgan. Ballonning bosim chegarasi 200 atm ga teng. Bu bosimga erishish uchun haroratni qanchaga ko'tarish kerak?

7. 12 l hajmli po'lat ballonda 150 atm bosim va 0°C haroratda kislorod mavjud. Normal sharoitda bu kislorod qanday hajmni egallaydi?

Javobi: 1800 l yoki 1,8 m³.

8. 1,5 atm bosim va 17°C haroratga ega bo'lgan 80 g kislorod qanday hajmni egallaydi?

Javobi: 39,6 l.

9. 30 l hajmli ballonda 1 kg CO₂ gazi joylashtirilgan. 30°C haroratda ballondagi bosimni hisoblang.

Javobi: 18,8 atm.

10. 50 kg temir suv bug'i bilan reaksiyaga kirishganda 298 K va 9,57·10⁴ Pa bosimda qancha m³ vodorod ajralib chiqadi?

Javobi: 17,34 m³.

11. 304 K va 95940 Pa bosimda 1,6 tonna dolomitdan qancha m³ CO₂ gazi hosil bo'ladi? Dolomit tarkibida 8% aralashma borligini hisobga oling.

Javobi 421,5 m³.

12. Biror gazning 37° C dagi hajmi 0,5 m³ ga teng. O'zgarimas bosim sharoitida harorat 100° C ga qadar ko'tarilsa, gazning hajmi necha m³ ga teng bo'ladi?

Javobi: 0,6 m³.

13. 370 K va 98600 Pa bosimda 1,9·10⁻³ kg gaz 3,8·10⁻⁴ m³ hajmni egallasa, uning molekular massasi (kg) qancha bo'lishi mumkin?

Javobi: 0,156 kg.

14. 353 K va 101325 Pa bosimda hajmi 1,5 m³ li idishda benzol (C₆H₆) bug'lari bo'lsa, shu sharoitda benzol bug'ining massasi qancha bo'ladi?

Javobi: 4,393 kg

15. Muayyan haroratda 3 l hajmni egallaydigan gazning bosimi 93,3 kPa. ga teng. Agar haroratni o'zgartirmagan holda, gazning hajmi 2,8 l gacha kamaytirilsa, uning bosimi qanday bo'ladi?

Javobi: 100 kPa.

16. 27°C da gazning hajmi 600 ml. ga teng. Agar bosim o'zgartirilmagan holda haroratni 57°C gacha ko'tarilsa, gaz qanday hajmni egallaydi?

Javobi: 660 ml.

17. 15°C da kislorodli ballondagi bosim 91,2·10² kPa.ga teng. Harorat qancha bo'lganda ballondagi bosim 101,33·10² kPa.ga teng bo'ladi?

Javobi: 320 K yoki 47°C.

18. 25°C da 99,3 kPa bosimga ega bo'lgan gaz 152 ml hajmni egallaydi. Shu miqdordagi gaz 0°C da va 101,33 kPa bosimda qancha hajmni egallaydi?

Javobi: 136,5 ml.

19. 17°C da muayyan miqdordagi gaz 580 ml hajmni egallaydi. Shu miqdordagi gaz 100°C da, bosim o'zgartirilmagan holda qanday hajmni egallaydi?

Javobi: 746 ml.

20. 2,5 l hajmni egallaydigan gazning bosimi 121,6 kPa. ga teng. Harorat o'zgarmagan holda, gazni 1 l hajmgacha siqilsa, bosim nechaga teng bo'ladi?

Javobi: 303,9 kPa.

21. 0°C haroratda saqlanayotgan yopiq idishdagi gazning bosimini 2 marta oshirish uchun, uni necha gradusgacha qizdirish lozim?

Javobi: 273.

22. 7°C da yopiq idishdagi gazning bosimi 96,0 kPa. ga teng. Idishni -33°C gacha sovitilsa, bosim qanday bo'ladi?

Javobi: 82, 3 kPa.

23. 1,28 g Metallning suv bilan o'zaro ta'sirlashuvidan 380 ml vodorod gazi ajralgan. Bunda, harorat 21°C ga va bosim 104,5 kPa ga teng bo'lgan. Metallning ekvivalent massasini toping.

Javobi: 39,4 g/ mol.

24. 323 K va 39985 Pa bosimda gaz hajmi $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ bo'lsa, normal sharoitda shu gazning hajmi qancha bo'ladi?

Javobi: $5,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

25. 240 K va $4,052 \cdot 10^5$ Pa bosimda gaz 15 m^3 hajmni egallasa, shu gazning hajmi normal sharoitda qancha bo'ladi?

Javobi: 68,2 m^3 .

26. 298 K va $9,594 \cdot 10^4$ Pa bosimda gaz $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ hajmga ega. Shu gaz 353 K va $1,04 \cdot 10^5$ Pa bosimda qancha hajmni egallaydi?

Javobi: $1,731 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$.

27. CO_2 gazi 288 K va 100600 Pa bosimda 290 m^3 hajmni egallaydi, uning hajmini 137 m^3 ga keltirish uchun $2,253 \cdot 10^5$ Pa bosimda gazni necha gradus qizdirish kerak bo'ladi?

Javobi: 304, 7 K yoki $31,7^{\circ}\text{C}$.

28. 293 K va 250000 Pa bosimda 0,5 m^3 hajmli po'lat idishga maksimum necha kg CO_2 gazi sig'adi?

Javobi: $2,25 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$.

II bob. KIMYOVIY TERMODINAMIKA. TERMOKIMYO

2.1. MODDALARNING ISSIQLIK SIG'IMLARI

Moddalarning qizdirilganda issiqlik yutish xususiyati issiqlik sig'imi deyiladi. Har xil moddalarning issiqlik sig'imi turlicha bo'ladi.

Moddaning harorati 1°C ko'tarilganda yutilgan issiqlik miqdori shu moddaning issiqlik sig'imi deyiladi.

Issiqlik sig'imi turlicha: solishtirma, atom, molar va hajm issiqlik sig'imlaridan iborat bo'ladi.

Solishtirma issiqlik sig'imi deb, 1 kg moddani 1°C ga qizdirilganda sarflangan issiqlik miqdoriga aytiladi. Solishtirma issiqlik sig'imi J/kg·K bilan ifodalanadi.

Mol issiqlik sig'imi deb, 1 mol moddani haroratini 1°C ga oshirish uchun sarflangan issiqlik miqdoriga aytiladi. Mol issiqlik sig'imi o'lchov birligi J/mol·K bilan ifodalanadi. Solishtirma issiqlik sig'imi moddaning molekular massasiga ko'paytmasi mol issiqlik sig'imini ifodalaydi.

$$S_{\text{mol}} = S \cdot M \quad (1.2)$$

bu yerda, S_{mol} — mol issiqlik sig'imi;

S — solishtirma issiqlik sig'imi;

M — moddaning molekular massasi.

Texnikaviy termodinamikada kimyoviy reaksiyaning agregat holatiga qarab, hajmiy issiqlik sig'imi tushunchasi kiritilgan. Normal sharoitda 1 m³ gazni haroratini 1°C ga ko'tarish uchun sarflangan issiqlik miqdoriy-hajmiy issiqlik sig'im deyiladi va u S_{haj} bilan ishoralanadi.

Solishtirma va hajmiy issiqlik sig'implari quyidagicha belgilanadi:

$$S = \frac{C_{\text{mol}}}{M} \quad (\text{J/kg} \cdot \text{K}) \quad (2.2)$$

$$S_{\text{haj}} = \frac{C_{\text{mol}}}{0,022,4} \quad (\text{kJ/m}^3 \cdot \text{K}) \quad (3.2)$$

$$S_{\text{haj}} = \rho \frac{M}{0,0224} \quad (\text{kJ/m}^3 \cdot \text{K}) \quad (4.2)$$

Bunda, ρ — normal sharoitdagi gazning zichligi, kg/m³.

Gazlarning issiqlik sig'imi sharoitga qarab, doimiy bosimdagi issiqlik sig'imi — C_r va doimiy hajmdagi issiqlik sig'imi — C_v bilan belgilanadi.

Isitish jarayoni doimiy hajmda olib borilganida, termodinamikaning birinchi qonunining asosiy tenglamasiga muvofiq:

$$\delta Q = dU + PdV, \quad V = \text{const}; \quad dV = 0 \quad \text{bo'lganda} \quad dQ = dU$$

Demak, sistemaga berilgan issiqlik faqatgina sistemaning ichki energiyasini oshirishga sarf bo'ladi. Isitish doimiy bosimda olib borilganda esa, issiqlik sistemaning ichki energiyasini oshirishdan tashqari ish bajarishga ham sarf bo'ladi. Shunga ko'ra, $C_r > C_v$ bo'ladi.

Qattiq va suyuq holdagi moddalarda, harorat o'zgarishi bilan ularning hajmi kam o'zgaradi. Shunga ko'ra, C_v , C_r o'rtasidagi farq kam bo'ladi. Shunga ko'ra, moddalarning bu holatlarida, taqribiy hisoblarda C_r , C_v — o'rtasidagi farqni hisobga olmasa ham bo'ladi. Lekin moddalar gaz holatda bo'lganida bu farqni e'tiborga olish zarur.

Gazlarda har doim $C_r > C_v$ bo'ladi. Chunki doimiy bosimda gazning harorati ortishi bilan hajmi ham ortadi, ya'ni harorat ko'tarilishi bilan hajmi kengayib, ish (A) bajariladi. Shuning uchun $C_r = C_v + A$ ko'rinishida yoziladi.

Issiqlikni hisoblashda, ko'pincha doimiy haroratda haqiqiy mol issiqlik (C_{haq}) sig'imidan yoki o'rtacha (C) mol va solishtirma (C) issiqlik sig'imidan, ma'lum harorat oralig'ida ($t_2 - t_1$) foydalaniladi. Tajribada ma'lum harorat oralig'ida issiqlik sig'imining o'rtacha qiymati aniqlanadi. Masalan, 1 kmol moddani T_1 dan T_2 gacha qizdirish uchun Q miqdorda issiqlik sarflangan bo'lsa, o'rtacha issiqlik sig'imi:

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad \text{bo'ladi.} \quad (5.2)$$

$T_2 - T_1$ lar farqi (ΔT) juda kichik bo'lganda o'rtacha issiqlik sig'imi haqiqiy issiqlik sig'imi qiymatini ifodalaydi va quyidagicha aniqlanadi:

$$C_{\text{haq}} = \lim (Q / \Delta T) \Delta T \rightarrow 0 = dQ/dT \quad (6.2)$$

Moddalar har bir haroratda o'ziga xos issiqlik sig'imiga ega bo'ladi. Haqiqiy issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligini matematik qiymatidan foydalanib, o'rtacha issiqlik sig'imi, mol va solishtirma issiqlik sig'implarni aniqlash mumkin. Bu issiqlik sig'implari orasidagi o'zaro bog'liqliklar quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad (7.2)$$

yoki

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2' / T^2 + \dots \quad (8.2)$$

bunda, a_0, a_1, a_2' — koeffitsiyentlar bo'lib, ko'pgina moddalar uchun ma'lumotnomadan olinadi.

Issiqlik sig'imini hisoblashda (6.2) formuladan foydalaniladi:

$$dQ = \bar{C}_p dT$$

Harorat T_1 dan T_2 ga ko'tarilganda yutilgan issiqlik miqdorini (6.2) formulaning integral qiymatidan hisoblash mumkin:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p dT \quad (9.2)$$

(7.2) formuladan haqiqiy issiqlik sig'imi qiymatini (9.2)ga qo'yib, quyidagi ifoda hosil qilinadi:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T + a_2/T^2 + \dots) dT \quad (10.2)$$

(5.2) formuladan issiqlik sig'imining o'rtacha ($\bar{C}$) qiymati asosida issiqlik miqdorini aniqlash mumkin:

$$Q = \bar{C} (T_2 - T_1) \quad (11.2)$$

(10.2) va (11.2) formulalarni chap tomonidagi qiymatlar teng bo'lgani uchun ularning o'ng tomonidagi qiymatlari ham teng bo'ladi.

$$\bar{C} (T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T + a_2/T^2 + \dots) dT$$

yoki

$$\bar{C} (T_2 - T_1) = a_0 (T_2 - T_1) + a_1 \frac{T_2^2 - T_1^2}{2} + a_2 \frac{T_2^{-1} - T_1^{-1}}{3}$$

Bundan: $\bar{C} = a_0 + a_1$ bo'ladi. (12.2)

(8.2) formula integrallansa, quyidagi ifoda klib chiqadi:

$$\bar{C} = a_0 + \frac{a_1}{2} (T_2 + T_1) + \frac{a_2}{T_2 T_1} \quad (13.2)$$

Ko'pgina moddalar uchun ma'lum harorat intervalida issiqlik sig'imining o'rtacha qiymati ma'lumotnomalarda berilgan. Agar issiqlik sig'imining qiymati berilmasa, u holda uni (13.2) formuladan hisoblanadi.

Haqiqiy issiqlik sig'imini o'rtacha issiqlik sig'imi qiymatidan 0–T°C intervalida aniqlash mumkin, buning uchun o'rtacha issiqlik sig'imi qiymati T ga ko'paytirilib, T bo'yicha differensiallanadi:

$$\bar{C}_{\text{haq}} = d(\bar{C} \cdot T)/dT \quad (14.2)$$

Aralashmalarda komponentlar o'zaro kimyoviy ta'sirlashmasa, uning issiqlik sig'imi additivlik qoidasi asosida hisoblanadi:

$$C_1 = 1/100 (a_1 c_1 + a_2 c_2 + \dots) \quad (15.2)$$

yoki

$$C_2 = 1/100 (a_0 c_1 + a_0 c_2 + \dots)$$

bunda: a, v – aralashmadagi komponentlarning massa (%) miqdorlari;
 c_1, c_2 – moddalarning solishtirma sig'implari;
 a_0, a_0 – aralashmadagi komponentlarning mol (gaz bo'lsa, hajm) miqdorlari % da;
 C_1, C_2 – moddalarning mol issiqlik sig'implari.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol Havoning haqiqiy mol issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi $C_p = 27,2 + 0,0042 T$ tenglama bilan ifodalanishidan foydalanib:
a) $C_p/C_v = 1,4$ ga teng bo'lgan havoni 673 K da, o'zgarmas bosim va hajmdagi haqiqiy mol hamda solishtirma issiqlik sig'imi va 773–473 K haroratlar intervalidagi o'rtacha issiqlik sig'imini hisoblang.

Berilgan: $C_p = 27,2 + 0,0042 T$; $C_p/C_v = 1,4$; $T = 673 \text{ K}$;

$$\Delta T = 773 - 473 = 300 \text{ K}; \quad M = 29$$

Noma'lum: $C_p = ?$ $C_v = ?$ $\bar{C} = ?$

Yechish.

- 1) $C_p = 27,2 + 0,0042 T = 27,2 + 0,0042 \cdot 673 = 30,03 \text{ kJ}$.
- 2) $C_0/C_v = 1,4$ dan $C_v = C_p/1,4 = 30,03/1,4 = 21,45 \text{ kJ/mol}$.
- 3) $C = C_p/M = 30,03/29 = 1,04 \text{ J/g} \cdot \text{K}$.
- 4) $C = C_v/M = 21,45/29 = 0,74 \text{ kJ/mol K}$.

$Q = \bar{C}_{\text{haq}} = T = (27,2 + 0,0042 T) dT = \bar{C} (T_2 - T_1)$ tenglik asosida o'rtacha issiqlik sig'imi hisoblanadi:

$$Q = 27,2 \cdot 300 + 0,0042 \frac{25000 - 4000}{2} = 8160 + 44,1 = 8160 \text{ K}.$$

$$8601 \text{ K} = C (T_2 - T_1) \text{ dan } 8601 \text{ K} = C \Delta T$$

$$8601 \text{ K} = C \cdot 300 \text{ dan } C = 8601/300 = 27,2 \text{ kJ/kmol.}$$

2-misol. Ammiakning chin issiqlik sig'imi qiymatini ifodasi $C_r = 5,92 + 0,008963 T - 0,000001764 T^2$ bo'lsa, harorat 200 dan 300 K oralig'idagi ammiakning o'rtacha mol issiqlik sig'imi qiymati topilsin.

Yechish. Yuqoridagi (14.2) formuladan foydalanib:

$$C = 5,92 + 0,004482 (300 + 200) -$$

$$- 0,000000588 (300^2 + 300 + 200 + 200^2)$$

keltirilib chiqariladi. Undan, $S = 8,05 \text{ kal/grad mol}$ bo'ladi.

3-misol. Doimiy bosimda 100 kg metil spirt bug'lari 200°C dan 100°C gacha sovitilganda qancha issiqlik berishini aniqlang.

Yechish. Ajralib chiqadigan issiqlik miqdorini ikki xil usulda hisoblab topish mumkin; 1) 200 va 100°C oralig'idagi o'rtacha issiqlik sig'imi qiymati qo'llaniladi; 2) metil spirt bug'larining 0 dan 200 va 0 dan 100°C gacha o'rtacha issiqlik sig'imini aniqlash yo'li bilan aniqlanadi. Bunda, $t_1 = 200^\circ\text{C}$ va $t_2 = 100^\circ\text{C}$ dagi issiqlikning nisbiy miqdorini hisoblab, biri ikkinchisidan ayiriladi. Bu hisoblashda ikkinchi variant qo'llaniladi.

CH_3OH uchun doimiy bosimda o'rtacha molar issiqlik sig'imi:

$$C_1^{200^\circ} C = 57 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)} \text{ va } C_2^{100^\circ} C = 53,7 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)} \text{ bo'ladi.}$$

(2.2) formulaga muvofiq:

$$C_1^{200^\circ} C = C_1^{200^\circ} C / M = 57/32 = 1,78 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

$$C_2^{100^\circ} C = C_2^{100^\circ} C / M = 53,7 / 32 = 1,68 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

$$Q = 100 (C_1^{200^\circ} \cdot 200 - C_2^{100^\circ} \cdot 100) = 100 (1,78 \cdot 200 - 1,68 \cdot 100) = 18800 \text{ kJ.}$$

4-misol. Agar $C_r H_2 = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^{-5} T^2$ bo'lsa, $400-500^\circ\text{C}$ oralig'idagi vodorodning o'rtacha molar issiqlik sig'imini hisoblang.

Yechish. Bunda (13.2) formula qo'llaniladi

$$\bar{C} = \alpha_0 + \alpha_1/2 (T_2 + T_1) + \alpha_2^1 / T_2 T_1;$$

$$C_r H_2 = 27,28 + \frac{3,26 \cdot 10^{-3}}{2} (773 + 673) + \frac{0,502 \cdot 10^5}{773 \cdot 673} = 29,73 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

5-misol. $C_V\text{CO}_2 = 27,24 + 0,00809t$ J/(mol K) bo'lganida, doimiy bosimdagi 100 g CO_2 ni 15° dan 100°C gacha qizdirilganda yutiladigan issiqlikni hisoblang

Yechish. Bu yerda (10.2) formuladan foydalaniladi, haroratni gradus Selsiyda olish mumkin:

$$Q = \frac{100}{44} \int_{15}^{100} (27,24 + 0,00809t) dt =$$

$$\frac{100}{44} \left[27,24(100 - 15) + \frac{0,00809}{2} (100^2 - 15^2) \right] = 5353 \text{ J.}$$

6-misol. Doimiy bosimda kislorodning 0 dan 1500°C oralig'idagi o'rtacha molar issiqlik sig'imi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$C_p\text{O}_2 = 29,58 + 0,0034t \text{ kJ/(kmol K).}$$

Doimiy bosimda, doimiy harorat 0 dan 1000°C oralig'idagi o'rtacha molar, massaviy va hajmiy issiqlik sig'irlarini aniqlang. Shu oraliq haroratda doimiy hajmda kislorodning o'rtacha molar issiqlik sig'imi qanday bo'ladi?

Yechish. 0 dan 1000°C gacha bo'lgan o'rtacha molar issiqlik sig'imi hisoblanadi:

$$C_p\text{O}_2 = 29,58 + 0,0034 \cdot 1000 = 32,98 \text{ kJ/(kmol K).}$$

(2.2) formula bo'yicha o'rtacha massaviy issiqlik sig'imi hisoblanadi:

$$C_p\text{O}_2 = C_p\text{O}_2 / M\text{O}_2 = \frac{32,98}{32} = 1,03 \text{ kJ/(kg K)}$$

(3.2) formula bo'yicha hajmiy issiqlik sig'imi aniqlanadi:

$$C_{\text{hajm}} = C_p\text{O}_2 / 22,4 = 32,98 / 22,4 = 1,472 \text{ kJ/(m}^3\text{ K).}$$

Doimiy hajm, haroratning 0 dan 100°C oralig'ida kislorodning o'rtacha molar issiqlik sig'imi hisoblanadi, bunda $S_r = S_v + R$ formuladan foydalaniladi:

$$C_v\text{O}_2 = C_p\text{O}_2 - R = 32,98 - 8,31 = 24,67 \text{ kJ/(kmol K).}$$

7-misol. Mol issiqlik sig'iminining haroratga bog'liqligi ($\frac{kJ}{mol \cdot K}$)

$C_p = 9,05 + 0,208 T - 0,0651 \cdot 10^{-3} T^2$ formula bilan ifodalangan. 1 kg etil spirt ($R = \text{const}$) 400 dan 600K gacha qizdirilganda qancha issiqlik yutilishi (kJ) ni aniqlang.

Berilgan: $m = 1 \text{ kg}$; $M = 46$; $T = 400-600$; $T = 200 \text{ K}$.

Noma'lum: $Q = ?$

Yechish: $Q = \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ formuladan issiqlik miqdori hisoblanadi.

$$Q = \frac{1000}{46} \int_{400}^{600} 9,05(600-400) + \frac{0,08}{2} (600^2 - 400^2) - \frac{0,0651}{3} (600 - 600 \cdot 400 - 400^2) = 419,1 \text{ kJ}.$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Normal atmosfera bosimida, 358–388 K harorat chegarasida benzol bug'ining o'rtacha issiqlik sig'imi 1,257 kJ/kg·K bo'lsa, o'zgarmas bosim va hajmda benzolning mol issiqlik sig'imlari va ular orasidagi nisbat qanday bo'ladi?

Javobi: 98,06 kJ/kmol·K; 89,732 kJ/kmol·K; 1:0,93.

2. O'zgarmas bosim va 373–773 K haroratlar chegarasida suv bug'ining solishtirma issiqlik sig'imi 2,01 kJ/kg·K o'zgarmas bosim va hajmda suv bug'ining o'rtacha mol issiqlik sig'imi hamda ular orasidagi nisbat qanday bo'ladi?

Javobi: 36,22 kJ/kmol·K va 27,866 kJ/kmol·K; 1:298.

3. Normal sharoitda azotning mol issiqlik sig'imi 20,95 kJ/mol·K bo'lsa, shu sharoitda azotning solishtirma va hajm issiqlik sig'imlari qanday bo'ladi?

Javobi: 35,27 J/m³·K.

4. Mol issiqlik sig'iminining haroratga bog'liqligi $C_p = 3,98 + 0,3377 \cdot 10^{-3} T - 0,1243 \cdot 10^{-6} T^2$ (kJ/mol·K) formula ifodalansa, 0,1 kg izopren bug'i 400 dan 500 K gacha qizdirilganda qancha issiqlik ajralib chiqadi?

Javobi: 3713,2 kJ.

5. Agar $C_p = 33,14 + 10,27 \cdot 10^{-3} T - 16,8 \cdot 10^{-7} T^2$ bo'lsa, benzolning 303 K dagi haqiqiy issiqlik sig'imi qanday bo'ladi?

Javobi: 33,45 kJ/mol·K.

6. Agar $C_p = 48,77 + 4,525 \cdot 10^{-3} T$ bo'lsa, 1473 – 1573 K oralig'ida MgO ning o'rtacha solishtirma issiqlik sig'imi qanday bo'ladi?

Javobi: 1,23 kJ/kg·K.

7. Doimiy bosimda issiqlik sig'imi 40,4 J/mol bo'lgan CO₂ gazini 573 dan 673 K gacha qizdirish uchun qancha issiqlik kerak bo'ladi?

Javobi: 91,82 kJ.

8. Kristobalit (β – HSO₂) ning haqiqiy mol issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi $C_p = 71,61 + 1,9 \cdot 10^{-3} T - 37,59 \cdot 10^{-5} T^2$ formula bilan ifodalansa, 1 kg kristobalit 289dan 1811K gacha qizdirilganda qancha issiqlik (kJ) sarf bo'ladi?

Javobi: 1905 kJ.

9. Agar $C_p \text{NH}_3 = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2$ bo'lsa, ammiakning 373dan 473K chegarasidagi o'rtacha molar issiqlik sig'imini hisoblang.

Javobi: 39,62 J/(mol·K).

10. 50 kg etilenni 473 dan 773 K gacha qizdirish uchun qancha issiqlik miqdori kerak bo'ladi? Etilenning o'rtacha molar issiqlik sig'imi [kJ/(kmol·K)]:

$$\bar{C}_{2(10)} = 48,6; \quad \bar{C}_{5(10)} = 62,5$$

Javobi: 38370 kJ.

11. Agar temirning haqiqiy issiqlik sig'imi 0 dan 600°C gacha $C_p = 0,4613 + 2,12 \cdot 10^{-4} T + 6,87 \cdot 10^{-7} T^2$ bo'lsa, 373–473 K oralig'ida o'rtacha solishtirma issiqlik sig'imi qanday bo'ladi?

Javobi: 0,6552 KJ/kg·K.

2.2.TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI

Bu qonunga muvotiq sistemaga issiqlik (Q) berilsa, u sitemaning ichki energiyasini oshirishga va foydali ish bajarishga sarf bo'ladi:

$$Q = \Delta U + A \quad (16.2)$$

yoki

$$\Delta U = Q - A \quad (17.2)$$

ya'ni ichki energiya sistemaga tashqaridan issiqlik berilganida yoki olinganida va sistema ustidan ish bajarilganida (yoki sistema ish bajarganda) o'zgaradi. Ichki energiyaning o'zgarishini bevosita o'lchash mumkin

bo'lmaganligi uchun berilgan (olingan) issiqlik va bajarilgan ishlar yig'indisini o'lchab, uning o'zgarishi aniqlanadi.

Termodinamikaning birinchi qonuni har xil energiya turlarining bir-biriga ekvivalent miqdorlarida aylanishini e'tirof etadi. Shuning uchun ham bu qonun energiyaning saqlanish qonuni deb ataladi.

Har qanday termodinamik sistema ma'lum miqdordagi energiyaga ega. Sistemadagi jism energiyasi uning ichki holatiga bog'liq bo'lib, o'sha jismning ichki energiyasi deyiladi. Ichki energiya U harfi bilan belgilanadi. Sistemaning ichki energiyasining mutlaq qiymatini aniqlab bo'lmaydi. Faqat sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi ichki energiyasining o'zgarish qiymatini hisoblash mumkin. Sistemaning dastlabki holatidagi ichki energiyasini U_1 , oxirgi holatdagi U_2 bilan ishoralansa, ular orasidagi farq ΔU ichki energiyaning o'zgarish qiymatini ko'rsatadi, ya'ni $\Delta U = U_2 - U_1$ bo'ladi.

Ichki energiyaning o'zgarishi sistemaning holatiga bog'liq. Sistema issiqlik olganida yoki chiqarganida, yoxud tashqi bosimga qarshi hajmi kengayib ish bajarganida hamda sistema o'z ichida ish bajarganida uning ichki energiyasi o'zgaradi.

Sistema tashqaridan energiya olganida uning ichki energiyasi ortadi. Sistema o'z hajmini o'zgartirib ish (A) bajarganida ham sistemaning ichki energiyasi o'zgaradi. Termodinamikaning birinchi qonuni uchun matematik ifoda $Q = \Delta U + A$ dan iborat.

Agar sistemaning ichki energiyasi kamaysa ($\Delta U < 0$), reaksiya issiqlik chiqishi bilan amalga oshadi (ekzotermik reaksiya). Agar sistemaning ichki energiyasi ko'paysa ($\Delta U > 0$), unda jarayon tashqi muhitdan energiya yutilishi bilan sodir bo'ladi (endotermik reaksiya).

Har xil termodinamik jarayonlarda 1 kmol gaz hajmi V_1 dan V_2 ga o'zgarganda, sistema bajargan ishining qiymati o'zgarmas bosimda ($R = \text{const}$)

$$A_P = R \cdot (V_2 - V_1) \quad (18.2)$$

$$A_P = R \cdot (T_2 - T_1) \quad (19.2)$$

Izoxor jarayon uchun ($V = \text{const}$), ya'ni

$$V_1 = V_2; \quad \Delta V = 0 \text{ va } \Delta V = 0 \quad (20.2)$$

Izotermik jarayon uchun ($T = \text{const}$), ya'ni

$$\begin{aligned} A_T &= 2,303 RT \lg V_2/V_1 \\ A_T &= 2,303 RT \lg C_1/C_2 \\ A_T &= 2,303 RT \lg P_1/P_2 \end{aligned} \quad (21.2)$$

bunda, T — jarayon sodir bo'layotgan harorat;

V_1 va V_2 — gazning dastlabki va oxirgi holatlaridagi hajmi;

C_1 va C_2 – gazning dastlabki va oxirgi holatlaridagi konsentratsiyasi;
 P_1 va P_2 gazning dastlabki va oxirgi holatlaridagi bosim;
 R – universal gaz doimiysi.

Har xil termodinamik jarayonlar uchun termodinamikaning birinchi qonuni quyidagi matematik ifodalarga ega:

Izobar jarayon uchun ($R = \text{const}$):

$$Q_p = \Delta U + R (V_2 - V_1) \quad (22.2)$$

Izoxor jarayon uchun ($V = \text{const}$):

$$Q_p = \Delta U \quad (23.2)$$

Izotermik jarayon ($T = \text{const}$):

$$\Delta U = 0; \quad Q_T = A = 2,303 RT \lg V_2 / V_1$$

$$Q_T = A = 2,303 RT \lg P_1 / P_2 \quad (24.2)$$

Hisoblashlarda chiqarilayotgan va yutilayotgan issiqlikni aniqlash uchun entalpiya qiymatlaridan foydalaniladi. Ma'lum bir birikmada moddani (kg, mol va boshqalar) T_1 dan T_2 gacha o'zgarmas bosimda qizdirish uchun issiqlik miqdori $C_p = Q/T_2 - T_1$ formuladan aniqlanadi:

$$Q_p = C_p (T_2 - T_1) = C_p T_2 - C_p T_1 \quad \text{bo'ladi.}$$

Shu issiqlik miqdorini (izobar jarayon uchun) termodinamikaning birinchi qonunidagi (22.2) formuladan aniqlash mumkin:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1),$$

bunda $U_2 + PV_2 = H_2$ va $U_1 + PV_1 = H_1$ bo'lsa, u holda $Q_p = H_2 - H_1$ kelib chiqadi. (25.2)

$H = U + PV$ o'zgarmas bosimda sistemaning holatini energiya miqdori bo'lib, entalpiya deb ataladi.

Agar berilgan sharoitda entalpiya miqdori ma'lum bo'lsa, shu sharoitdagi moddaning issiqlik sig'imini aniqlash shart emas.

Entalpiya qiymatini hisoblash uchun jadvallarda berilgan ma'lumotlardan foydalaniladi. Undan tashqari, agar masala shartida yoki tajribada entalpiya qiymatini hisoblash kerak bo'lsa, entalpiya issiqlik va bosim qiymatlari ma'lum bo'lsa, $H-S$; $H-T$ va $H-R$ larning o'zaro bog'liqligini ko'rsatuvchi diagrammalar tuzib, undan entalpiya qiymatini aniqlash mumkin.

Jadvallarda berilgan murakkab moddalarning entalpiya qiymatlari, standart sharoitda (298 K va 101325 Pa bosim) o'lchangan. Standart sharoitda, oddiy moddalar (masalan, O_2 , H_2 , CH_4 , Ca, Fe va boshqalar) ning hosil bo'lish issiqligi (ΔH) shartli ravishda nol deb qabul qilingan.

Gazlar aralashmasining entalpiya qiymatini aniqlash uchun esa, aralashtirish qoidasidan foydalaniladi:

$$\Delta H_{\text{aralashma}} = 1/100 (a_0 H_1 + b_0 H_2 + C_0 H_3 + \dots) \quad (26.2)$$

Bunda, a_0 , b_0 , C_0 — aralashmadagi har bir gazning miqdori, hajmiy %, H_1 , H_2 , H_3 — shu gazlarning entalpiyalari. (J/mol; kJ/mol hisobida).

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Agar spirtning bug' hosil qilish solishtirma issiqligi 858,95 J/g, bug'ining solishtirma hajmi 607 sm³/g bo'lganda, 20 g spirtning qaynash haroratidagi bug'lanish ichki energiya o'zgarishini hisoblab toping.

Yechish. Bunda termodinamikaning birinchi qonuni tenglamasi (16.2) dan foydalaniladi:

$$Q = J/g = 858,95 \text{ J/g}$$

Spirt qaynaganda, uning bug' bosimi atmosfera bosimi $R = 101325$ Pa teng bo'ladi. Hisoblashda bug'langan spirtning grammlardagi miqdorini hisobga olish lozim, kengayish ishini joullarda, hajmni esa m³/g da ifodalash kerak. Jarayon izobar holatda kechadi. (18.2) formula muvofiq:

$$A_p = 101325 \cdot 0,607 \cdot 10^{-3} = 61,48 \text{ J,}$$

$$\Delta U = 20 (858,95 - 61,48) = 15949 \text{ J} = 15,949 \text{ kJ; } \Delta U > 0.$$

2-misol. Suvning bug' hosil qilish solishtirma issiqligi 2451 J/g. Suv bug'lari ideal gaz qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilinsa, 20°C da 100 g suv bug'lanishida ichki energiyaning o'zgarishini aniqlang.

Berilgan: $m = 100 \text{ g}$; $M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$; $R = 8,314$; $T = 293 \text{ K}$.

Noma'lum: $\Delta U = ?$

Yechish. Bunda ideal gaz holat tenglamasidan foydalaniladi:

$$R \Delta V = nRT, \text{ ammo } P \Delta V = A \text{ bo'lgani uchun,}$$

$$A = nRT = (100/18) \cdot 8,314 \cdot 293,$$

$$\Delta U = 100 (2451 - \frac{8,314 \cdot 293}{18}) = 231,57 \text{ kJ bo'ladi.}$$

3-misol. $S = 40,2 \text{ J/mol}$ bo'lgan $5 \cdot 10^{-3} \text{ kg CO}_2$ gazi o'zgarmas hajmda 573 dan 673 K gacha qizdirilsa, qancha issiqlik sarf bo'ladi?

Berilgan: $m = 5 \cdot 10^{-3}$ kg; $M_{CO_2} = 44 \cdot 10^{-3}$ kg;

$$n = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{44 \cdot 10^{-3}} = 0,114 \text{ mol. } S = 40,2 \text{ J/mol; } T_1 = 573 \text{ K;}$$

$$T_2 = 673 \text{ K; } \Delta T = 100 \text{ K.}$$

Noma'lum: $Q = ?$

$$\text{Yechish. } Q = n \cdot C (T_2 - T_1) = 0,114 \cdot 40,2 \cdot 100 = 458,3 \text{ J.}$$

4-misol. 293 K va 101325 Pa bosimda hajmni $0,0112 \text{ m}^3$ bo'lgan CO_2 gazi 313K gacha qizdirilgan, natijada uning hajmi $0,0224 \text{ m}^3$ org'an. Gazning kengayishida qancha ish bajarilgan? Jarayon natijasida qancha issiqlik ajralgan?

Berilgan: $T_1 = 293 \text{ K; } V_1 = 0,0112 \text{ m}^3; R = 101325 \text{ Pa;}$

$T_2 = 313 \text{ K; } V_2 = 0,0224 \text{ m}^3$

Noma'lum: $A = ?; Q = ?$

Yechish.

$$1) A = R (V_2 - V_1) = 101325 (0,0224 - 0,0112) = 113,5 \text{ J}$$

$$2) C = 5/2 \cdot R = 2,5 \cdot 8,314 = 20,785 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$3) Q = n \cdot C (T_2 - T_1) = 0,5 \cdot 20,785 (313 - 293) = 207,55 \text{ J.}$$

5-misol. 323 K va 101325 Pa bosimdagi 1 mol havoning harorati 248 K gacha pasaytirilsa, qancha ish bajariladi?

Berilgan. $T_1 = 323 \text{ K; } n = 1 \text{ mol; } T_2 = 248 \text{ K;}$

$R = 101325 \text{ Pa;}$

Noma'lum: $P_2 = ?; A = ?$

Yechish.

$$1) P_1 / T_1 = P_2 / T_2 \text{ dan } P_2 = \frac{P_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{101325 \cdot 248}{323} = 77797,5 \text{ Pa.}$$

$$2) A = 2,303 n \cdot RT \lg \frac{P_1}{P_2} = 2,303 \cdot 1 \cdot 8,314 \cdot 248 \lg \frac{101325}{77797,5} = 539 \text{ J.}$$

6-misol. 298 K da hajmi $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ bo'lgan 2 mol azot gazi izoter-mik kengayganda hajmi $2,5 \cdot 10^{-2}$ ga yetadi. Shu hajm kengayganida gaz qancha ish bajaradi?

Berilgan: $T = 298 \text{ K; } n = 2 \text{ mol; } V_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3;$

$V_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$

Noma'lum: $A = ?$

Yechish.

$$A = 2,303 n \cdot RT \lg V_2 / V_1 = 2 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \lg \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-2}} = 4541 \text{ J.}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Toluolning bug'lanish issiqligi 317,8 J/g. Uning bug'i ideal gaz qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilinsa, 303 K da $5 \cdot 10^{-2}$ kg toluol bug'lanishida ichki energiyaning o'zgarishini toping.

Javobi: 26,72 kJ.

2. 100 kmol gazlar aralashmasi tarkibida hajm jihatdan (%): 52 H_2 ; 30 CO_2 ; 15 N_2 va 3 SO gazlari bo'lib, shu aralashma 773 K dan 1073 K gacha qizdirilganda (bosim normal) qancha issiqlik sarf bo'ladi? Gazlarning ko'rsatilgan haroratdagi entalpiya qiymatlari 5-jadvaldan olinadi.

Javobi. a) 1697,8 kJ; b) 2819,4 kJ; v) 1121,6 kJ.

3. Benzolning bug'lanish issiqligi 30,92 kJ/mol bo'lsa, (benzol bug'larining ideal gaz qonunlariga bo'ysunishini hisobga olib), 293 K da 0,2 kg benzolning bug'lanishidagi ichki energiya o'zgarishini toping.

4. Entalpiya qiymatlaridan foydalanib (ilovadagi 5-jadval) normal bosimdan 100 kg suv bug'larining 500 dan 100°C gacha sovitilganida bergan issiqlik miqdorini aniqlang.

Javobi: -80641,5 kJ.

5. Normal bosimda hajmiy ulushi 25% azot va 75% vodoroddan tarkiblangan 100 kmol gazlar aralashmasini 100 dan 500°C gacha qizdirish uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorini hisoblang. Gazlar entalpiyasini ilovadagi 4-jadvaldan oling.

Javobi: 11840 kJ.

6. Normal sharoitda olingan $5 \cdot 10^{-3}$ kripton gazi o'zgarmas hajmda 543 K gacha qancha issiqlik ajraladi?

Javobi: -4109,345 J.

7. Azot gazi 98,340 Pa bosimda qizdirilganida uning hajmi 2 m^3 dan 5 m^3 gacha ortadi. Shu gaz kengayganda qancha ish (Δ) bajaradi?

Javobi: 29,5 kJ.

8. 0,2 kg havo $1,325 \cdot 10^6$ Pa bosimda $8 \cdot 10^{-2}$ m^3 hajmni egallaydi. O'zgarmas bosimda shu gazning hajmi 4 marta oshirilsa, qancha ish (Δ) bajariladi?

Javobi: 2193 J.

300 K da 1 mol xlor gazi izotermik kengayib, hajmi $2,24 \cdot 10^{-3}$ m^3 dan $22,4 \cdot 10^{-2}$ m^3 gacha oshsa, shu jarayonda qancha ish (Δ) bajariladi.

Javobi: 691,95 kJ.

9. 1 mol azotni 283 K dan 303 K gacha izoxorik qizdirish uchun qancha issiqlik kerak bo'ladi?

Javobi: 415,7 J.

10. 1 m^3 etilenni 273 K dan 573 K gacha qizdirish uchun qancha issiqlik sarflanadi? Hisoblash uchun ko'rsatilgan haroratlardagi entalpiya qiymatlarini 5-jadvaldan oling.

Javobi: $691,96 \text{ kJ}$.

11. 1 m^3 metanni 373 K gacha qizdirish uchun qancha issiqlik sarflanadi? Hisoblash uchun ko'rsatilgan haroratlardagi entalpiya qiymatlarini ilovadagi 5-jadvaldan oling.

Javobi: $841,4 \text{ J}$.

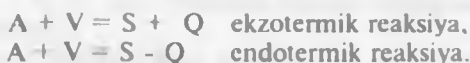
12. $0,1 \text{ kg}$ gazlar aralashmasidan miqdor jihatdan 82% azot, 8% sulfid angidrid va 10% kislorod bo'lib, normal bosimda shu gazlar aralashmasini 573 dan 773 K gacha qizdirish uchun qancha issiqlik kerak bo'ladi? Ko'rsatilgan haroratlar uchun entalpiya qiymatlarini ilovadagi 5-jadvaldan oling.

Javobi: 21411 kJ .

2.3. TERMOKIMYO. GESS QONUNI

Moddalarning kimyoviy o'zgarishi, shuningdek, fizikaviy jarayonlar (bug'lanish, kondensatlanish, suyuqlanish, erish, sublimatlanish va boshqalar) sistemadagi moddalar ichki energiyasining o'zgarishi bilan kechadi. Natijada shu jarayonlarning hammasi issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan sodir bo'ladi.

Ko'pchilik reaksiyalar issiqlik chiqishi bilan (ekzotermik reaksiyalar), ba'zan issiqlik yutilishi bilan boradi (endotermik reaksiyalar). Chiqarilgan issiqlik musbat (+), yutilgan issiqlik manfiy (-) ishora bilan belgilanadi. Issiqlikni e'tiborga olganda reaksiya quyidagicha yoziladi:



Shunday jarayonlarning issiqlik effektini termodinamikaning termokimyo bo'limi o'rganadi.

Turli jarayonlarda, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlikka reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi.

Termokimyoda (termodinamikaning aksicha) yutilayotgan issiqlik miqdori manfiy, chiqayotgani esa musbat ishora bilan ifodalanadi; uni

$$-Q = \Delta H \quad \text{yoki} \quad \bar{Q} = -\Delta H \quad \text{ko'rinishda yoziladi.}$$

Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti J/mol yoki kJ/mol bilan ifodalanadi. Issiqlik effektining qiymati jarayonning borish sharoitiga bog'liq; izobarik jarayon uchun $\bar{Q}_P$ ($P = \text{const}$) bilan belgilanadi.

Termodinamikaning 1-qonuniga muvofiq kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti:

$$Q_v = U_2 - U_1 \text{ yoki } Q_p = H_2 - H_1 = -\Delta H, \quad (27.2)$$

bundan esa

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - R \cdot \Delta V \quad (28.2)$$

R — jarayon sodir bo'layotgan sistemaning bosimi, Pa yoki kPa;

ΔV — sistemaning o'zgarigan hajmi.

Ideal gaz ishtirokida borayotgan sistemada ($R = \text{const}$) hajm o'zgarishi, molekular sonining o'zgarishiga bog'liq, ya'ni $R\Delta V = \Delta nRT$ asosida (28.2) formula $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ qiymatga ega bo'ladi.

$V = \text{const}$ bo'lganda (27.2) formula asosida issiqlik effekti

$Q_v = Q_p - \Delta nRT$ bilan belgilanadi.

Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti haroratga, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiatiga, agregat holatlariga va boshqalarga bog'liq.

Odatda, ma'lumotnomalarda reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning hosil bo'lish issiqliklari standart sharoitda berilgan bo'ladi. I.e-kin jadvallarda hamma moddalar hosil bo'lish issiqliklarini ko'rsatishni iloji yo'q. Shuning uchun ko'pincha reaksiyalarning issiqlik effektini Gess qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar yoki kimyoviy moddalar tarkibida atomlararo kimyoviy bog'lanish energiyasi asosida hisoblanadi.

Gess qonuniga muvofiq, kimyoviy reaksiyalarning turg'un hajm va turg'un bosimdagi issiqlik effekti sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, jarayonning borish yo'lga, qanday oraliq bosqichlar orqali bog'langanligiga bog'liq emas.

Termokimyoviy hisoblashlarda Gess qonunidan keltirib chiqarilgan ikkita xulosadan foydalaniladi.

1) kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqligi yig'indisidan reaksiyaga kirishayotgan moddalarning hosil bo'lish issiqlik yig'indisining ayirmasiga teng.

Moddalarning hosil bo'lish issiqligini hisoblashda moddalar oldidagi stexiometrik koeffitsiyentlar, albatta, hisobga olinadi.

Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini aniqlash tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\Delta N_{r-ya} = \sum \Delta H^0_{\text{max}} - \sum \Delta H^0_{\text{reag}} \quad (29.2)$$

Masalan, aluminiy oksid va sulfat angidrididan aluminiy sulfat tuzi hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effektini aniqlash zarur bo'lsa, dastlab reaksiya tenglamasini yozib, koeffitsiyentlar tenglashtiriladi:



$$\Delta N_{r-ya} = \sum \Delta H^0_{Al_2(SO_4)_3} - \sum (\Delta H^0_{Al_2O_3} + 3 \Delta H^0_{SO_3})$$

bo'ladi.

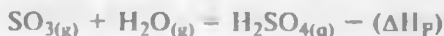
1) Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan moddalarning yonish issiqligi yig'indisidan mahsulotlarning yonish issiqliklari yig'indisini ayirmasiga teng bo'ladi.

$$\Delta N_{r-ya \text{ yon}} = \sum \Delta H^0_{\text{icag yon}} - \sum \Delta H^0_{\text{maxs.yon}} \quad (30.2)$$

Gess qonunidan keltirib chiqarilgan shu ikkita qoida asosida standart sharoitda berilgan noorganik moddalarning hosil bo'lish va organik moddalarning yonish issiqliklaridan foydalanib, turli xil reaksiyalarning issiqlik effektlarini aniqlash mumkin.

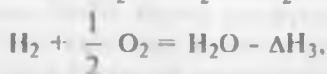
Kimyoviy reaksiyalar uchun 3 xil issiqlik effekti ifodasi mavjud: a) reaksiya issiqligi; b) molekulaning hosil bo'lish issiqligi; v) yonish issiqligi.

Reaksiya issiqlik effekti (ΔH_p) — ma'lum reaksiyada ajralgan yoki yutilgan issiqlikdir. Masalan,



bu yerda, g — gaz; s — suyuqlik; q — qattiq holatlar.

Hosil bo'lish issiqligi (ΔH_{hos}) — 1 mol molekula oddiy moddalardan hosil bo'lganda ajralgan yoki yutilgan issiqlikdir. Masalan,



bu yerda, ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 — sulfat kislota, oltingugurt (IV) oksid va H_2O ning hosil bo'lish issiqlik effekti.

Oddiy modda (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 va hokazo) molekularining hosil bo'lish effekti nolga teng deb qabul qilingan.

Erish issiqligi (ΔH_{erish}) — bir mol (1 kmol) moddaning ko'p miqdordagi erituvchi (300–400 mol) da erishida yutilgan yoki ajralib chiqqan issiqlik miqdoridir. Erish issiqligining effektini tajribada aniqlash

mumkin. Ko'pgina moddalarning erish issiqlik effektlari ma'lumotnoma jadvallarida beriladi. Agar erigan modda bilan erituvchi molekullari o'zaro ta'sirlashib gidratlar (solvatlar) hosil qilsa yoki erigan moddaning molekullari ionlarga dissotsialansa, jadvalda berilgan erish issiqligining effekti qiymatiga gidratlanish (solvatlanish) hamda dissotsialanish issiqliklarining qiymatlari qo'shilgan bo'ladi. 1 mol modda sof holda va ko'p miqdordagi (erituvchi miqdori $n \rightarrow \infty$) erituvchida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdori o'sha moddaning integral erish issiqligi deyiladi.

Erish issiqligini tajribada aniqlash uchun g kg modda G kg erituvchida eritiladi va termometr bilan temperaturalari aniqlanib, ular orasidagi ayrim (Δt) hisoblanadi.

Erish issiqligi quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$\Delta N_{\text{erish}} = \frac{(C_p \cdot m + C_{\text{kal}}) \Delta \cdot M}{g} \quad (31.2)$$

bunda, m – eritma massasi ($m = G + g$);

G – erituvchi miqdori, kg;

g – erigan modda miqdori, kg;

M – erigan moddaning molekula massasi, kg;

C_p – eritmaning issiqlik sig'imi;

K – kalorimetr doimiyligi yoki asbobning issiqlik sig'imi.

1 mol mineral kislota n mol suvda eritilgandagi erish issiqligi quyidagi empirik formula bilan hisoblanadi:

$$\text{a) } \text{NCl} + (n+1) \text{H}_2\text{O}, \quad \Delta H_{\text{erish}}^{\text{HCl}} = \frac{50,1 \cdot n}{n+1} + 22,5 \text{ kJ/mol} \quad (32.2)$$

$$\text{b) } \text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}, \quad \Delta H_{\text{erish}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{74,8n}{n+1,7983} \text{ kJ/mol} \quad (33.2)$$

Tuzlarning erish issiqligi kalorimetr asbobi yordamida o'lchanadi. Dastlab erituvchi harorati t_1 so'ng tuz erituvchiga solingandan keyingi erish paytidagi harorat t_2 o'lchanadi. Haroratlar farqi Δt ni hisoblab, tuzning erish issiqligi quyidagi formuladan aniqlanadi:

$$Q_{\text{erish}} = K \cdot \Delta t \quad (34.2)$$

bunda, K – kalorimetr doimiyligi;

$\Delta t = t_2 - t_1$ – eritma va erituvchi haroratlari orasidagi ayirma.

Yonish issiqligi (ΔH_{Y0}) – 1 mol moddaning kislorod oqimida to'la yonganda ajralgan issiqlik (kJ) miqdoridir. Masalan,



Yonish issiqligi ham kalorimetr yordamida aniqlanadi. Yonish issiqligini aniqlash uchun D.P. Konovalov tenglamasidan foydalaniladi:

$$\Delta H_{v_{yon}} = 204,2 n + 44,4 m + x \quad (35.2)$$

bunda, n – 1 mol moddaning to'liq yonishi uchun sarflangan kislorodning miqdori;

m – suvning mol sonlari;

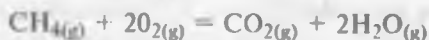
x – termik xususiyati, uglevodorodlarning gomologik qatori uchun doimiy son.

MISOL VA MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1- misol. $CaCO_3 = CaO + CO_2$, $\Delta H^0 = 158,2$ kJ bu reaksiya tenglamasining yozilishi nimani anglatadi?

Javob: 1 mol $CaCO_3$ ni parchalash uchun 158, 2 kJ ga teng issiqlik sarflanadi, ya'ni bu reaksiya endotermik bo'lib, termodinamika bo'yicha musbat ishora bilan belgilanadi.

2-misol. Metanning yonish reaksiyasi



Standart o'zgarish entalpiya (ΔH^0) sini, $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(s)}$ va $CH_{4(g)}$ larning hosil bo'lish entalpiyalari – 393,5; – 241,8 va –74, 9 kJ/mol ligini bilgan holda aniqlang.

Yechish. CO_2 , H_2O va CH_4 larning hosil bo'lish termokimyoviy tenglamalari yoziladi:



(a) tenglama bilan (b) tenglamani ikkiga ko'paytmasini jamlab, (d) tenglama ayirilsa, berilgan reaksiyaning termokimyoviy tenglamasi kelib chiqadi:



$$\Delta H^0 = \Delta H^0 \text{CO}_2 + 2\Delta H^0 \text{H}_2\text{O} - \Delta H^0 \text{CH}_4$$

Misolda keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib, istalgan kattalikni quyidagicha topiladi:

$$\Delta H^0 = -393,5 - 241,82 + 74,9 = -802,2 \text{ kJ}$$

3-misol. Magniy oksidning hosil bo'lish entalpiyasi $-601,8 \text{ kJ/mol}$ va CO_2 ning hosil bo'lish entalpiyasi $-393,5 \text{ kJ/mol}$ ekanligini bilgan holda,



reaksiyaning standart entalpiya o'zgarishi (ΔH^0) ni hisoblang:

Yechish. $\Delta H^0 = 2\Delta H^0 \text{MgO} - \Delta H^0 \text{CO}_2 = -601,82 + 393,5 = -810,1 \text{ kJ}$.

Demak, $\Delta H^0 = -810,1 \text{ kJ}$ ga teng bo'ladi.

4-misol. 288 K da oddiy moddalardan metanning hosil bo'lish is-siqlik effekti ($P = \text{const}$) $\bar{Q}_P = 74,95 \text{ kJ/mol}$. Shu haroratdagi $\bar{Q}_V$ ni aniqlang.

Berilgan: $T = 298 \text{ K}$; $\bar{Q}_P = 74,95 \text{ kJ/mol}$

Noma'lum: $\bar{Q}_V = ?$

Yechish. Reaksiya tenglamasini yozib, mol sonlari yig'indisi hisoblanadi:



$$\bar{Q}_P = \bar{Q}_V - n \cdot RT \text{ dan } \bar{Q}_V \text{ aniqlanadi.}$$

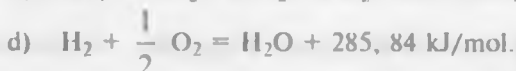
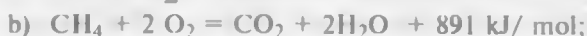
$$\bar{Q}_V = \bar{Q}_P + n \cdot RT = 74,95 \text{ kJ} - 1,8,314 \cdot 298 = 74,95 - 2477,6 \text{ J} = 74,95 - 2,4776 = 72,47 \text{ kJ/mol.}$$

5-misol. Etanning yonish issiqligi 1562 , metanniki 891 va vodorod-niki $285,84 \text{ kJ/mol}$ ekanligini hisobga olib, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{CH}_4 + \Delta H_1$ reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

Berilgan: $\Delta H^0 \text{CH}_4 = 891 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^0 \text{C}_2\text{H}_6 = 1562 \text{ kJ/mol}$;
 $\Delta H^0 \text{H}_2 = 285,84 \text{ kJ/mol}$.

Noma'lum: $\Delta H^0 = ?$

Yechish. Moddalarning yonish reaksiyalari tenglamasi yoziladi:



2) reaksiyaning issiqlik effekti (29.2) formuladan hisoblanadi:

$$\Delta N = (\Delta N C_2H_6 + \Delta H^0 H_2) - 2$$

$$\Delta H^0 = (1562 + 285,84) - 2 \cdot 891 = 65,84 \text{ kJ/mol}.$$

6-misol. Moddalarning standart sharoitda berilgan (ΔH^0) hosil bo'lish entalpiya qiymatlaridan foydalanib, quyidagi reaksiyalarning issiqlik effektlarini toping:



Yechish. 8-jadvaldan ΔH^0 298 larning qiymatlari olinadi:

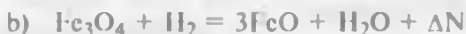
$$\Delta H^0 C_2H_4 = 52,28 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H^0 H_2O = -285,84 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 CO = -110,5 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H^0 Fe_3O_4 = -1117,71 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H^0 FeO = -263,68 \text{ kJ/mol}.$$



$$\Delta N = (52,28 + 285,84 \cdot 2) + 2 \cdot 110,5 = 298,4 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^0 = (3 \Delta H^0 FeO - \Delta H^0 H_2O) - \Delta H^0 Fe_3O_4$$

$$\Delta H = (-3 \cdot 263,68 - (285,84 - 1117,71)) = 40,83 \text{ kJ/mol}.$$

7-misol. 2,1 g oltingugurt bilan to'liq birikkanda 3,77 kJ issiqlik ajralib chiqadi. Temir (II)-sulfidning hosil bo'lish issiqligini aniqlang.

Yechish. Reaksiyaning termokimyoviy tenglamasi:

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe} + \text{S} & = & \text{FeS} - \Delta H \\ 56 \times & 2,1 & 3,77 \\ 2,1 : 3,77 = 56 : x & x = & \frac{3,77 \cdot 56}{2,1} = 100, 53 \text{ kJ.} \end{array}$$

8-misol. $9,34 \cdot 10^{-3}$ kg KCl tuzi $0,4454$ kg suvda eritilganda harorat $1,12^\circ\text{C}$ ga pasayadi. Hosil qiligan eritmaning solishtirma issiqlik sig'imi $4,1 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ bo'lib, asbob doimiyligi $122,7 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ ekanligini hisobga olib, tuzning erish integral issiqligini hisoblang.

Berilgan: $m_1 = 9,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$; $M_{\text{KCl}} = 0,074 \text{ kg}$;
 $m_2 = 0,4454 \text{ kg}$ (suv); $m = 9,34 \cdot 10^{-3} + 0,4454 = 0,445 \text{ kg}$ (eritma);
 $\Delta t = -1,12^\circ\text{C}$; $SR = 4,1 \text{ J/g} \cdot \text{K}$; $K = 122,7 \text{ J/g} \cdot \text{K}$

Noma'lum: $Q_{\text{erit}}^{\text{KCl}} = ?$

Yechish. Erishning integral issiqligi

$$Q = \frac{(C_r \cdot m + K) \Delta t \cdot M}{g} \quad \text{dan hisoblanadi:}$$

$$Q = \frac{(4,1 \cdot 0,4454 + 122,7) \cdot (-1,12 \cdot 0,074)}{9,34} = 17622,3 \text{ J/ mol.}$$

9-misol. $0,5 \text{ kg}$ suvda 38% li HCl dan $0,2 \text{ kg}$ eritilganida qancha issiqlik ajraladi?

Berilgan: $m_1 = 0,5 \text{ kg}$; $S = 38\%$; $m_2 = 0,2 \text{ kg}$

Noma'lum: $n_1 = ?$ $n_2 = ?$ $g = ?$

Yechish. 1) eritma tarkibidagi HCl miqdori hisoblanadi:

a) $100 : 38 = 200 : x \quad x = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$

b) $n_2 = \frac{7,6 \cdot 10^{-2}}{0,0365} = 2,08 \text{ mol.}$

2) eritma tarkibidagi suv massasi aniqlanadi: $0,2 - 7,6 \cdot 10^{-2} = 0,124 \text{ kg.}$

a) suvning umumiy massasi: $0,5 + 0,124 = 0,624 \text{ kg}$;

b) $n_1 = \frac{0,624}{0,018} = 34,7 \text{ mol.}$

3) 1 mol xlorid kislotasi uchun sarflangan suvni mol miqdori hisoblanadi: $34,7 : 2,08 = 16,7 \text{ mol.}$

4) crish issiqligi $g \left(\frac{50,1 \cdot n}{n+1} + 22,5 \right)$ dan hisoblanadi:

$$g = \left(\frac{50,1 \cdot 16,7}{16,7+1} + 22,5 \right) = 69,77 \text{ kJ/mol.}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Termodinamikaviy sistemaning holati quyidagicha ifodalanadi:

- a) tashqi muhit bilan massa va energiya almashinmaydi;
- b) tashqi muhit bilan faqat issiqlik almashinadi;
- d) tashqi muhit bilan massa va energiya almashinadi.

Bunday sistemalar qanday nomlanadi? Bu sistemalarda elektr zaryadi o'zgarishi sodir bo'ladimi?

2. Quyidagi sistemalar qaysi termodinamikaviy sistema turlariga mansubligini belgilang:

- a) muz solingan termos;
- b) qaynoq suvli isitgich;
- d) quyidagi reaksiya amalga oshayotgan probirka



- e) argon gazi solib kavsharlangan ampula;
- f) $\text{H}^+_{(\text{e})} + \text{OH}^-_{(\text{e})} + 55,84 \text{ kJ}$ ko'rinishdagi neytrallanish reaksiyasi kechayotgan shisha idish.

3. $P = \text{const}$ da kechayotgan kimyoviy jarayon gazsimon moddalarning hajmi o'zgarishi bilan kechib, bunda: a) reaksiyaga kirishayotgan moddalar hajmi reaksiya mahsulotlarinikidan kam; b) reaksiyaga kirishayotgan moddalar hajmi reaksiya mahsulotlarinikidan ko'p bo'lsa, ularning qaysi birida bajarilgan mexanikaviy ish, musbat yoki manfiy bo'ladi?

4. Quyidagi sistemalar uchun termodinamikaning birinchi bosh qonunining matematikaviy ifodasini keltiring: a) izolirlangan; b) yopiq, unda issiqlik almashinuvi sodir bo'lib, ish bajariladi; d) yopiq, unda ish bajarilmaydi; e) yopiq, unda issiqlik almashinuvi sodir bo'lmaydi.

5. Termodinamikaning birinchi bosh qonuni ifodalarida quyidagicha bo'lgan sistemalarining nomlarini ko'rsating:

- a) $\Delta U = Q$; b) $\Delta U = -A$; d) $\Delta U = 0$;
- e) $\Delta U = Q - A$; $\Delta U \neq 0$.

6. Quyidagi faza o'zgarishlarining qaysi biri ekzotermik va qaysilari endotermik bo'ladi?

- a) $\text{Hg}_{(s)} = \text{Hg}_{(g)}$; b) $\text{Na}_{(k)} = \text{Na}_{(s)}$; d) $\text{J}_{2(g)} = \text{J}_{2(k)}$;
e) $\text{C}_{(\text{grafit})} = \text{C}_{(\text{olmos})}$; f) $\text{Br}_{2(g)} = \text{Br}_{2(s)}$; g) $\text{C}_{(\text{romb})} = \text{C}_{(g)}$.

7. Qaysi reaksiya entalpiyasi gazsimon ozonning hosil bo'lish standart entalpiyasiga to'g'ri kelishini ko'rsating.

- a) $3\text{O}_{(g)} = 3\text{O}_{(g)}$; b) $\frac{1}{5}\text{O}_{2(g)} = \text{O}_{3(g)}$;
d) $\text{O}_{2(g)} + \text{O}_{(g)} = \text{O}_{3(g)}$; e) $2\text{O}_{2(g)} = \text{O}_{(g)} + \text{O}_{3(g)}$.

8. Izolirlangan sistemada quyidagi jarayonlar kechadi:

- a) muz holatdagi suvning hammasi suyuq holatga o'tadi;
b) muz bir qismi suyuq holatga o'tadi;
d) suyuq suvning hammasi bug'simon holatga o'tadi;
e) suyuq suvning bir qismi bug'lanadi.

Ko'rsatilgan jarayonlar tugagandan so'ng ham sistemaning entropiya o'zgarishi davom etadimi?

9. Quyidagi tenglama bo'yicha PH_3 ning hosil bo'lish standart entalpiyasini (ΔN_{298}) aniqlang:



Javobi: 5,3 kJ/mol.

10. $2\text{C}_{(\text{grafit})} + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \Delta H_{(T-Y_3)}$, shu reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardagi atomlararo bog'lanish energiya qiymatlarini 7-jadvaldan olib, etilenning hosil bo'lish issiqligini hisoblang va olingan natijaning nazariy berilgan - 52,2 kJ/mol qiymat bilan taqqoslang.

Javobi: - 52,2 kJ/mol.

11. Agar 1,473 g ammoniy xlorid tuzini 528, 5 G suvda eritilganda harorat 0,174°C ga kamaysa, tuzning integral erish issiqligini aniqlang. Hosil qilingan eritmaning issiqlik sig'imi 4,109 J/(G K), kalorimetrmning issiqlik sig'imi esa 181,4 J/ K ga teng.

Javobi: -15,11 kJ/mol.

12. 200 g H_2SO_4 monogidratini 350 sm³ suvda eritilganda qancha miqdor issiqlik ajralib chiqadi?

Javobi: 128,28 kJ.

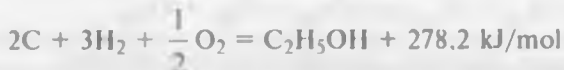
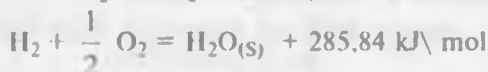
13. $2\text{C}_2\text{H}_{2(g)} + \text{C}_3\text{H}_{4(g)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 - \text{CH}_{3(s)}$; reaksiyaning 773 K dagi Q_p va Q_v lar orasidagi ayirmani toping.

Javobi: 19280,2 kJ.

14. $2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ reaksiyaning 291 K dagi issiqlik effekti 823,3 kJ/mol. Shu reaksiya uchun Q_v ni aniqlang.

Javobi: 826,93 kJ.

15. Quyidagi keltirilgan reaksiyalar ma'lumotlaridan foydalanib:



etil spirtning yonish issiqlik effekti hisoblansin.

Javobi: 1367,32 kJ.

16. $6\text{C} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6 + \Delta H_1$ shu reaksiya asosida, moddalarning yonish issiqligi qiymatlaridan foydalanib, $\Delta H^0 \text{H}_2 = 285,84 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^0 \text{C}_6\text{H}_6 = 3282,4 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^0 \text{C} = 394 \text{ kJ/mol}$, benzolning hosil bo'lish issiqligini hisoblang.

Javobi: - 60,9 kJ.

17. $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ sulfat kislota 0,25 kg suvda eritilganda qancha issiqlik ajraladi.

Javobi: 716677,51 kJ.

18. $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ suvda 20% li 0,17 kg NCH eritilganda erish issiqligi qancha bo'ladi?

Javobi: - 150,91 kJ/mol.

19. Normal sharoitda olingan 8,4 l qaldiraq gazning portlashida ajraladigan issiqlik miqdorini toping.

Javobi: 60, 5 kJ.

20. Quyidagi reaksiyaning issiqlik effektidan foydalanib, kalsiy ortofosfatning hosil bo'lish standart entalpiyasi (ΔH^0_{298}) ni aniqlang:



Javobi: - 4137,5 kJ/mol.

21. 12,7 g CuO ni ko'mir bilan qaytarilganda (CO hosil bo'lishi bilan) 8,24 kJ issiqlik yutiladi. CuO ning hosil bo'lish ΔH^0_{298} aniqlang.

Javobi: - 162,1 kJ/mol.

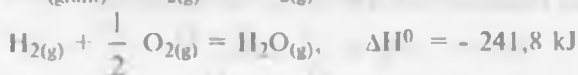
22. Etilenning to'liq yonishi natijasida (suyuq suv hosil bo'lishi bilan) 6226 KJ issiqlik ajraladi. Normal sharoitda reaksiyaga kirishgan kislorodning hajmini toping.

Javobi: 298,5 l.

23. "Suv gazi" teng hajmdagi vodorod va CO gazlarining aralashmasidan iborat. Normal sharoitda 112 l "suv gazi" ning yonishi natijasida ajralgan issiqlik miqdorini aniqlang.

Javobi: 1312 kJ

24. Quyidagi ma'lumotlardan foydalanib, etilenning hosil bo'lish standart entalpiya (ΔH^0_{298}) si aniqlansin?



Javobi: 52,4 kJ/mol.

2.4. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI. ENTROPIYA

Termodinamikaning birinchi qonuniga muvofiq turli jarayonlarda energiyaning bir turdan boshqa turga aylanishi, energiyaning saqlanish qonuni chegarasida ekvivalentlik qonuniga bo'ysungan holda sodir bo'ladi. Lekin birinchi qonundan foydalanib, ma'lum jarayonning ayni sharoitda sodir bo'lish — va bu jarayonning davom etish chegarasini oldindan aytib bo'lmaydi. Birinchi qonunga asosan, faqat jarayon sodir bo'lgan taqdirda, energiyaning qaysi turi va qanchasi boshqa tur energiyaga aylanishini ayta olamiz, xolos. Kimyo qoidalariga rioya qilib yozilgan barcha kimyoviy reaksiyalar amalda sodir bo'lavermaydi. Misol uchun, ma'lum sharoitda reaksiya $\text{A} + \text{V} = \text{S} + \text{D}$ o'ngdan chapga yoki chapdan o'ngga boradimi? Bu savolga birinchi qonun javob bera olmaydi. Masalan, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ ekvimolekular nisbatda olingan bo'lsin. Reaksiya ikki tomonga borishi mumkin: bu termodinamikaning ikkinchi qonunga ziddik qilmaydi. Agar reaksiya past bosimda va yuqori haroratda o'tkazilsa, juda kam miqdorda NH_3 hosil bo'ladi, ya'ni reaksiyaning unumi juda kam bo'ladi. Ikkinchi qonun reaksiyaning unumini oshirish usullari va buning uchun reaksiyani qanday sharoitda olib borish kerakligini nazariy jihatdan ko'rsatib beradi.

Bu qonun berilgan haroratda kimyoviy jarayonlarning yo'nalishi, ularning qay darajada kechishi, entropiyaning o'zgarishi va barcha ener-

giya turlaridan qanchasi foydali ishga aylanishi mumkin, degan savollarga javob beradi.

Issqlikni ishga aylantiruvchi va qayta jarayon bilan ishlaydigan mashina uchun, albatta, ham isitgich, ham sovitgich bo'lishi kerak. Agar mashinaning isitgichdan oladigan issiqligini Q_1 , sovitgichi beradigan issiqligini Q_2 desak, u vaqtda $Q_1 - Q_2$ ishga aylanishi mumkin bo'lgan issiqlikni ko'rsatadi. Bu ayirma mashinaning foydali ish (A) ni tashkil qiladi.

Isitgichdan berilgan issiqlikning ishga aylangan qismi qaytar siklning foydali ish ko'effitsiyenti deb yuritiladi va η harfi bilan belgilanadi. η ni topish uchun maksimal ish A ni Q_1 ga bo'lish kerak:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (36.2)$$

Termodinamik sikl asosida ishlaydigan ideal mashinaning foydali ish ko'effitsiyentini 1824-yilda fransuz fabrikanti S. Karno keltirib chiqargan:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ yoki } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (37.2)$$

Mashinaning foydali ish ko'effitsiyenti mashina ichidagi mavjud jismning turi va tabiatiga emas, balki isitgich harorati T_1 bilan sovitgich harorati T_2 orasidagi ayirmaga bog'liq. (36.2) va (37.2) formulalar yordamida mashinaning foydali ish ko'effitsiyenti, mashinaga berilgan yoki mashinadan chiqarilgan issiqlik miqdori hamda bajarilgan ishning qiymatini hisoblash mumkin. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq sistemaning ichki energiyasi ikkita qiymat yig'indisiga teng bo'ladi:

$$U = F + TS, \text{ bundan } F = U - TS \quad (38.2)$$

bunda, F — sistemaning erkin energiyasi, ya'ni ichki energiyaning bir qismi bo'lib, o'zgarmas haroratda ishga aylanadi;

TS — bog'langan energiya, bu ham ichki energiyaning bir qismi, lekin u ishga aylanmaydi;

S — sistema holatiga bog'liq termodinamik funksiya, ya'ni sistemaning betartib holatini belgilovchi kattalik bo'lib, u **entropiya** deb ataladi.

Issiqlik mashinalarida issiqlikning ancha qismi bekorga sarflanadi. Boshqa turdagi energiyalardan foydalanilganda ham energiyaning ma'lum qismi issiqlikka aylanib, bir qismi bekorga isrof bo'ladi, masalan, elektromagnit, transformator va boshqa mashinalar ishlayotganda elektr

energiyasining bir qismi issiqlikka aylanadi. Shuningdek, elektr lampasida elektr energiyasining faqat bir qismi yorug'likka, qolgan qismi esa issiqlikka aylanadi. Issiqlikka aylangan energiya atrofdagi muhitga tarqalib ketadi va undan foydali ish olib bo'lmaydi, demak, energiyaning miqdori o'zgarmasa ham, ammo uning sifati o'zgaradi. Demak, energiya o'z qiymatini yo'qotadi. Qiymatini yo'qotgan bunday energiya miqdorini tasniflash uchun termodinamikaga "entropiya" degan tushuncha kiritilgan.

Entropiya qiymati $ds = \frac{dQ}{dT}$ bilan belgilanadi, bunda, dQ — qaytar

jarayonda yutiladigan issiqlikning eng kichik miqdori. Adiabatik jarayonlarda issiqlik almashinmaydi, shuning uchun:

$$ds = \frac{dQ}{dT} = 0 \quad \text{yoki} \quad S = \text{const bo'ladi.}$$

1 mol ideal gaz $T = \text{const}$ bo'lganda, bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda entropiya o'zgarishi quyidagi formulalar bilan aniqlanadi:

$$S_2 - S_1 = R \ln \quad (39.2)$$

yoki

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{P_1}{P_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (40.2)$$

bunda, S_v va C_r lar doimiy kattalik. Sistemada qattiq yoki suyuq komponentlar ishtirok etsa, bosim va hajm kam o'zgaradi. Shuning uchun moddaning ma'lum massa entropiyasining o'zgarish qiymati uning issiqlik sig'imiga bog'liq bo'ladi, ya'ni R va $V = \text{const}$ bo'lganda,

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{yoki} \quad S_2 - S_1 = SR \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (41.2)$$

bunda, S_v — o'zgarish hajmdagi moddaning issiqlik sig'imi;

S_r — o'zgarish bosimdagi moddaning issiqlik sig'imi.

Moddalarning agregat holatlari o'zgarganda, ya'ni modda bir ko'rinishdan ikkinchi ko'rinishga aylanganda entropiyaning o'zgarishi faza o'zgarishidagi issiqlik qiymati bilan aniqlanadi:

$$S_2 - S_1 = \frac{Z}{T} \quad (42.2)$$

bunda, Z — faza o'zgarishning (bug'lanish, suyuqlanish, sublimatlanish, kristallanish) issiqligi; T — faza o'zgarishidagi harorat.

Entropiyaning o'lchov birligi $J/(mol \cdot K)$ bilan ifodalanadi. Moddalarning entropiya qiymati ham standart sharoitda aniqlangan bo'lib, maxsus jadvallarda keltiriladi.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. 12 l kislorodning 200 dan $-40^{\circ}C$ gacha sovitilsa, bir vaqtning o'zida bosim 10^5 dan $6 \cdot 10^6$ Pa gacha ortadi. Agar $C_p O_2 = 29,2 J/(mol \cdot K)$ bo'lsa, entropiya o'zgarishini hisoblang (kislorodni ideal gaz deb hisoblang).

Berilgan:

$$P_1 = 10^5 \text{ Pa}; \quad P_2 = 6 \cdot 10^6 \text{ Pa}; \quad R = 8,314; \quad V = 12 \text{ l}; \\ T_1 = 473 \text{ K}; \quad T_2 = 273 - 40 = 233 \text{ K}; \quad C_p O_2 = 29,2 J/(mol \cdot K).$$

Noma'lum: $\Delta S = ?$

Yechish. Ideal gaz holat tenglamasi ($PV = nRT$) bo'yicha kislorodning mollar soni topiladi:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 473} = 0,3052$$

(40.2) formulani qo'llab,

$$S_2 - S_1 = 0,3052 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \ln \left(\frac{10^5}{6 \cdot 10^6} + 29,2 \ln \frac{233}{473} \right) = \\ = 16,77 J/mol \cdot K$$

Gaz sovitilganda entropiya kamayadi ($S_1 > S_2$).

2-misol. 200 va 300 K orasida ishlayotgan Karno ideal mashinasi 83,68 kJ issiqlikni ishga aylantiradi. 200 K da rezervuarga berilgan issiqlik miqdorini aniqlang.

Berilgan: $T_1 = 300 \text{ K}; \quad T_2 = 200 \text{ K}; \quad A = 83,68 \text{ kJ}.$

Noma'lum: $Q_2 = ?$

Yechish.

1) $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ dan foydali ish ko'effitsiyenti hisoblanadi:

$$\eta = \frac{300 - 200}{300} = \frac{100}{300} = 0,333.$$

$$2) \eta = \frac{A}{Q_1} \text{ dan } Q_1 \text{ aniqlanadi:}$$

$$0,333 = \frac{83,68}{Q_1} \text{ dan } Q_1 = \frac{83,68}{0,333} = 251 \text{ kJ.}$$

3-misol. 30 g qattiq sirka kislotani suyuqlanish haroratidan 60°C gacha qizdirilgandagi entropiya o'zgarishi ΔS ni aniqlang. Qattiq sirka kislotaning suyuqlanish harorati 16,6°C, suyuqlanish issiqligi 194 J/g.

0-80°C oralig'ida uning issiqlik sig'imi $C = 1,96 + 0,0039t$ J/(g K) formula bilan ifodalanadi.

Berilgan: $M \text{ CH}_3\text{COOH} = 60 \text{ g; } t = 194 \text{ J/g; } m = 30 \text{ g;}$
 $T_1 = 289,6 \text{ K; } T_2 = 333 \text{ K}$

Noma'lum: $\Delta S_2 = ?$

Yechish. Umumiy entropiya o'zgarishi (ΔS) qattiq sirka kislotani suyuqlanishidagi entropiya o'zgarishi bilan uning suyuqlanish haroratidan berilgan (60°C) haroratgacha qizdirilganda entropiya o'zgarishi (ΔS_2) yig'indisiga teng:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

(42.2) formula bo'yicha suyuqlanishdagi entropiya o'zgarishi hisoblanadi:

$$\Delta S_1 = Z/T, \text{ bundan } Z = t \cdot M \text{ bo'lgani uchun,}$$

$$Z = t \cdot M = 194 \cdot 60 = 11640 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_1 = 11640 / 289 \cdot 6 = 40,20 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

30 g (0,5 mol) sirka kislotaga uchun $\Delta S_1 = 20,10 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. ΔS_2 ni hisoblashdan oldin CH_3COOH ning 60°C dagi issiqlik sig'imi hisoblanadi:

$$C^{60} = 1,96 + 0,0039 \cdot 60 = 2,194 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}.$$

(42.2) formula yuzasidan ΔS_2 hisoblanadi:

$$\Delta S_2 = 2,303 \cdot 30 \cdot 2,194 \ln (333/289,6) = 9,20 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 20,10 + 9,20 = 29,30 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

4-misol. Karmo ideal mashinasining foydali ish koeffitsiyenti 140 va 105°C oralig'ida qanday qiymatga ega bo'ladi?

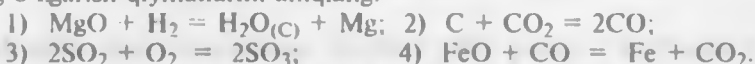
Berilgan: $t_1 = 140^\circ\text{C; } T_1 = 140 + 273 = 413 \text{ K;}$
 $t_2 = 105^\circ\text{C; } T_2 = 105 + 273 = 378 \text{ K;}$

Noma'lum: $\eta = ?$

Yechish. (37.2) formuladan η aniqlanadi:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{413 - 378}{413} = 0,085.$$

5-misol. 25°C da quyidagi reaksiyalar uchun standart entropiyalar-ning o'zgarish qiymatlarini aniqlang.

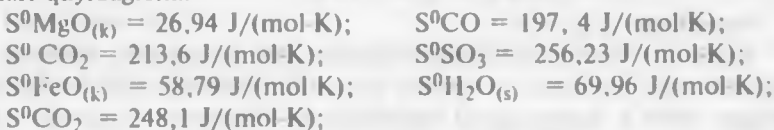


Bu reaksiyalarda ishtirok etayotgan moddalarning standart sharoit-dagi entropiya qiymatlari 8-jadvaldan olinadi.

Berilgan: $t = 25^\circ\text{C}$; $T = 298 \text{ K}$;

Noma'lum: $\Delta S = ?$

Yechish. Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning entropiya qiy-matlari quyidagicha:



$\Delta S = (S^0\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + S^0\text{Mg}) - (S^0\text{H} + S^0\text{MgO})$ dan entropiyaning o'zgarish qiymati hisoblanadi:

- 1) $\Delta S = 69,96 - 26,94 = 43,02 \text{ J} / (\text{mol. K})$;
- 2) $\Delta S = 2S^0\text{SO} - S^0\text{CO}_2 = 2 \cdot 197,4 - 213,6 = 181,2 \text{ J}/(\text{mol K})$;
- 3) $\Delta S = 2S^0\text{SO}_3 - 2\text{SO}_2 = 2 \cdot 256,23 - 2 \cdot 248,1 = 16,26 \text{ J}/(\text{mol K})$;
- 4) $\Delta S = S^0\text{CO}_2 - (S^0\text{FeO} + S^0\text{CO}) = 213,6 - 256,2 = -42,6 \text{ J}/(\text{mol K})$.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MASALALAR

1. Ichki yonuv dvigatelining maksimal harorati 1800°C, mashina sil-indridan chiqayotgan gazlarning minimal harorati esa 300°C. Agar dviga-tel Karno sikli bo'yicha ishlasa, foydali ish ko'effitsiyentining maksimal imkoniyatini aniqlang.

Javobi: 72,36%.

2. Karno siklidagi 1 kg havo 800 K da 50,28 kJ issiqlikka ega bo'lsa, mashinaning issiqlik qabul qiluvchi qismi 273 K da qancha issiqlik olgan va uning foydali ish ko'effitsiyenti qanchaga teng bo'ladi?

Javobi: 65,88%; 26,05 kJ.

3. 42 g azotni 150 dan 20°C gacha sovitilsa, bosim $5 \cdot 10^5$ dan $2,5 \cdot 10^6$ Pa gacha ortadi. Agar $C_p \text{ N}_2 = 1,039 \text{ J}/(\text{g K})$ bo'lsa, bu jarayondagi entropiya o'zgarishini hisoblang.

Javobi: -36,11 J/K.

4. 5 mol aluminiyni 0 dan -100°C gacha sovitilganda entropiya o'zgarishi qancha bo'lishini aniqlang. Shu harorat oralig'idagi aluminiyning o'rtacha issiqlik sig'imi 0,8129 J/(g·K) ga teng.

Javobi: -50,07 J/K.

5. Karnoning ideal mashinasi 423 va 523 K haroratlar oralig'ida 183,8 kJ issiqlikni ishga aylantirgan. 423 K da mashina isitgichi sovitgichga qancha issiqlik beradi?

Javobi: 778,81 kJ.

6. Karno mashinasining isitgichidan 281 K da 419 kJ issiqlik harorati 353 K bo'lgan sovitgichga berilgan. Shu jarayon vaqtida bajarilgan ish miqdori topilsin.

Javobi: 107,36.

7. Suyuqlanish haroratida suyuqlanish issiqligi 335 J/g bo'lgan $5 \cdot 10^{-3}$ kg suv va harorati 348 K bo'lgan $20 \cdot 10^{-2}$ kg suvdan sistema tuzilgan. Muz erib ketguncha, issiqlik suvdan muzga o'tadi. Issiqlik suvdan muzga o'tganda harorat necha gradusga pasayadi va qancha ish bajaradi?

Javobi: 740,62 K.

8. Bosimni 10^7 dan 10^6 Pa gacha o'zgartirib, 5 kg havo 223 dan 323 K gacha qizdirilsa, uning entropiyasi qanday o'zgaradi? Havoning soishtirma issiqlik sig'imi 1,005 J/g·K, molekular massasi 29.

Javobi: 10,2 J/K.

9. Aluminiy metalining 273 – 173 K oralig'ida o'rtacha issiqlik sig'imi 0,813 J/G·K bo'lsa, 5 mol aluminiy metali shu haroratlar oralig'ida sovitilganda uning entropiyasi qanday qiymatga teng bo'ladi?

Javobi: - 50,07 J/mol·K.

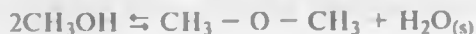
10. O'rtacha issiqlik sig'imi 1,315 J/mol bo'lgan qattiq naftalin (C_{10}H_8) ning suyuqlanish issiqligi 149,6 J/G·K ga teng bo'lsa, 5 mol naftalin 273K dan 353,4 K gacha qizdirilganda, uning entropiyasi qanday qiymatga ega bo'ladi?

Javobi: 489 J/K.

11. 600–1273 K haroratlar oralig'ida qo'rg'oshinning issiqlik sig'imi 0,1415 kJ/kg·K, suyuqlanish issiqligi esa 24,8 kJ/kg bo'lsa, suyuqlanish harorati 600,4 K bo'lgan 50 kg qo'rg'oshin 1073 K gacha qizdirilganda uning entropiyasi qanday qiymatga ega bo'ladi?

Javobi: 6172,5 J/K.

12. Quyidagi reaksiyalarni:





Jadvalda berilgan standart entropiya qiymatlaridan foydalanib, reaksiyalardagi entropiyaning o'zgarish qiymatlarini aniqlang.

Javobi: - 428,82 J/mol K

13. 1mol NaCl ni 298 dan (820°C gacha) 1093 K gacha qizdirilganda entropiya o'zgarishi qancha bo'lishini aniqlang. Uning suyuqlanish harorati 800°C, issiqlik sig'imi esa 800°C gacha $C_1 = 50,71 \text{ J/G mol}$ bo'ladi. suyuqlanishda hamda undan yuqorida bu tuzning suyuqlanish issiqligi 30208,48 J/mol bo'ladi.

Javobi: 133, 463 J/(mol K).

2.5. TERMODINAMIK POTENSIALLAR

Energiyaning hamma turlari (mexanik, elektrik, kimyoviy) issiqlikka aylana oladi, ammo issiqlik energiyasi boshqa tur energiyalarga aylana olmaydi. Demak, jismning bir qism energiyasi boshqa tur energiyasiga aylanish qobiliyatiga ega va bundan biror foydali ish bajaradi, ammo jismning boshqa qism energiyasi esa foydasiz bo'lib issiqlikka aylanib ketadi. Jismning foydali ish bajara oladigan umumiy energiyasi erkin energiya deyiladi.

Ichki energiya, entalpiya, entropiya, izoxor-erkin energiya va izobar - erkin energiyalar termodinamik potensiallar yoki funksiyalar ham deyiladi, chunki ularning o'zi yoki hosilalari orqali sistemaning termodinamik xossalarini aniq ifodalash mumkin. Bular sistemaning hossalari xarakterlovchi funksiyalardir. Bu funksiyalar qaytar jarayonda berilgan sharoitlarda sistema bajargan ishni hisoblab topishga yordam beradi. Termodinamik potensiallar holat fuksiyalaridir, ya'ni ularning o'zgarishi sistemaning faqat boshlang'ich va oxirgi holatga bog'liq bo'lib, o'tilgan iyulga bog'liq emas.

Termodinamik potensiallar jumlasiga izoxoro-izotermik (qisqacha izoxorik) potensial G , izobaro - izotermik (qisqacha izobarik) potensial G , ichki energiya U va entalpiya N kiradi. Amalda izoxoro - izotermik va izobaro - izotermik potensiallar ko'p qo'llaniladi.

O'zgarmas harorat va hajmda boradigan jarayonlar uchun termodinamikaning ikkala qonunini birlashtirilgan ifodasini quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta \leq T (S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

yoki

$$A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Bu yerda ham tenglik ishorasi qaytar jarayonga taalluqli va maksimal ish A_{mak} ni ko'rsatadi.

Funksiya $U - TS$ izoxoro-izotermik potensial deyiladi va F harfi bilan belgilanadi:

$$F = U - TS \quad \text{yoki} \quad \Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (43.2)$$

F ichki energiya bilan bog'langan energiya (TS)ning ayirmasiga tengligi sababli erkin energiya ham deyiladi.

Yuqoridagi formulaga ko'ra, sistemaning maksimal ish qiymati erkin energiya o'zgarishining teskari ishorali qiymatiga teng bo'ladi:

$$A_{\text{mak}} = - \Delta F \quad (44.2)$$

O'zgarmas harorat ($t^0 = \text{const}$) va bosim ($R = \text{const}$) dagi sistemalar uchun izobar potensial yoki Gibbs energiyasi qiymati:

$$G = H - T \cdot S \quad \text{yoki} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{bo'ladi.} \quad (45.2)$$

(45.2) dagi entalpiya qiymati $N=U+PV$ bo'lgani uchun bu formulani quyidagicha ifodalash mumkin:

$$G = U - T \cdot S + PV \quad \text{yoki} \quad \Delta G = \Delta U - T \Delta S + P \Delta V \quad (46.2)$$

bu formuladan $U - T \cdot S = F$ deb belgilansa, (46.2) formula

$$G = F + PV \quad \text{yoki} \quad \Delta G = \Delta F + P \Delta V \quad (47.2)$$

ko'rinishga ega bo'ladi. (44.2) formuladan $-\Delta F = A_{\text{mak}}$ bo'lgani uchun bu qiymatni (47.2) ga qo'yib, $\Delta G = A_{\text{mak}} - P \Delta V$ (48.2) hosil qilinadi

Bu formula izobar potensial qiymatini ifodalaydi. Izobar potensial qiymati muvozanat holatida bajarilgan maksimal foydali ish qiymatiga teng bo'ladi:

$$\Delta G = A^I_{\text{mak}} \quad (49.2)$$

buni (48.2) ga qo'yib chiqilsa, izobar jarayonning maksimal foydali ish qiymati quyidagicha bo'ladi:

$$A^I_{\text{mak}} = A_{\text{mak}} - P \Delta V \quad (50.2)$$

Xulosa qilib aytganda, izobar - izotermik jarayonda bajarilgan maksimal foydali ish qiymati erkin energiya hisobiga bajarilgan maksimal

foydali ish qiymatidan tashqi bosimga qarshi hajm kengayishida bajarilgan ishni ayirib tashlangan qiymatga teng bo'ladi.

F va G lar sistemaning holat funksiyalari bo'lib, $V, T = \text{const}$ va $R, T = \text{const}$ bo'lganda o'z-o'zidan boradigan jarayonlarning yo'nalishini ko'rsatib beradi: $\Delta G < 0$ bo'lsa, $R = \text{const}$ va $T = \text{const}$ bo'lganda jarayon to'g'ri yo'nalishda, $\Delta G > 0$ bo'lsa, jarayon teskari yo'nalishda sodir bo'ladi. Agar $\Delta G = 0$ bo'lsa, sistema muvozanat holatiga o'tadi.

ΔF va ΔG ning haroratga bog'liqligi Gibbs – Gelmgolts tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{d\Delta F}{dT} \right)_V \quad (51.2)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta F}{dT} \right)_P \quad (52.2)$$

O'zgarmas haroratda 1 mol ideal gazning izobar potentsiali bilan bosim orasidagi bog'lanish quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$G_T = G_T^0 + RT \ln P \quad (53.2)$$

bunda, G_T — T harorat va R bosimdagi gazning izobar potentsiali;

G_T^0 — harorat T va bosim $1,013 \cdot 10^5$ Pa dagi standart izobar potentsial.

(53.2) tenglama asosida gazlardan iborat sistemalardagi reaksiyaning izobar potentsialining o'zgarish qiymati quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G_1 = \Delta G_T^0 + RT \Delta \ln P \quad (54.11)$$

bunda, $\Delta \ln P$ — dastlabki va oxirgi jarayonlardagi bosimlar logariflari ayirmasi.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. 300 K va 30562,5 Pa bosimda $7,1 \cdot 10^{-3}$ kg neon gazi berk idishda saqlanadi. Neon gazini ideal gaz deb, uni berilgan haroratda 103975 Pa gacha siqilsa, gazning termodinamik potentsiallari (ΔF , ΔG , ΔS , ΔU , ΔH) qanday o'zgaradi?

Berilgan:

$t = 27^\circ\text{C}$; $T = 273 + 27 = 300$ K; $m = 7,1 \cdot 10^{-3}$ kg

$M_{\text{ne}} = 0,0282$ kg; bundan $n = \frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{0,0282} = 0,25$ mol;

$P_1 = 30562,5 \text{ Pa}$; $P_2 = 103975 \text{ Pa}$; $R = 8,314 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Noma'lum: $\Delta F = ?$, $\Delta G = ?$, $\Delta S = ?$, $\Delta U = ?$, $\Delta H = ?$

Yechish. 1) $\Delta G = n \cdot RT \cdot \ln P_2/P_1$ dan Gibbs energiyasi hisoblanadi.

$$\Delta G = 0,25 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 300 \ln \frac{103975}{30562,5} = 1435 \cdot \ln 3,4020$$

$$\Delta G = 1435 \cdot 0,5318 = 763,5 \text{ kJ/mol}$$

2) $T = \text{const}$, izotermik jarayon entropiyasi $\Delta S = n \cdot R \ln P_2/P_1$ formula asosida hisoblanadi:

$$\Delta S = 0,25 \cdot 8,314 \cdot 2,303 \ln \frac{103975}{30562,5} = 4,7860 \ln 3,4020 =$$

$$= 4,7860 \cdot 0,5318 = 2,4452 \text{ kJ/mol.}$$

$T = \text{const}$, izotermik jarayonda sistemaning entalpiya o'zgarish qiymati Gibbs energiyasi qiymatidan aniqlanadi:

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ dan $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$ bo'ladi

$$\Delta H = 763,5 + 300 \cdot 2,4452 = 1496,06 \text{ kJ/mol}$$

$T = \text{const}$ va $V = \text{const}$ bo'lganda sistema ichki energiyasining o'zgarish qiymati uning bajargan ish qiymatiga teng bo'ladi.

$\Delta U = A$ bo'lgani uchun $\Delta U = -2107,867 \text{ J/mol}$.

$T = \text{const}$ bo'lganda sistemaning Gelmgols energiyasining qiymati

$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$ yoki $\Delta G = \Delta F + P \Delta V$ formulalardan hisoblanadi, agar

$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$ asosida ishlansa;

$$\Delta F = -2107,867 - 300 \cdot 2,4452 = -2841,427 \text{ J/mol kelib chiqadi.}$$

2-misol. $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(s)} + \Delta G^0$ reaksiya uchun

izobar potensial ΔG^0 ning standart o'zgarishini hisoblang. Bunda jadval qiymatlari ΔH^0_{298} va S^0_{298} dan foydalaniladi.

Yechish: Ma'lumotnomadan reaksiyada qatnashuvchi moddalarning entalpiya va entropiya standart qiymatlari topiladi. Standart sharoit uchun:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0,$$

$$\Delta H^0_{\text{reaks}} = 2 \Delta H^0_{\text{CO}_2} - \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}_{(s)}} - \Delta H^0_{\text{C}_2\text{H}_2} =$$

$$= 2(-393,51) - 285,84 - 226,75 = -1299,61 \text{ kJ/mol,}$$

$\Delta S^0_{\text{reaks.}} = 2 S^0 \text{CO}_2 + S^0 \text{H}_2\text{O}_{(s)} - S^0 \text{C}_2\text{H}_2 - 2,5 S^0 \text{O}_2 =$
 $= 2 \cdot 213,6 + 69,96 - 200,8 - 2,5 \cdot 205,03 = - 216,21 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
 yoki

$$\Delta S^0 = - 0,2162 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta G^0_{298} = - 1299,61 - (- 0,2162 \cdot 298) = - 1235,19 \text{ kJ/mol.}$$

3-misol. Agar 1000 K haroratda $\Delta G^0 \text{C}_6\text{H}_6 = 402,2 \text{ kJ/mol}$ va $\Delta G^0 \text{C}_2\text{H}_4 = 114 \text{ kJ/mol}$ ga teng bo'lsa, $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4$ reaksiya shu haroratda qaysi tomonga boradi?

Berilgan: $T=1000 \text{ K}$; $\Delta G^0 \text{C}_6\text{H}_6 = 402,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^0 \text{C}_2\text{H}_4 = 114 \text{ kJ/mol}$.

Yechish. $\Delta G^0_{r\text{-}ya} = \Delta G^0 \text{C}_2\text{H}_4 - \Delta G^0 \text{C}_6\text{H}_{12} = 3 \cdot 114 - 402,2 = - 60,2 \text{ kJ/mol}$.

Demak, reaksiyaning erkin energiyasi $0 < \Delta G$, shuning uchun reaksiya siklogeksanning parchalanish tomoniga boradi.

4-misol. $\text{Na}_2\text{O} + \text{HSiO}_2 = \text{NaHSiO}_3$, reaksiyaning 25°C dagi termodinamik potentsiali (ΔG^0) aniqlansin. Hisoblash uchun reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning ΔH^0_{298} va S^0_{298} qiymatlari 8-jadvaldan olinadi.

Berilgan: $t = 25^\circ\text{C}$; $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$.

Yechish. Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning standart sharoitda berilgan ΔH^0 va S^0 qiymatlari quyidagicha:

$$\Delta H^0 \text{Na}_2\text{O} = - 430,6 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}; \quad \Delta H^0 \text{NaHSiO}_3 = - 1518 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K};$$

$$\Delta H^0 \text{HSiO}_2 = - 857,7 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}; \quad S^0_{\text{Na}_2\text{O}} = 71,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K};$$

$$S^0 \text{HSiO}_2 = 43,26 \text{ J/mol}\cdot\text{K}; \quad S^0 \text{NaHSiO}_3 = - 113,8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}.$$

$$\Delta H^0_{r\text{-}ya} = S^0_{\text{max}} - S^0_{\text{reag}} = - 1518 - (-430 - 857,7);$$

$$\Delta H^0 = - 1518 + 1287,7 = - 230,3 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta S^0_{r\text{-}ya} = S^0_{\text{max}} - S^0_{\text{reag}} = - 113,8 - (71,1 + 43,26);$$

$$\Delta S^0 = - 228,16 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = - 0,2282 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}.$$

Sistema Gibbs energiyasining o'zgarish qiymati $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ formuladan hisoblanadi:

$$\Delta G_{r\text{-}ya} = - 230,3 - 298 (- 0,2282) = - 230,3 + 68 = - 162,3 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G^0 = - 162,3 \text{ kJ/mol}.$$

5-misol. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ reaksiya uchun standart sharoitdagi entropiya va izobar- izotermik potentsial o'zgarishini aniqlang

va quyidagi sharoitlarda o'z-o'zicha kechishi mumkin bo'lgan imkoniyatlarini ko'rsating:

$$\Delta G^0 \text{CO}_2 = - 394,89 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta G^0 \text{CO} = - 137,4 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G^0 \text{FeO} = - 246,0 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta G^0 \text{Fe}_2\text{O}_4 = - 1010 \text{ kJ/mol};$$

Yechish. Reaksiyaning ΔS^0_{298} va ΔG^0_{298} qiymatlari Gess qonunidan foydalanib hisoblanadi:

$$\Delta S^0_{r-ya} = 3S^0_{\text{FeO}} + S^0 \text{CO}_2 - S^0 \text{Fe}_3\text{O}_4 - S^0 \text{CO};$$

$$\Delta S^0_{r-ya} = 3 \cdot 58,79 + 213,6 - 151,46 - 197,4 = 39,11 \text{ J/ (mol} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta G^0_{r-ya} = 3 (-246,0) - 394,89 + 1010 + 137,4 = + 14,51 \text{ kJ/mol}.$$

Shunday qilib, $\Delta G^0_{298} > 0$ bo'ladi. Demak, standart sharoitda Fe_3O_4 ni uglerod (II) — oksid bilan o'z-o'zicha qaytarilish imkoniyati bo'lmaydi.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

To'g'ri yo'nalishda 298 K haroratda kechuvchi $\text{AB}_{(k)} + \text{B}_{2(g)} = \text{AB}_{3(k)}$ reaksiyaning ΔH , ΔS , ΔG belgilarini aniqlang. Harorat ko'tarilishi bilan ΔG qiymati qanday o'zgaradi?

Javobi: $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$.

Harorat ko'tarilish bilan ΔG ortadi.

Bir atomli ideal gazning 1 kmol miqdori 773 K va 5053,6 Pa dan $1,013 \cdot 10^4$ Pa bosimgacha izotermik siqilgandan keyingi sistemaning ΔH , ΔU , ΔS , ΔF va ΔG qiymatlarini aniqlang.

Javobi: $A = -4474 \cdot 10^3 \text{ J}$; $\Delta N = 0$; $\Delta U = 0$;

$\Delta S = -5,78 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$; $\Delta G = -44,76 \cdot 10^3 \text{ J}$;

$\Delta F = 4476 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$.

300 K da, $7 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ azot (u ideal gaz deb hisoblanadi) bosimi 50562,5 Pa dan 303975 Pa gacha oshirilganda termodinamik potentsiali (ΔG^0) qanday o'zgaradi?

Javobi: 1130 J/ kmol.

$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{-Cl}_{(g)} + \text{HCl}$ reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning standart sharoitdagi ΔH^0 va S^0 qiymatlarini ilovadagi 8-jadvaldan olib, sistemaning (ΔG^0) potentsialini aniqlang.

Javobi: $-102,73 \text{ kJ/mol}$.

$\text{CH}_3 - \text{SO} - \text{CH}_3(\text{g}) + 4\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ reaksiyasida ishtirok etayotgan moddalarning standart sharoitdagi ΔH^0 va S^0 qiymatlarini 8-jadvaldan olib, sistemaning izobar (ΔG^0) potensialini aniqlang.

Javobi: $-1742,9 \text{ kJ/mol}$.

6. Muzning erish issiqligi 273 K da $334,7 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$ ga teng. Suvning solishtirma issiqlik sig'imi $4,184 \cdot 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$. Muzning solishtirma issiqlik sig'imi esa $2,02 \cdot 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ bo'lsa, 1 kmol suv o'ta sovitilganda 268 K da muzlaydi. Bu vaqtda jarayonning erkin energiyasi (ΔG^0), ΔH^0 va S^0 larning o'zgarish qiymatlarini toping.

Javobi: $\Delta G = 108 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$;

$\Delta H = -5840 \cdot 10^3 \text{ J/kmol}$; $S = -21,3 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}$.

7. a) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2} \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ va b) $\text{C}_6\text{H}_6(\text{s}) + 15/2 \text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ reaksiyalarning ΔH^0_{298} ni hisoblang.

Javobi: a) -1423 kJ ; b) -3301 kJ .

8. Rombik oltingugurtning 298 K dagi entropiya qiymati $32,04 \cdot 10^3 \text{ J/(kmol} \cdot \text{K)}$, monoklinik oltingugurtniki esa $32,68 \cdot 10^3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ga teng. Ularning yonish issiqliklari $-297948 \cdot 10^3$ va $-298246 \cdot 10^3 \text{ J/kmol}$ ga tengligini hisobga olib, allotropik shakl o'zgarish reaksiyasi: $S_{\text{romb}} - S_{\text{monok}}$ uchun ΔG^0 ni aniqlang. Hisoblashda oltingugurtning har ikkala shaklini zichliklari orasidagi farq inobatga olinmasin.

Javobi: $96,7 \cdot 10^3 \text{ J/kmol}$.

9. Quyidagi reaksiya: $\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$ da ishtirok etayotgan moddalarning ΔH^0_{298} va S^0_{298} qiymatlarini 8-jadvaldan olib, reaksiyaning 298 K dagi standart termodinamik potensialini hisoblang.

Javobi: $64,5 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$.

10. Quyidagi reaksiya: $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 = \text{HCl}$ da ishtirok etayotgan moddalarning standart ΔH^0_{298} va S^0_{298} hamda $C^0_P = \varphi(T)$ qiymatlarini 8-jadvaldan olib reaksiyaning izobar (ΔG^0) potentsiali T ga bog'liqlik ifodasini toping.

Javobi: $\Delta G = -10^6 \cdot 10^6 + 3,08 \cdot 10^3 T \ln T - 31,2 \cdot 10^3 T - 29,2 \cdot 10^{-2} T^2$.

III bob. KIMYOVIY MUVOZANAT

Hamma kimyoviy reaksiyalar unumiga qarab ikki sinfga bo'linadi — bir tomonlama (to'g'ri reaksiya) va ikki tomonlama (qaytar reaksiyalar) boruvchi reaksiyalar.

Ikki tomonlama boruvchi reaksiyalarda, bir vaqtning o'zida reaksiya ikki tomonga boradi — dastlabki moddalardan mahsulot va mahsulotlardan dastlabki moddalar hosil bo'lishi mumkin. Bu xil reaksiyalarda dastlabki moddalarning bir qismigina mahsulotga aylanadi, demak, reaksiya unumi 100 % dan kam bo'ladi.

Reaksiya unumini muvozanat doimiysi (K) deb atalgan kattalik bilan ifodalanadi. Sistemaning tabiatiga qarab bu kattalikning ifodasi turli xil ko'rinishda bo'ladi:

a) sistema gomogen bo'lib, u suyuqliklardan iborat bo'lsa, muvozanat doimiysi, odatda K_s bilan ifodalanadi;

b) sistema faqat gazlardan iborat bo'lsa, muvozanat doimiysi, K_r bilan ifoda etiladi.

Ko'pgina reaksiyalar bir xil sharoitda qarama-qarshi ikki tomonga boradi: dastlabki moddalar turli mahsulot va mahsulotlardan dastlabki moddalar hosil bo'ladi. Reaksiya davom etgan sari, dastlabki moddalarning konsentratsiyasi uzluksiz pasaya boradi, natijada massalar ta'siri qonuniga muvofiq, to'g'ri reaksiyaning tezligi kamayib boradi. Mahsulotlar konsentratsiyasi esa aksincha, orta boradi, natijada teskari reaksiyaning tezligi ham oshadi. Nihoyat shunday bir vaqt keladiki, bunda to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligiga tenglashadi: bu vaqtda muvozanat qaror topadi. Muvozanat qaror topgan vaqtdagi moddalar konsentratsiyalari muvozanat konsentratsiyasi yoki muvozanat parsial bosim deyiladi.

Agar sistema faqat suyuqliklardan iborat bo'lsa, ya'ni sistema gomogen bo'lsa, massalar ta'siri qonuniga binoan $A + B \rightleftharpoons C + D$

$$\bar{V} = K_1 Ca Cv \text{ va } \bar{V} = K_2 Cs Cd \quad (1.3)$$

$\bar{V}$, $\bar{V}$ — to'g'ri va teskari yo'nalishda boradigan reaksiyalarning tezliklari, K_1 va K_2 — to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik doimiylari,

ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari birga teng bo'lgandagi tezlik. Muvozanat qaror topganda:

$$\vec{V} = \vec{V} \quad \text{va} \quad K_1 \cdot C_A \cdot S_v = K_2 \cdot C_S \cdot C_D \dots \quad \text{va}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_c \cdot C_d}{C_1 \cdot C_3} = K \quad (2.3)$$

K_1 va K_2 — lar moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasdan, aksincha moddalarning tabiati va haroratga bog'liq. Shunga ko'ra $K_1/K_2 = K$ kattalik ham faqat reaksiyalarning haroratiga bog'liq. Bu kattalik (K) muvozanat doimiysi deyiladi. Agar ukonsentratsiyalar orqali ifodalangan (K_s):

$$K_s = \frac{C_2 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_3} \quad (3.3)$$

Agar sistema faqat gaz moddalardan bo'lsa, ya'ni gomogen sistema bo'lsa, konsentratsiyalar o'rniga reagentlarning parsial bosimi qo'yiladi, bosimlar orqali ifoda qilingan muvozanat doimiysi (K_r):

$$K_r = \frac{P_2 \cdot P_4}{P_1 \cdot P_3} \quad (4.3)$$

R — moddalarning muvozanat parsial bosimlari.

$aA + bB \rightleftharpoons dD + gG$ reaksiya uchun:

$$K_s = \frac{C^d_D \cdot C^g_G}{C^a_A \cdot C^b_B} \quad (5.3)$$

$$K_r = \frac{P^d_D \cdot P^g_G}{P^a_A \cdot P^b_B} \quad (6.3)$$

a, v, d, g lar stexiometrik koeffitsiyentlari; A, V, D, G — moddalarning muvozanat doimiysi ifodasini umumlashgan holda, termodinamik tenglamalaridan foydalanib keltirib chiqarish mumkin.

O'zgarmas sharoitda qaytar reaksiya borayotgan sistemaning vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holatga kelishiga muvozanat holati deyiladi. Lekin tashqi sharoit o'zgarganida muvozanat ham shunga qarab o'zgaradi, ya'ni yangi sharoitga mos yangi muvozanat holati qaror topadi. Har qanday muvozanat nisbiydir.

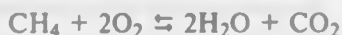
Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat holatiga harorat, bosim va muvozanatda ishtirok etayotgan moddalarning konsentratsiyasi ta'sir etadi. Agar bu omillarning birortasi o'zgarsa, muvozanat buziladi, ya'ni moddalarning muvozanat konsentratsiyasi o'zgaradi, jarayon va o'zgargan

tashqi sharoitga mos muvozanat qaror topguncha davom etadi. Tashqi sharoit ta'sirida muvozanat konsentratsiyalarining o'zgarishiga muvozanatning siljishi deyiladi. Muvozanat siljishi natijasida reaksiya mahsulotlarining miqdori (konsentratsiyasi) ko'paysa, muvozanat chapdan o'ngga (ya'ni to'g'ri reaksiya yo'nalishida), reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning konsentratsiyasi ko'payganda esa muvozanat o'ngdan chapga (teskari reaksiya yo'nalishida) siljiydi. Tashqi sharoit o'zgarishi natijasida muvozanatning qaysi tomonga siljishi Le-Shatele prinsipiga bo'ysunadi. Bu prinsipga ko'ra, agar muvozanatdagi sistemaga tashqaridan biror ta'sir ko'rsatilsa, muvozanat shu ta'sirni yo'qotish tomonga siljiydi.

Bu prinsipga muvofiq, haroratni oshirish muvozanatni endotermik reaksiya tomonga, pasaytirish esa ekzotermik reaksiya tomonga siljitadi.

Le-Shatele prinsipiga muvofiq, bosim ortishi bilan muvozanat bosim kamayadigan reaksiya tomonga siljiydi.

Agar muvozanatda ishtirok etayotgan moddalardan birortasining konsentratsiyasi oshirilsa, muvozanat shu modda konsentratsiyasining kamayishiga olib keladigan reaksiya tomoniga siljiydi. Masalan:



Bunda muvozanat o'ng tomonga siljishi uchun xlor va suvning (yoki bittasining) konsentratsiyasini kamaytirish yoki kislorod va vodorod xloridning konsentratsiyasini oshirish kerak.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Muvozanat holatda $C_{\text{CO}} = 0,004 \text{ mol/l}$; $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,064 \text{ mol/l}$; $C_{\text{CO}_2} = 0,016 \text{ mol/l}$ va $C_{\text{H}_2} = 0,016 \text{ mol/l}$ bo'lganda qaytar reaksiya $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ uchun muvozanat doimiysini hisoblang.

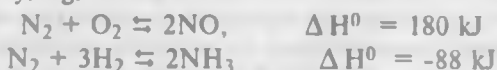
Yechish. Umumiy ko'rinishdagi tenglama yoziladi va quyidagi hisoblash o'tkaziladi:

$$K = \frac{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad K = \frac{0,016 \cdot 0,016}{0,004 \cdot 0,064} = 1$$

Hamma muvozanat siljishi Le-Shatele prinsipiga bo'ysunadi, unga muvofiq, dastlabki moddalarning konsentratsiyalari oshirilsa, muvozanat chapdan o'ngga siljiydi, ya'ni to'g'ri reaksiya tezligi oshadi. Reaksiya

mahsulotining konsentratsiyasi oshirilsa, muvozanat o'ngdan chapga siljiydi, ya'ni teskari reaksiya tezligi oshadi.

2-misol. Quyidagi sistemalarda:



Harorat ko'tarilganda muvozanat qaysi tomonga siljiydi?

Yechish. Birinchi sistemada to'g'ri reaksiya endotermik bo'lib, ikkinchisida esa ekzotermikdir. Shuning uchun harorat ko'tarlisi bilan birinchi sistemada muvozanat to'g'ri reaksiya tomonga siljiydi.

3-misol. Quyidagi reaksiyalarning qaysi biri bosimning oshishi bilan, qaysisi kamayishi bilan va qaysi biri bosimni o'zgartirmasdan amalga oshadi?



Javobi: Birinchi reaksiyada 3 mol gazlar aralashmasidan 2 mol mahsulot hosil bo'ladi. Bunda reaksiya bosimni kamaytirish bilan amalga oshadi.

Ikkinchi reaksiyadan 2 mol gazlar aralashmasidan 2 mol mahsulot hosil bo'ladi. Bunda, bosim o'zgarmagan holda reaksiya amalga oshadi.

Uchinchi reaksiyada 2 mol gazdan 3 mol mahsulot hosil bo'ladi. Demak, bu reaksiya bosimni oshirish bilan amalga oshadi.

4-misol. Quyidagi sistemalarda to'g'ri va teskari reaksiyalar qanday boradi?



Javobi. Birinchi sistemada to'g'ri reaksiya molekullarning kamayishi bilan boradi. Demak, bosimning kamayishi sodir bo'ladi.

Shu sistemada teskari reaksiya esa molekullarning oshishi bilan amalga oshadi va bunda bosimning ham ortishi kuzatiladi.

Ikkinchi sistemada to'g'ri reaksiya ham, teskari reaksiyada ham molekullar sonining o'zgarmasligi kuzatiladi va ularda bosim o'zgarmaydi.

Bosimni oshirish reaksiya muvozanatini bosim kamayishi bilan boradigan tomonga siljitadi. Bosimni kamaytirish esa reaksiya muvozanatini bosim oshishi bilan boradigan tomonga siljitadi.

5-misol. $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, $\Delta H^0 < 0$ bo'lgan sistemada: A, B va C gazlari orasida muvozanat qaror topdi. Sistemaning hajm birligida C

moddasining muvozanatdagi miqdoriga: a) bosimning ortishi; b) sistemadagi A modda konsentratsiyasining ko'payishi; d) haroratning ko'tarilishi qanday ta'sir etadi?

Javobi: a) reaksiya borayotganda gaz moddalarning hajmi qisqaradi, ya'ni konsentratsiya ortadi, natijada muvozanat C modda hosil bo'lish tomonga siljiydi;

b) A modda konsentratsiyasi oshganda ham muvozanat C modda hosil bo'lish tomoniga siljiydi;

d) $\Delta H^0 < 0$ bo'lgani sababli to'g'ri reaksiyaning borishida issiqlik ajraladi, bu izotermik reaksiyadir. Teskari reaksiya endotermikdir. Haroratning ko'tarilishi doimo issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalarning ketishiga imkon beradi, ya'ni muvozanat A va B moddalar tomonga siljiydi va C modda miqdori kamayadi.

6-misol. $A_{(g)} + 2B_{(g)} = C_{(g)}$ sistemada, muvozanat qaror topganda: $C_a = 0,06$ mol/l; $C_B = 0,12$ mol/l va $C_c = 0,216$ mol/l ga teng bo'ladi. Reaksiyaning muvozanat konstantasini va A hamda B moddalarning dastlabki konsentratsiyalarini toping.

Yechish. Berilgan reaksiyaning muvozanat doimiysi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$K = \frac{C_c}{C_A \cdot 2C_B} \quad \text{yoki} \quad K = \frac{0,216}{0,06 \cdot 2 \cdot 0,12} = 250 \quad \text{bo'ladi.}$$

$$C^0_A = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ mol/l;}$$

$$C^0_B = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ mol/l bo'ladi.}$$

7-misol. Ma'lum sharoitda vodorod xloridning kislorod bilan o'zaro ta'siri qaytar reaksiyadir:



Sistemaning muvozanat holatiga: a) bosimning ortishi; b) haroratning ko'tarilishi; d) katalizator ishlatilishi qanday ta'sir etadi?

Javobi: 1. Sistemadagi hamma moddalar gazlardir. Le-Shatele prinsipiga muvofiq, bosimni ortishi muvozanatni reaksiyaning gaz moddalari miqdorining kamayishi tomoniga, ya'ni Cl_2 va H_2O hosil bo'lish tomoniga siljitadi.

2. To'g'ri reaksiya ekzotermik bo'lganligi sababli, haroratning ko'tarilishi issiqlikning yutilishi bilan boradigan jarayonlarga imkon beradi, ya'ni muvozanat endotermik reaksiya HCl va O_2 hosil bo'lish tomoniga siljitadi.

Katalizator to'g'ri va teskari reaksiyalarni bir xilda tezlashtiradi. Shuning uchun uning ishtirokida reaksiyaning muvozanat doimiysining qiymati o'zgarmaydi.

8-misol. Yopiq idishda 8 mol SO_2 va 4 mol O_2 aralashtirilgan. Reaksiya doimiy haroratda amalga oshadi. Muvozanat qaror topishida dastlabki miqdor SO_2 ning 80% reaksiyaga kirishadi. Agar dastlabki bosim 300 kPa ni tashkil etgan bo'lsa, muvozanat qaror topgandagi gazlar aralashmasining bosimini aniqlang.

Yechish. Reaksiya tenglamasi $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$. Masala shartiga muvofiq, 80%, ya'ni 6,4 mol SO_2 reaksiyaga kirishgan, sarflanmagan SO_2 miqdori esa 1,6 molni tashkil etadi. Tenglamadan ko'rinib turibdiki, har 2 mol SO_2 ga 1 mol O_2 sarflanadi va 2 mol SO_3 hosil bo'ladi. Demak, 6,4 mol SO_2 ga 3,2 mol O_2 sarflanib, 6,4 mol SO_3 hosil bo'ladi. Bunda sarflanmagan O_2 miqdori $4 - 3,2 = 0,8$ molni tashkil etadi.

Shunday qilib, reaksiya boshlanguncha umumiy mollar soni $8 + 4 = 12$ bo'ladi, muvozanat qaror topgandan keyin esa $1,6 + 0,8 + 6,4 = 8,8$ molni tashkil etadi. Yopiq idishda, doimiy haroratda gazlar aralashmasining bosimi, hamma gazlarning umumiy miqdoriga proporsional bo'ladi. Shunga muvofiq, muvozanat holatdagi bosim (R) quyidagi proporsiyadan aniqlanadi:

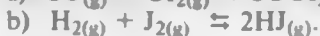
$$12 : 8,8 = 300 : R, \quad R = \frac{8,8 \cdot 300}{12} = 220 \text{ kPa}.$$

9-misol. Bosimning ko'tarilishi quyidagi qaytar sistemaning kimyoviy muvozanatiga qanday ta'sir etadi:



Javobi: Geterogen muvozanat sistemasida bosimning ortishi doimo gaz moddalarning kam miqdorda hosil bo'lish tomoniga muvozanatni siljitishi kerak. To'g'ri va teskari reaksiyalar davomida hosil bo'layotgan gaz moddalarining miqdori bir xil bo'lganligi sababli, bosimning o'zgarishi ushbu muvozanatning siljishiga olib kelmaydi.

10-misol. Gazlar aralashmasi hajmini kamaytirish yo'li bilan, o'zgarmas haroratda bosim oshirilsa, quyidagi sistemalar muvozanati qaysi yo'nalishda siljiydi?



Javobi. a) to'g'ri yo'nalishda reaksiya borganda gazlarning umumiy mollar soni kamayadi, ya'ni sistemada bosim kamayadi. Shuning uchun Le-Shatele prinsipiga muvofiq, bosimning oshishi to'g'ri reaksiya tomon muvozanatning siljishiga olib keladi.

b) reaksiyaning borishida gazlarning mollar soni o'zgarmaydi, bunda bosim ham o'zgarmaydi. Bunday holatda bosimni oshirish muvozanatning siljishiga ta'sir ko'rsatmaydi.

11-misol. Ammiak sintezida muvozanat quyidagi holatda bo'lgan:

$$C_{H_2} = 2 \text{ mol/l} \quad C_{N_2} = 4 \text{ mol/l} \quad C_{NH_3} = 16 \text{ mol/l}$$

Vodorod va azotning dastlabki konsentratsiyasini aniqlab, muvozanat doimiysini hisoblang.

Yechish. 1. Reaksiya tenglamasini yozib muvozanat doimiysi qiymati topiladi:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3; \quad K = \frac{2C_{NH_3}}{C_{N_2} + 3C_{H_2}} = \frac{16^2}{4 \cdot 2^3} = \frac{256}{32} = 8.$$

2. Azotning dastlabki konsentratsiyasi:

$$C_{N_2} = C_{\text{muv. } H_2} + \frac{C_{NH_3}}{2} = 4 + \frac{16}{2} = 4 + 8 = 12 \text{ mol/l bo'ladi.}$$

3. Vodorodning dastlabki konsentratsiyasi quyidagicha bo'ladi:

$$C_{H_2} = C_{\text{muv. } N_2} + \frac{3}{2} C_{NH_3} = 2 + \frac{3}{2} \cdot 16 = 26 \text{ mol/l bo'ladi.}$$

12-misol 850°C da $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons SO + H_2O$ reaksiyaning muvozanat doimiysi 1 ga teng. Agar 1 mol CO_2 va 5 mol H_2 aralashtirilsa, CO_2 ning necha foizi SO ga aylanadi?

Yechish. 1. Agar hosil bo'lgan SO va H_2O larning mollar soni x bilan ishoralansa, unda $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons SO + H_2O$ bo'ladi.

$$\begin{array}{cccc} 1-x & 5-x & x & x \end{array}$$

$$K = \frac{x \cdot x}{(1-x) \cdot (5-x)} = 1; \quad x^2 = 5 - 6x + x^2; \quad 6x = 5$$

$$x = \frac{5}{6} = 0,83 \text{ mol.}$$

2. CO₂ ning dastlabki miqdori 1 mol bo'lgani uchun:

$$1 : 0,83 = 100 : x, \quad x = \frac{0,83 \cdot 100}{1} = 83\%, \quad \text{ya'ni CO}_2 \text{ ning } 83 \text{ foizi}$$

SO ga aylanadi.

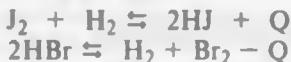
MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Agar gazlar aralashmasi siqilsa, quyidagi sistemada muvozanat holati o'zgaradimi?



2. Agar normal sharoitda hajmlari bir xil bo'lgan xlor bilan vodorod aralashtirilib, ultrabinafsha nur bilan ta'sir ettirilsa, berk sistemadagi bosim o'zgaradimi? Javobingizni izohlab bering.

3. Horarat oshirilganda quyidagi sistemalarda muvozanat qaysi tomonga siljiydi:



4. Mis(II) – оксиднинг vodorod ta'sirida qaytarilishini muvozanatdagi reaksiya sifatida qarash mumkinmi? Javobingizni izohlab bering.

5. Ushbu sistemalarda bosim oshirilganda muvozanat qaysi tomonga siljiydi:



6. Sistemada: a) bosimni oshirilishi; b) haroratni oshirilishi; d) kislorod konsentratsiyasining oshirilishi, quyidagi sistemaning muvozanatiga qanday ta'sir qiladi:



7. Adsorbsiya jarayoniga va unga teskari bo'lgan desorbsiya jarayoniga harorat qanday ta'sir qiladi? Adsorbsiya ekzotermik jarayonmi yoki endotermikmi?

8. Muayyan haroratda $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(g)}$ reaksiya uchun $K=1$. Dastlabki aralashma 3 mol H_2 va 2 mol Br_2 dan iborat bo'lgan muvozanat holatdagi reaksiya aralashmaning tarkibi (hajm bo'yicha %) ni aniqlang.

Javobi: 49,6% H_2 ; 29,6% Br_2 ; 20,8% HBr .

$\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$ $\Delta H^0 = -92,4 \text{ kJ}$ sistemada muvozanat qaror topganda, reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning konsentratsiyalari:

$$\text{C}_{\text{N}_2} = 3 \text{ mol/l}; \quad \text{C}_{\text{H}_2} = 9 \text{ mol/l};$$

$C_{\text{NH}_3} = 4 \text{ mol/l}$ bo'ladi. Berilgan ma'lumotlardan foydalanib: a) H_2 va N_2 larning dastlabki konsentratsiyalarini aniqlang; b) harorat ko'tarilishi bilan muvozanat qaysi tomonga siljiydi? d) idish hajmi kamaytirilsa, muvozanat qaysi yo'nalish tomon siljiydi?

Javobi: a) $C_{\text{N}_2} = 5 \text{ mol/l}$; $C_{\text{H}_2} = 15 \text{ mol/l}$;
b) chapga; d) o'ngga.

Muayyan haroratda $\text{FeO}_{(k)} + \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(k)} + \text{CO}_{2(g)}$ reaksiyasining muvozanat konstantasi 0,5 teng. CO va CO_2 larning dastlabki konsentratsiyalari $C_{\text{CO}} = 0,05 \text{ mol/l}$ va $C_{\text{CO}_2} = 0,02 \text{ mol/l}$ bo'lsa, ularning muvozanat konsentratsiyalari qanday bo'ladi?

Javobi: $C_{\text{CO}} = 0,04 \text{ mol/l}$; $C_{\text{CO}_2} = 0,02 \text{ mol/l}$

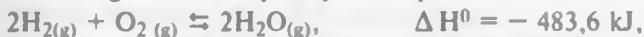
11. $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ sistema muvozanatida kislorodning konsentratsiyasi ortirilganda muvozanat qaysi tarafga siljiydi?

12. $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$, $H^0 = -284,2 \text{ kJ}$. Qaysi omillarni o'zgartirish bilan muvozanatni SO_3 hosil bo'lish tomonga siljitish mumkin?

13. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ dan iborat muvozanat sistemada, moddalarning konsentratsiyalari: $C_{\text{N}_2} = 0,3 \text{ mol/l}$; $C_{\text{H}_2} = 0,9 \text{ mol/l}$ va $C_{\text{NH}_3} = 0,4 \text{ mol/l}$ bo'lsa, reaksiyaning muvozanat doimiysini toping.

Javobi: 0,73.

14. Quyidagi reaksiyalarning muvozanatiga: a) bosimning oshirilish; b) haroratning oshirilishi qanday ta'sir qiladi?



15. a) harorat pasaytirilganda va b) bosim oshirilganda quyidagi sistemalarning muvozanati qaysi yo'nalishda siljiydi?



16. $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ reaksiyaning muvozanat doimiysi 1 ga teng. A moddaning dastlabki konsentratsiyasi $C_{\text{A}} = 0,02 \text{ mol/l}$. Agar B moddaning dastlabki konsentratsiyasi $C_{\text{B}} = 0,02, 0,1$ va $0,2 \text{ mol/l}$ bo'lganida necha foiz A moddasi o'zgarishga uchraydi?

Javobi: 50%, 83,3%, 90,9%.

17. Yopiq idishda $\text{AB}_{(g)} \rightleftharpoons \text{A}_{(g)} + \text{B}_{(g)}$ reaksiyasi amalga oshadi, bunda reaksiyaning muvozanat doimiysi 0,04 va B moddaning muvozanat doimiysi $0,02 \text{ mol/l}$ ni tashkil etadi. AB moddaning boshlang'ich konsentratsiyasini toping. Bunda necha % AB moddasi parchalangan?

Javobi: $C_{\text{AB}} = 0,03 \text{ mol/l}$, 66,7%.

18. N_2O_4 ning boshlang'ich konsentratsiyasi $C_{N_2O_4} = 0,08$ mol/l bo'lsa, muvozanat holat boshlanish oldida 50% N_2O_4 dissotsialangan bo'lsa, $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ reaksiyaning muvozanat doimiysini toping.

Javobi: 0,16

19. Quyidagi konsentratsiyalarda: $C_B = 0,05$ mol/l va $C_C = 0,02$ mol/l $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)} + D_{(g)}$ sistemada A va B gazlari aralashtirilgandan so'ng muvozanat qaror topadi. Reaksiyaning muvozanat doimiysi bu vaqtda $4 \cdot 10^{-2}$ bo'ladi. A va B moddalarning dastlabki konsentratsiyalarini toping.

Javobi: $C_A = 0,22$ mol/l, $C_B = 0,07$ mol/l.

20. $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)} + D_{(g)}$ reaksiyasining muvozanat doimiysi birga teng. 3 mol A modda va 5 mol B modda aralashtirilsa, necha foiz A modda o'zgarishga uchraydi?

Javobi: 62,5%.

IV bob. FAZALAR MUVOZANATI

Ba'zan kimyoviy jarayonlar anchagina murakkab tarzda boradi — jarayon davomida moddalarning holati va allotropik shakllari o'zgaradi, ya'ni yangi sohalar (fazalar) hosil bo'ladi yoki yo'qoladi.

4.1. BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR

Geterogen sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajralgan, ulardan o'z termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan gomogen qismi faza deyiladi. Fazaning hamma tomonlari bir xil tarkib va bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Bir fazadan iborat sistema gomogen sistema va bir necha fazadan iborat sistema geterogen sistema deyiladi. Suyuq va qattiq fazalar quyuqlashgan (kondensatlangan) fazalar deyiladi. Muvozanatda turgan sistemaning holati fazalar soni, kimyoviy tarkibi va termodinamik xossalari bilan xususiyatlanadi. Agar bu uch xususiyat ma'lum bo'lsa, sistemaning holati aniqlangan hisoblanadi. Sistema tarkibi-komponentlar soni, termodinamik xossalari esa, erkinlik darajalari soni bilan xarakterlanadi.

Sistemadan ajratib olingandan so'ng mavjud bo'la oladigan moddalar komponentlar yoki tarkibiy qismlar deyiladi.

Masalan, NaCl ning suvdagi eritmasi H_2O va NaCl dan tashqari, Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- ionlar ham mavjud. Bu ionlar sistemadan tashqarida mavjud bo'la olmaydi. Shunga ko'ra, ular komponent bo'la olmaydi, H_2O va NaCl ni esa komponent deb hisoblash mumkin. Demak, NaCl ning suvdagi eritmasida ikkita komponent bor.

Sistemadagi har qaysi fazaning kimyoviy tarkibini aniqlash uchun zarur bo'lgan modda xillarining (komponentlarining) eng kichik soni sistemaning komponentlar soni deb ataladi.

Sistemaning termodinamik xossasi harorat, hajm, bosim va konsentratsiya bilan tasniflanadi. Sistemaning termodinamik xossasini aniqlash uchun zarur bo'lgan parametrlarining eng kichik soni erkinlik darajalari soni deyiladi. Masalan, sistema gaz holatdagi bir komponentdan iborat bo'lsin. Bu sistemaning termodinamik holatini aniqlash uchun kamida nechta parametr ma'lum bo'lishi kerak? Faraz qilaylik, bir parametr, masalan, sistemada harorat ma'lum bo'lsin. Ma'lumki, bu haroratda V

va R lar Boyl-Mariott qonuni chegarasida (agar gaz ideal gaz deb qabul qilinsa); bir qancha qiymatga ega bo'lishi mumkin: ya'ni V , R lar qiymatini aniqlash uchun shuning o'zi kifoya emas. Ikki parametr, masalan, T , R ma'lum bo'lsa, ma'lum T , R qiymatida V bitta qiymatga ega bo'lishi mumkin. Bu qiymatni $PV = nRT$ tenglamasidan foydalanib hisoblash mumkin. Demak, sistemani termodinamik xossasini aniqlash uchun kamida 2 parametr qiymati ma'lum bo'lishi kerak. Demak, ushbu misolda sistemadagi erkinlik darajalari soni 2 ga teng.

4.2. FAZALAR QOIDASI. SISTEMALARNING HOLAT DIAGRAMMALARI ASOSIDA HISOBLASHLAR

Bu qoida ba'zan Gibbsning fazalar qoidasi deb ham yuritiladi. Fazalar qoidasi muvozanatdagi geterogen sistemalarda qo'llaniladi.

Muvozanat holatidagi geterogen sistemalarda: faza (F), komponentlar soni (K) va erkinlik darajasi (F) orasidagi o'zaro bog'liqlik quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$F = K - F + 2 \quad (4.1)$$

bunda, 2 – sistemadagi parametrlar soni (R va T).

Bu formula fazalar qoidasining mohiyati nomi bilan atalib, bir necha faza va bir necha komponentlardan iborat bo'lgan sistemalardagi muvozanat holatlarini ifodalaydi. Masalan, bir komponentdan iborat uch fazali sistema (suv) muvozanatda bo'lganda: muz $\rightleftharpoons$ suv $\rightleftharpoons$ bug' ko'rinishida yoziladi.

Uchala faza ustidagi bug' bosimi teng va harorat $+0,01^{\circ}\text{C}$ bo'lgandagina sistema muvozanat holatida bo'ladi. Bosim yoki harorat qisman o'zgarsa, bir komponentdan iborat uch fazali sistema bir komponentli ikki fazali sistemaga aylanadi.

Fazalar qoidasi yordamida (muvozanat holatidagi) sistemadagi fazalar va o'zgaruvchan parametrlar (R , T , S) ning sonini aniqlash mumkin. O'zgarmas bosimda, ya'ni qattiq va suyuq fazalardan iborat sistemalar uchun o'zgaruvchan parametrlar soni bittaga kamayganida, fazalar qoidasining formulasi quyidagicha bo'ladi:

$$F = K - F + 1 \quad (4.2)$$

Sistemalar xossasiga ko'ra ikki xil bo'ladi: a) agar sistemada komponentlar o'zaro ta'sirlashmasa, bunday sistemalar fizik sistema; b) agar komponentlari o'zaro ta'sirlashsa, bunday sistema kimyoviy sistema deyiladi.

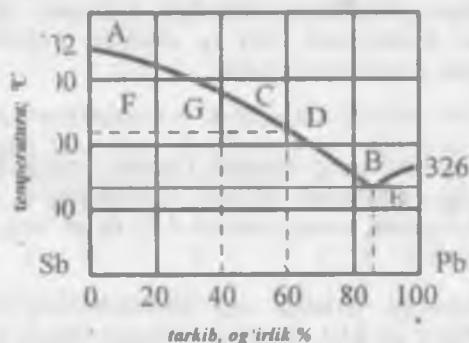
Fizik sistemalarda barcha komponentlar soni o'zaro ta'sirlashmaydigan komponentlar soniga teng.

Kimyoviy sistemadagi komponentlarning umumiy sonidan o'zaro ta'sirlashadigan komponentlar soni ayirib tashlansa, ta'sirlashadigan soni ma'lum bo'ladi.

Fazalar muvozanatini o'rganishda fizik-kimyoviy tahlil uslublaridan foydalaniladi. Buning uchun tajribada sistemadagi komponentlarning kimyoviy tarkibi, fizik xossalarining (t_C , t_K , ρ va boshqalar) bir-biriga bog'liqligi o'rganiladi. Tajribadan olingan ma'lumotlar asosida tarkib — xossa diagramma tuziladi. Diagramma yordamida fazalar soni, tarkibi va xossalari aniqlanadi.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Sb — Pb ning holat diagrammasidan (4.1-rasm) foydalanib, tarkibida 40% qo'rg'oshin bo'lgan 3 kg suyuq qotishma 430°C gacha sovitilganda qancha miqdorda surma kristallga tushadi?



4.1-rasm. Sb — Pb sistemaning holat diagrammasi.

Yechish. Tarkibida 40% qo'rg'oshin bo'lgan suyuq qotishma 430°C gacha sovitilganda surma kristallga tushib, qo'rg'oshin miqdori 60% ga qadar ortadi. Holat diagrammasida G punktir chiziq G va D nuqta surmaning to'liq kristallga tushganini izohlaydi. Kristallga tushgan surmaning massasi g_1 , quyuq qotishmaning massasi g_2 deb olinsa, richag qoidasi bo'yicha kristallga tushgan massa g_1 ning suyuq qotishma massasi g_2 ga nisbati holat diagrammasidagi GD kesmaning FD kesmaga nisbati bilan belgilanadi:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{GD}{FD}, \text{ bundan } g_1 = g_2 \frac{GD}{FD}.$$

4.1-rasmdan ma'lumki, $FD = 60\%$, $GD = 60-40 = 20\%$ bo'ladi. U vaqtda $g_1 = 3 \cdot 20/60 = 1$ kg surma. Demak, tarkibida 40% qo'rg'oshin bo'lgan suyuq qotishma 430°C gacha sovitilgan da 1 kg surma kristallga tushadi.

2-misol. Surma va qo'rg'oshinning suyuq evtektik qotishmasi tarkibida 18% surma (4.1-rasm) bo'ladi. Tarkibida 10% surma bo'lgan 10 kg suyuq qotishma to'liq kristallga aylanguncha sovitilganda evtektik nuqtada qaysi metallardan qancha miqdorda kristall hosil bo'ladi?

Yechish. Qotishma tarkibida 10% surma, 90% qo'rg'oshin bor bo'lsa, 10 kg suyuq qotishma tarkibidagi har bir metallning miqdori aniqlanadi.

$$\text{Pb} = 10 \cdot 0,9 = 9 \text{ kg}$$

$$\text{Sb} = 10 \cdot 0,1 = 1 \text{ kg.}$$

Suyuq qotishma tarkibida surma miqdori oz bo'lgani uchun evtektik haroratda surmaning hammasi kristallga aylanadi. Shunga asoslanib evtektika massasi hisoblanadi. 100 kg evtektiv qotishmada 18 kg Sb bo'lsa, quyidagicha proporsiya tuziladi:

$$18 : 1 = 100 : x, \text{ bunda } X = 1 \cdot 100/18 = 5,55 \text{ kg.}$$

bu yerda, x — evtektikaning massasi. Demak, evtektika tarkibida 1 kg surma va 4,55 kg qo'rg'oshin bo'ladi. Qotishmaning qolgan qismini qo'rg'oshin tashkil qiladi; uning miqdori 4,55 kg ga teng, ya'ni $10 - 5,55 = 4,45$ kg qo'rg'oshin.

3-misol. Quyidagi tarkibga ega sistemalarning erkinlik darajasi hisoblansin: a) NaCl va KCl eritmasi, eritmada ikkala tuzning kristallari va suv bug'i; b) ikkala tuz eritmasi, muz, NaCl va KCl kristallari, suv bug'i; d) ikkala tuz eritmasi, muz va suv bug'i.

Yechish. NaCl, KCl va suv molekullari orasida kimyoviy ta'sir bo'lmagani uchun komponentlar soni sistemaning tarkibiy qismiga teng bo'ladi, ya'ni $K = 3$.

Har uchala (a, b, d) holda ham (4.2) formula asosida sistemaning erkinlik darajasi (F) aniqlanadi:

a) suyuqlik, suv bug'i va ikkita qattiq (NaCl va KCl) modda muvozanatda bo'lganda $F = 4$ bo'ladi. Bunda $F = K - F + 1 = 3 - 4 + 2 = 1$ ga teng.

Demak, bu sistema monovariantlidir;

b) suv bug'i, suyuqliklar, muz va ikkala modda (NaCl va KCl) kristallari muvozanatda turganida $F = 5$;

$$F = 3 - (5 - 2) = 0$$

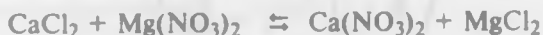
bo'ladi. Demak, bu sistema variantsiz (novariantli) dir;

d) ikkala tuz eritmasi, suv bug'i va muz muvozanatda bo'lganida $F = 3$ bunda $F = 3 - 3 + 2 = 2$.

Demak, bu sistema divariantlidir.

Sistemsning haroratini va ikkita tuzdan birortasining konsentratsiyasini o'zgartirib, uning erkinlik darajasini o'zgartirish mumkin.

4-misol. CaCl_2 va $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tuzlarini suyuqlantirilganda quyidagi reaksiya borishi mumkin:



Tuzlar suyuqlanmasi magniy nitrat kristallari bilan muvozanatda bo'lganida sistemaning erkinlik darajasi nechaga teng bo'ladi?

Yechish. Komponentlar soni aniqlanadi. Buning uchun berilgan sharoitda umumiy komponentlar sonidan kimyoviy reaksiya soni ayiriladi:

$$K = 4 - 1_{(\text{reak})} = 3$$

$F=2$ (suyuqlanma va natriy nitrat kristallari). CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ va MgCl_2 tuzlari bug'lanmaydi. Shuning uchun bunday sistema kondensatlangan sistema deyiladi.

Fazalar qoidasi asosida системанинг erkinlik darajasi topiladi:

$$F = K + 1 - F = 3 + 1 - 2 = 2$$

Demak, sistema divariantlidir.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Muvozanat holatdagi 1 va 2 komponentli sistemalardagi faza va erkinlik darajalarining maksimal sonlari aniqlansin.

Javobi: $F = 2$, $F = 3$, $F = 4$.

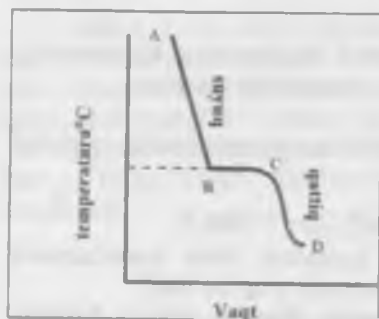
2. Muvozanat holatdagi uch komponentli sistemada nechta faza mavjud va erkinlik darajasi soni nechaga teng bo'lishini aniqlang.

Javobi: $F = 4$, $F = 5$.

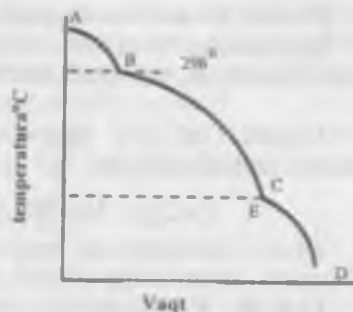
3. Quyidagi tarkibga ega bo'lgan: a) Na_2SO_4 eritmasi, suv bug'i va muz kristallari bilan; b) Na_2SO_4 eritmasi, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallari, suv bug'i va muz kristalli bilan; d) Na_2SO_4 eritmasi, natriy sulfat kristallgidrati va suv bug'i bilan; e) Na_2SO_4 eritmasi va suv bug'idan iborat sistemaning erkinlik darajasi nechaga teng bo'ladi?

Javobi: 1,0, 0,2.

4. Uchuvchanlik xossasiga ega bo'lmagan moddaning sovish diagrammasidan (4.2-rasm) AB, BC va CD sohalaridagi sistemalarning erkinlik darajalarini aniqlang.



4.2-rasm. Uchuvchanlik xossasiga ega bo'lmagan moddaning sovish diagrammasi.



4.3-rasm. Tarkibida 8% surma bor qotishmaning sovish diagrammasi.

5. Tarkibida 8% surma bor qotishmaning sovish diagrammasidan (4.3-rasm) AB, BC, CE va BED kesmalardagi sistemalarning erkinlik darajalarini aniqlang.

6. Sb - Pb sistemaning holat diagrammasidan (4.1-rasm) tarkibida 25 % qo'rg'oshin bo'lgan 10 kg suyuqlanma 573 K gacha sovitilganda qancha miqdorda surma kristallga tushadi:

Javobi: surma 7,88 kg.

7. Quyidagi sistemalarning:

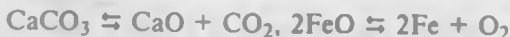
a) $S_{\text{romb}} \rightleftharpoons S_{\text{monokl}} \rightleftharpoons S_{\text{bug'i}}$; b) $S_{\text{romb}} \rightleftharpoons S_{\text{monokl}} \rightleftharpoons S_{\text{suyuq}}$;

d) $S_{\text{suyuq}} \rightleftharpoons S_{\text{bug'i}}$; e) S_{romb} - ning erkinlik darajasini aniqlang.

$S_{\text{romb}} \rightleftharpoons S_{\text{monokl}} \rightleftharpoons S_{\text{suyuq}} \rightleftharpoons S_{\text{bug'i}}$ ko'rinishda muvozanat bo'lishi mumkinmi? Asosli javob bering.

Javobi: a) 0; b) 1; d) 0; e) 2.

8. Quyidagi sistemalarning:



erkinlik darajasini aniqlang.

Javobi: $F = 1$.

9. KNO_3 va NaCl tuzlari suvda eritilganda reaksiya borishi mumkin,



Eritmada KNO_3 , NaCl molekullari, KNO_3 kristallari va suv bug'i bo'lgan sistemaning erkinlik darajasini aniqlang.

Javobi: $F = 3$.

4.3. BIR KOMPONENTLI SISTEMALARDA FAZALAR MUVOZANATI

Bir komponentli sistemalarda fazalar muvozanatining qanday omillarga bog'liqligi Klapeyron- Klauzius tenglamasi asosida o'rganiladi:

$$\Delta H_{f.u.} = T \frac{d \cdot P}{d \cdot T} \Delta V \quad (4.3)$$

bunda, $\Delta H_{f.u.}$ — muvozanat sharoitdagi fazalar o'zgarishi (bug'lanish suyuqlanish, sublimatlanish, allotropik shakl o'zgarish) entalpiyasi; T — harorati;

$\frac{d \cdot P}{d \cdot T}$ — bug' bosimining haroratga bog'liqlik ifodasi;

ΔV — muvozanat holatidagi fazalarning molar hajmlari orasidagi ayirma.

Bug'lanish va sublimatlanish jarayonlari uchun bu tenglamadagi U o'rniga molar hajmlar ayirmasi qo'yilsa, 4.3 formula quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta H_b = (V_b - V_{\text{suyuq}}) T \frac{d \cdot P}{d \cdot T} \quad (4.4)$$

kritik haroratdan yuqori haroratda $V_b = V_s$ Yoki $V_0 = \frac{RT}{P}$ bo'lgani

uchun $V_b - V_{\text{suyuq}} = V_b$ kabi yoziladi.

Masalan, 1 mol suv kritik qaynash haroratidan yuqori haroratda 22400 ml hajmni egallaydi. Shuning uchun $V_b = V_b - V_s = 22400 - 18 = 22382 = 22400$ ml deb olinadi.

Shuni hisobga olib, (4.4) formula quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta H_b = \frac{d \ln P}{dT} \cdot RT^2 \quad (4.5)$$

Agar ΔH_b haroratga bog'liq bo'lmaydi deb, (4.5) integrallansa, ΔH_b ning R va T bilan bog'liqligini ifodalovchi quyidagi formula hosil bo'ladi:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_b}{2.3R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (4.6)$$

Sublimatlanish, suyuqlanish va bug'lanish issiqliklari fazalar diagrammasining uchala nuqtasida quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_b + \Delta H_{\text{suyuq}} \quad (4.7)$$

Ko'pgina moddalarning normal qaynash haroratidagi bug'lanish issiqligi Truton formulasidan taqriban hisoblanadi:

$$\frac{\Delta H_b}{T_{n.k.h.}} = 21,3 \text{ kal} \text{ yoki } \frac{\Delta H_b}{T_{n.k.h.}} = 89,12 \text{ J} \quad (4.8)$$

Bunda $T_{n.k.h.}$ = moddalarning normal qaynash harorati.

Yoki aniqroq qilib, Kistakovskiy tenglamasi asosida hisoblanishi mumkin:

$$\frac{\Delta H_b}{T_{\text{qay}}} = 8,75 + 4,571 \lg T_{\text{qay}} \quad (4.9)$$

bunda, T_{qay} — normal bosimdagi qaynash harorati (K bo'yicha).

Bug'lanish issiqligining haroratga bog'liqligi Kirxgof tenglamasi asosida ($\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta C_p dT$) hisoblanadi.

$$\Delta H_b(T_2) = \Delta H_b(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

yoki

$$\Delta H_b(T_2) = \Delta H_0 + \Delta C_p dT, \quad (4.10)$$

bunda, ΔC_p — muvozanat holatidagi fazalarning issiqlik sig'imi orasidagi ayirma; ΔH_0 — integrallanish doimiysi.

$\Delta C_p = C_{\text{b}} - C_{\text{suyuq}} = \text{const}$ deb faraz qilinsa, (4.5) va (4.10) formulalarini integrallab quyidagi tenglama hosil qilinadi.

$$\lg R = - \frac{\Delta H_0}{2,303 \cdot RT} + \frac{\Delta C_p}{RT} \cdot T + \text{const} \quad (4.11)$$

(4.10) formuladagi ΔC_p va $\Delta H_{b(T)}$ qiymatlari berilganda integrallanish doimiysi (ΔH_0) ni aniqlash mumkin. So'ngra R va ΔC_p ma'lum bo'lsa, (4.11) formuladan const qiymatini ham hisoblash mumkin.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Normal atmosfera bosimida simobning qaynash harorati 357°C , uning bug'lanish harorati $283,2^{\circ}\text{C}$ ga teng. Normal atmosfera bosimida simobning qaynash haroratiga yaqin haroratni 1°C o'zgartirilganda bo'ladigan simob bug'i bosimi o'zgarishini aniqlang.

Yechish. Buning uchun 4.5 formula qo'llaniladi, ya'ni

$$d\rho/dT = \Delta H_b \cdot P/RT^2; \quad T = 357 + 273 = 630 \text{ K};$$

$$\Delta H_{fu} = \Delta H_b \cdot M = 283,2 \cdot 200,6 \text{ J/mol}$$

$$d\rho/dT = \frac{283,2 \cdot 200,6 \cdot 101325}{8,314 \cdot 630} = 1744 \text{ Pa}$$

Demak, harorat 1°C ga o'zgartirilganda simob bug'i bosimi 1744 Pa bo'ladi.

2-misol. Uchlamchi nuqta haroratida ($234,3 \text{ K}$) suyuq va qattiq holatdagi simobning suyuqlanish issiqligi $11,792 \text{ J/g}$, zichligi 13690 kg/m^3 va 14193 kg/m^3 bo'lsa, suyuqlanish harorati $235,33 \text{ K}$ da sistema qanday bosimga ega bo'ladi?

Berilgan: $T_1 = 234,3 \text{ K}; \quad T_2 = 235,33 \text{ K};$

$$\Delta H_{\text{suyuq}} = 11,792 \text{ J/g} = 11,792 \cdot 200,59 = 2365,36 \text{ J/mol.}$$

$$\rho_{\text{Hg suyuq}} = 13960 \text{ kg/m}^3 \quad \text{va} \quad \rho_{\text{Hg qattiq}} = 14193 \text{ kg/m}^3$$

Noma'lum: $R = ?$

Yechish:

$$1) \Delta V = \frac{1}{\rho_{\text{Hg suyuq}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Hg qattiq}}} \quad \text{dan} \quad \Delta V \text{ hisoblanadi.}$$

$$\Delta V = \frac{1}{13960} - \frac{1}{14193} = 2,59 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$2) dP/dT = \Delta H_{\text{suyuq}}/T \cdot \Delta V \quad \text{dan} \quad R \text{ hisoblanadi.}$$

$$\Delta R = \frac{\Delta H_{\text{suyuq}} \cdot T_2}{T_1 \cdot \Delta V} = \frac{2,4015 \cdot 235,33}{234,3 \cdot 2,59 \cdot 10^{-6}} = 9,313 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

3-misol. Klauzius-Klapeyron tenglamasining integral shakli yordamida Truton va Kistiyakovskiy formulalari asosida simobning bog'lanish issiqligini hisoblab, $629,8 \text{ K}$ qaynash harorati uchun aniqlangan $58,12 \text{ kJ/mol}$ bug'lanish issiqligi qiymati bilan taqqoslang.

Berilgan: $T = 629,8 \text{ K}$; $R = 101325 \text{ Pa}$; $\Delta H_b = 58,12 \text{ kJ/mol}$.

Yechish. 1) Truton formulasi asosida:

$$\frac{\Delta H_b}{T_{nkh}} = 21,3 \cdot 4,184 = 89,12 \text{ J}$$

$$\Delta H_b = 89,12 \cdot 629,8 = 56127,776 \text{ J} = 56,13 \text{ kJ/mol}$$

Kistiyakovskiy formulasi asosida:

$$\frac{\Delta H_b}{T_{qaym}} = 8,75 + 4,57 \lg T_{qaym} \quad \frac{\Delta H_b}{629,8} = 8,75 + 4,57 \lg 629,8$$

$$\Delta H_b = 629,8 (8,75 + 4,57 \lg 629,8) = 58,095 \text{ kJ/mol}$$

Klapeyron-Klauzius tenglamasi asosida:

$$\Delta H_b = \frac{d \ln P}{dT} R T^2 = \frac{2,303 \cdot 101325}{629,8} \cdot 8,314 \cdot (629,8)^2 = 60,53 \text{ kJ/mol}$$

Demak, har uchala formula asosida hisoblangan bug'lanish issiqligi qiymatlaridan Kistiyakovskiy formulasi bo'yicha hisoblangan bug'lanish issiqligi (58,095 kJ/mol) 629,8 K uchun aniqlangan nazariy bug'lanish issiqligi 58,116 kJ/mol ga yaqin keladi: $58,12 \approx 58,1$.

Truton formulasi yordamida keltirib chiqarilgan bug'lanish issiqligiga taxminan yaqin keladi: $58,12 = 56,2$.

Klapeyron-Klauzius tenglamasi bo'yicha keltirib chiqarilgan bug'lanish issiqligi kattaroqligi bilan ajralib turadi: $60,54 > 58,2$.

4-misol Vismut metalining suyuqlanish harorati 544 K bo'lib, suyuq va qattiq holatdagi vismut metalining hajmlari orasidagi farq $\Delta V = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{mol}$ ga teng. Vismutning suyuqlanish solishtirma issiqligi 54,47 J/g bo'lsa, normal bosimda vismut necha gradusda suyuqlanadi?

Berilgan:

$T = 544 \text{ K}$; $\Delta V = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{mol}$; $B = 54,47 \text{ J/g}$;

$Z = 54,47 \cdot 208,95 = 11381,51 \text{ J/mol}$; $R = 101325 \text{ Pa}$.

Noma'lum? $T_2 = ?$

Yechish:

$$1) \frac{dT_2}{dP} = \frac{T \cdot \Delta H}{\Delta H} \quad (4.10) \text{ dan } \frac{dT_2}{dP} \text{ hisoblanadi:}$$

$$\frac{dT_2}{dP} = \frac{544 \cdot 7,2 \cdot 10^{-7}}{11,382} = 3,442 \cdot 10^{-5} \text{ K}$$

2) haroratlar orasidagi farqni aniqlash uchun $\frac{dT_2}{dP}$ qiymati berilgan bosimga ko'paytiriladi:

$$T = 3,442 \cdot 10^{-5} \cdot 101325 = 3,49 \text{ K.}$$

3) bosim ta'sirida vismutning suyuqlanish harorati necha gradusga pasayishi hisoblanadi:

$$T_2 = 544 - 3,49 = 540,51 \text{ K.}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Qattiq fenolning zichligi $1,072 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, suyuq fenolniki esa $1,056 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, suyuqlanish issiqligi $104,4 \text{ J/g}$, qotish harorati 314 K

ga teng. $\frac{dP}{dT}$ va fenolning $5,056 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ bosimdagi suyuqlanish haroratini aniqlang.

Javobi: $316,15 \text{ K}$.

2. Normal atmosfera bosimida suvning qaynash haroratida uning bug'lanish issiqligi $2258,4 \text{ J/g}$ ga teng, qaynash haroratiga yaqin, suvning 1°C haroratga o'zgargandagi uning bug' bosimi o'zgarishini aniqlang.

Javobi: 3653 Pa/K .

3. 95 va 97°C da suv bug'larining bosimi 84513 va 90920 Pa ga teng. Suvning bug'lanish issiqligini (J/mol da) Klauzius-Klapeyron formulasi yordamida aniqlang va 100 kg suvning bug'lanishi uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorini hisoblang. Bunda, kuchli assotsialangan suv uchun Truton formulasini qo'llab ko'rsating.

Javobi: 41320 J/mol ; $2,293 \cdot 10^5 \text{ kJ}$.

4. $307,9 \text{ K}$ normal qaynash haroratida dietil efirning to'yingan bug' bosimi (dP/dT) ning qiymati 3530 Pa ga teng bo'lsa, Klapeyron-Klauzius va Truton formulalari asosida dietil efirning bug'lanish issiqligini aniqlang.

Javobi: $27,28 \text{ kJ/mol}$.

5. HCN kislotaning bug' bosimi haroratga bog'liqligi $R = 9,16 - \frac{1237}{T}$ tenglama bilan ifodalangan bo'lsa, shu kislotaning bug'lanish issiqligi qanday bo'ladi?

Javobi: 23,6 kJ/mol.

6. 2777 va 2376°C da suyuqlantirilgan temir bug'larining bosimi 6666 va 13332 Pa ga teng. Ko'rsatilgan haroratlar oralig'ida o'rtacha bug'lanish issiqligini (kJ/kg) aniqlang.

Javobi: 7042 kJ/mol.

7. Yodning 90°C dagi bug' bosimi 3572, 4 Pa ga, 100°C dagisi esa 6065,15 Pa ga teng. Yodning 115°C dagi bug' bosimini aniqlang.

Javobi: 12760 Pa;

8. Suyuq ammiakning - 10°C dagi bug' bosimi $2,907 \cdot 10^5$ Pa ga, 0°C da esa $4,293 \cdot 10^5$ Pa ga teng. Suyuq ammiakning -5°C dagi bug' bosimini aniqlang.

Javobi: $3,646 \cdot 10^5$ Pa.

9. Simobning 90°C dagi to'yingan bug' bosimi 20,91 Pa ga, 100°C da esa 6,16 Pa ga teng. Ko'rsatilgan haroratlar oralig'ida 10 kg simobning bug'lanish issiqligini va 106°C dagi to'yingan bug' bosimini aniqlang.

Javobi: 3075 kJ, 49,55 Pa.

10 Metan gazining 88,2 va 113 K haroratlar oralig'idagi o'rtacha bug'lanish issiqligini quyidagi jadvalda berilgan ma'lumotlar asosida aniqlang:

T,	K	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
R,	Pa	80,0	13,3	26,6	53,3	101,3

Javobi: 8,87 kJ/mol.

V bob. ERITMALAR

Erish jarayoni, sodda qilib aytganda, bir modda zarrachalarining ikkinchi modda zarrachalari orasida bir tekis taqsimlanishidan iboratdir.

Tarkibida ikki yoki bir necha modda bor bo'lgan bir jinsli sistema eritmalar deyiladi. Erish jarayoni bir modda molekullari va ionlarining boshqa modda molekullari yoki ionlari orasida oddiy taqsimlanishidagina iborat bo'lib qolmay, balki ayni modda orasida turli xil fizikaviy va kimyoviy o'zaro ta'sirlar ham bo'lishi mumkin.

Eritmada qaysi moddaning miqdori ko'p bo'lsa yoki qaysi modda o'z agregat holatini o'zgartirmagan bo'lsa, shu modda erituvchi, qolgani esa erigan modda deyiladi. Eritmalar erigan modda zarrachalarining katta-kichikligiga qarab chin eritmalar, kolloid eritmalar va dagal eritmalar bo'linadi. Chin eritmada erigan modda zarrachalarining o'lchami 1 nanometr (10^{-6} mm) dan kichik, kolloid eritmada 1 dan 100 nanometrgacha, dag'al eritmada esa 100 nanometrdan katta bo'ladi.

Eritmalar agregat holatiga ko'ra, uch guruhga bo'linadi: 1) gazlar aralashmasi (masalan, havo); 2) suyuq eritmalar; 3) qattiq eritmalar (masalan, mis bilan oltin qotishmasi).

Suyuq eritmalar gazlarning suyuqlikdagi, suyuqliklarning suyuqlikdagi va qattiq moddalarning suyuqlikdagi eritmaları kiradi.

Eritmaning eng muhim xususiyati uning konsentratsiyasidir. Eritmaning muayyan miqdoridagi erigan modda miqdori eritmaning konsentratsiyasi deyiladi. Erigan moddaning miqdori eritmaning massasiga yoki hajmiga nisbatan olinishiga qarab og'irlik yoki hajmiy konsentratsiya bo'ladi. Eritmaning og'irlik konsentratsiyasi, odatda, massa ulushlarda (0 dan 1 gacha) yoki foizlarda ifodalanadi yoki eritmaning zichligi bilan beriladi. Masalan, 100 gramida 10 g tuz va 90 g suv bor eritmaning massa ulushi 0,1 ga yoki bu eritma 10% eritma deyiladi.

Eritmaning moddaning miqdori molda yoki 1 l eritmada gramm ekvivalentlarda berilganligiga qarab hajmiy konsentratsiya molarlik yoki normallik bilan ifodalanadi. Agar 1 l eritmada n mol erigan modda

bo'lsa, hajmiy konsentratsiya $C = \frac{n}{V}$ ga teng. Hajmiy konsentratsiyaga

titr ham kiradi. 1 sm³ (yoki 1 ml) eritmada erigan moddaning

grammlar soni bilan ifodalanadigan konsentratsiy titr deyiladi. Ba'zan konsentratsiya 1000 g erituvchidagi erigan moddaning mollar soni bilan ham ifodalanadi (molar konsentratsiya).

Har xil agregat holatdagi moddalarning erish jarayoniga erituvchi va erigan modda molekularining qutblanganligi katta ta'sir ko'rsatadi. Qutblanganlik shundan iboratki, ayrim moddalar molekulasida elektr zaryadlari notekis taqsimlanganligi sababli molekulaning bir qismini musbat zaryadlar, ikkinchi qismida esa manfiy zaryadlar ko'payib qoladi. Molekulaning qutblanganlik darajasini tushuntirish uchun dipol degan tushuncha kiritiladi. Kattalik jihatidan teng, lekin ishorasi qarama-qarshi bo'lgan va bir-biridan ma'lum 1 masofada turgan ikki elektr zaryad (e^+ va e^- dan iborat sistema) dipol deyiladi. Zaryadlar o'lchamining ular orasidagi masofaga ko'paytmasi dipol moment deyiladi va μ bilan ishoralanadi:

$$\mu = e \cdot l$$

Eritmalarning qutblanganlik darajasi ularning dielektrik doimiysi degan kattalik bilan ham baholanadi. Bu kattalik ikkita elektr zaryad orasidagi tortilish yoki itarilish kuchi ayni muhitda vakuumdagidan qancha kichik ekanligini ko'rsatadi. Molekulalari qutblangan moddalar qutblangan erituvchilarda eritilganda turli kattalikdagi assotsiatlar (birlashgan molekularlar) hosil qiladi. D.I. Mendeleyev etil spirt suvda eritilganida eritmaning umumiy hajmi kamayib, issiqlik chiqishini, ba'zi qattiq moddalar suvda eritilganda esa eritmaning harorati pasayishini ko'rsatdi va shu asosda o'zining gidratlar nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra erish murakkab fizik-kimyoviy jarayon bo'lib, erigan modda molekulari erituvchi molekulari bilan o'zaro ta'sirlashib beqaror birikmalar — solvatlar hosil qiladi. Agar erituvchi suv bo'lsa, hosil bo'lgan birikma gidrat deyiladi. Gidratlar konsentratsiya va harorat o'zgarishi bilan parchalanadi, yoki boshqa birikmalarga aylanadi. Masalan, bir chaqmoq qand suvga botirilganda gidratlanish sodir bo'ladi, ya'ni suv molekulari qand molekularini o'rab oladi va ular bilan gidrat hosil qiladi. Bunda, issiqlik ajralib chiqadi. Lekin gidrat hosil qilish uchun suv molekulari kristall panjaradan qand (shakar) molekularini ajratib olishi kerak, buning uchun esa energiya sarflash lozim. Demak, agar gidratlanish jarayonida kristall panjaradan molekulani ajratib olishda sarflanganiga qaraganda ko'p issiqlik chiqsa, erish jarayonida eritma isiydi. Aksincha, agar qattiq modda kristallini parchalashga gidratlanishdan ajralib chiqqanga qaraganda ko'p issiqlik talab qilinsa, u holda erish jarayonida eritma soviydi.

5.1. SUYULTIRILGAN NOELEKTROLIT ERITMALARNING OSMOTIK BOSIMI

Eritmada erigan modda molekulari bilan erituvchi molekulari orasida fizikaviy va kimyoviy o'zaro ta'sirlar bo'lgani sababli eritmaning xossalari erigan moddaning va toza erituvchining xossalaridan farq qiladi. Bundan tashqari, eritmada erigan modda miqdori ko'p, ya'ni eritmaning konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, erigan modda molekularining bir-biri bilan o'zaro ta'siri ham kuchli bo'lib, bu ham eritmaning xossalarini anchagina o'zgartirib yuboradi va ularni o'rganish qiyinlashadi. Shu sababli eritmalarining ko'p xossalari suyultirilgan eritmalarida o'rganilgan va eritmalariga doir ko'p qonunlar ham suyultirilgan eritmalar uchun keltirib chiqarilgan. Suyultirilgan eritmalarida erigan modda zarrachalari orasida erituvchining juda ko'p molekulari bo'lganligidan bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir shunchalik kuchsizki, u eritmaning xossalariga deyarli ta'sir etmaydi. Suyultirilgan eritmalarining xossalari erigan modda zarrachalarining tarkibiga va ularni o'lchamiga bog'liq bo'lmaydi. Shu jihatdan suyultirilgan eritmalar gazlarga o'xshaydi.

Biror moddaning bitta erituvchida ikki xil konsentratsiyali eritmasidan olib, ularning o'zaro yarimo'tkazgich parda (to'siq) bilan ajratilsa, bunday parda erituvchi molekularini o'tkazib, erigan modda molekularini tutib qoladi. Ko'p hayvon va o'simlik to'qimalari ana shunday parda vazifasini o'tay oladi.

Eritmalar bir-biridan yarimo'tkazgich parda yordamida ajratilganda erituvchi molekulari past konsentratsiyali eritmadan yuqori konsentratsiyali eritmaga o'ta boshlaydi. Aslida erituvchi yuqori konsentratsiyali eritmadan past konsentratsiyali eritmaga o'tadi. Lekin bunda juda oz molekular o'tganligi sababli uni hisobga olmasa ham bo'ladi.

Erituvchining parda orqali eritmaga o'tishi osmos hodisasi deyiladi. Erituvchi molekulari yuqori konsentratsiyali eritmaga o'tishiga qarshilik qilish uchun yetarli qandaydir bosim bilan ta'sir qiladi, ana shu bosim osmotik bosim deyiladi.

Tajribalarning ko'rsatishicha, juda suyultirilgan eritmalarida osmotik bosim (π) erigan moddaning konsentratsiyasi (S)ga va mutlaq harorat (T) ga to'g'ri proporsional bo'ladi:

$$\pi = CRT$$

bunda, R — universal gaz doimiysi. Bu tenglama ideal gazlarning holat tenglamasiga ($PV = nRT$) juda o'xshaydi, faqat R o'rniga π va $\frac{n}{v}$

o'rniga eritmaning konsentratsiyasi C olingan. Bu tenglama Vant-Goff qonunining tenglamasi bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi:

Suyultirilgan eritmada erigan modda shu haroratda gaz holda bo'lib, eritma egallagan hajmni egallaganda qancha bosimni ko'rsatsa, eritmaning osmotik bosimi shu bosimga teng bo'ladi.

Osmotik bosimning yuqorida keltirilgan tenglamasi elektrolitik dis-sotsialanishga uchraydigan barcha suyultirilgan eritmalar uchun mos ke-ladi. Osmotik bosimi bir xil bo'lgan eritmalar izotonik eritmalar deyil-ladi.

Har qanday konsentratsiyali ideal eritmalarining osmotik bosimi quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$\pi_{id} = - \frac{RT}{V} \ln \frac{P}{P_0} \quad (5.1)$$

yoki

$$\pi_{id} = - \frac{RT}{V} \ln(1 - x_2) \quad (5.2)$$

bunda, v – erituvchining molar hajmi ;

P_0 – toza erituvchining bug' bosimi;

x_2 – erigan moddaning mol qismi.

Suyultirilgan ideal eritmalarining osmotik bosimini aniqlash uchun Mendeleev-Klapeyron tenglamasidan keltirib chiqarilgan Vant-Goff tenglamasidan foydalaniladi:

$$\pi_{id} = CRT \quad (5.3)$$

bunda, C – eritmaning molar konsentratsiyasi.

Real eritmalarining osmotik bosimini hisoblashda (5.1) formulaga osmotik koeffitsiyent (g) kiritilgan:

$$\pi_{real} = -g \frac{RT}{V} \ln \frac{P}{P_0}$$

Osmotik bosim qiymatlaridan foydalanib, real eritmalaridagi erituv-chining kimyoviy potentsiali quyidagi formuladan aniqlanadi:

$$\mu = \mu_0 + - \frac{\pi_{real}}{\pi_{id}} - RT \ln x \quad (5.4)$$

bunda, x – erituvchining mol qismi.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Saxaroza $C_{12}H_{22}O_{11}$ ning suvdagi (293 K da) eritmasida 100 g suvga 6,84 g saxaroza to'g'ri keladi. Saxarozaning molekula massasi 342 g/mol ga teng. Eritmaning osmotik bosimi topilsin.

Yechish. a) 100 g suv da 6,84 g saxaroza erigan bo'lsa, $1m^3$ suvda qancha saxaroza erishi topiladi:

$$\begin{aligned} 100 \text{ g} : 6,84 \text{ g} &= 1000000 \text{ g} : x \\ x &= \frac{6,84 \cdot 1000000}{100} = 6,84 \cdot 10^4 \text{ g saxaroza.} \end{aligned}$$

b) saxaroza eritmasining konsentratsiyasi:

$$S = \frac{6,84 \cdot 10^4 \text{ mol}}{342m^3} = 200 \text{ mol} / m^3 = 0,2 \text{ mol/l}$$

d) osmotik bosimni topish uchun $\pi = CRT$ formuladan foydalaniladi:

$$\begin{aligned} \pi &= CRT = 200 \text{ mol} / m^3 \cdot 8,314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot K) \cdot 293K = \\ 487200 \text{ J} / m^3 &= 487200 \frac{m^2 \cdot kg}{C^2} \cdot \frac{1}{m^3} = 487200 \text{ kg} / C^2 m = \end{aligned}$$

$$487200Pa = 487,2 \text{ kPa} = 0,49 \text{ MPa.}$$

$$\pi = CRT = 0,2 \cdot 314 \cdot 293 = 487,2 \text{ kPa.}$$

2-misol. 100 ml. da 6,33 g qonning buyovchi moddasi—gematin bo'lgan eritmaning $20^\circ C$ dagi osmotik bosimi 243,4 kPa ga teng. Agar gematinning elementar tarkibi (% , massa bo'yicha): S - 64,6; N = 5,2; N - 8,8; O - 12,6 va Fe - 8,8 ekanligi ma'lum bo'lsa, uning molekular formulasini aniqlang.

Yechish. $\pi = CRT$ tenglamadan eritmaning molarligi topiladi.

$$243,3 = C_m \cdot 8,31 \cdot 293; \quad C_m = 243,4 / (8,31 \cdot 293) = 0,1 \text{ mol/l.}$$

Endi gematinning molekular massasi hisoblanadi. Masala shartidan ma'lumki, 1 l eritmada 63,3 g gematin mavjud; bu 0,1 molni tashkil etadi. Shunday qilib, gematinning mol massasi 63,3 g: 0,1 = 633 g/mol bo'ladi, molekular massasi esa - 633 ga teng.

Gematinning oddiy formulasi topiladi. Gematin molekulasidagi C, H, N, O va Fe atomlar sonini x, u, z, m va n bilan belgilanib quyidagicha hisoblanadi.

$$\begin{aligned}
 x : y : z : m : n &= \frac{64,6}{12} : \frac{5,2}{1} : \frac{8,8}{14} : \frac{12,6}{16} : \frac{8,8}{56} = \\
 &= 5,38 : 5,2 : 0,629 : 0,788 : 0,157 = \\
 &= \frac{5,38}{0,157} : \frac{5,2}{0,157} : \frac{0,629}{0,157} : \frac{0,788}{0,157} : \frac{0,157}{0,157} = \\
 &= 34,3 : 33,1 : 4,0 : 5 : 1 = 34 : 33 : 4 : 5 : 1
 \end{aligned}$$

Demak, gematinning oddiy formulasi $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$ bo'lib, unga 633 molekular massa to'g'ri keladi. Bu yuqorida topilgan qiymatga mos keladi. Shunday qilib, gematinning haqiqiy formulasiga o'xshash bo'ladi, ya'ni $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$.

3-misol. 293 K da $2 \cdot 10^{-4} m^3$ suvda $0,368 \cdot 10^{-3} kg$ mochevina eritilgan: eritma 74630 Pa osmotik bosimga ega bo'lsa, eritmadagi mochevinaning molekular massasi qanday?

Berilgan: $T = 298 K$; $m_1 = 2 \cdot 10^{-4} m^3$; $m_2 = 0,368 \cdot 10^{-3} kg$;
 $\pi = 74630 Pa$.

Noma'lum: $M = ?$

Yechish. 1) eritmadagi mochevinaning massasi hisoblanadi:
 $M = 0,368 \cdot 10^{-3} : 2 \cdot 10^{-4} = 1,84 \cdot 10^{-3} kg$

2) $\frac{m}{M}RT$ dan moddaning molekular massasi hisoblanadi:

$$M = \frac{m \cdot RT}{\pi} = \frac{1,84 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 298}{74630} = 0,06 kg \text{ yoki } 60 g/mol.$$

4-misol. 273 K da $2,53 \cdot 10^5 Pa$ osmotik bosim hosil qilish uchun $1 m^3$ eritmada qancha noelektrolit erigan holatda bo'lishi mumkin?

Berilgan: $T = 273 K$; $\pi = 2,53 \cdot 10^5 Pa$; $R = 8,314 J/(mol \cdot K)$.

Noma'lum: $n = ?$

Yechish: $\pi = n \cdot RT$ dan

$$n = \frac{\pi}{RT} = \frac{2,53 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273} = 0,112 mol/m^3.$$

5-misol. 1 mol saxaroza eritmasining osmotik bosimi 303 K da $27,7 \cdot 10^5 Pa$ ga teng. suvning zichligi $1000 kg/m^3$ va bug' bosimi $0,0438 \cdot 10^5 Pa$ ligini hisobga olib, eritma ustidagi bug' bosimini aniqlang.

Berilgan: $\pi = 27,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 303 \text{ K}$; $R = 1000 \text{ kg/m}^3$;

$$P^0 = 0,0438 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Noma'lum: $V = ?$, $P = ?$

Yechish: 1) $V = \frac{M}{\rho} = \frac{18}{1000} = 0,018 \text{ m}^3 / \text{kg}$

2) $\pi = - \frac{RT}{V} \cdot 2,303 \lg \frac{P}{P^0}$ dan eritma ustidagi bug' bosimi hisoblanadi.

$$27,7 \cdot 10^5 = - \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 303}{0,018} 2,303 \lg P + \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 303}{0,018} \cdot 2,303 \lg 4380$$

$$27,7 \cdot 10^5 = - 3218,904 \cdot 10^5 \lg R + 3218,904 \cdot 10^5 \cdot 3,6415$$

$$27,7 \cdot 10^5 - 11721,638 \cdot 10^5 = - 3218,904 \cdot 10^5 \lg R$$

$$\lg R = \frac{11693,938 \cdot 10^5}{3218,904 \cdot 10^5} = 3,6329 \cdot 10^5$$

$$R = 0,56 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. 25°C da $0,5 \text{ M}$ glyukoza eritmasining osmotik bosimi nimaga teng bo'ladi.

Javobi: $1,24 \text{ MPa}$.

2. 293 K da $350 \text{ g H}_2\text{O}$ da 16 g saxaroza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ erigan bo'lsa, eritmaning osmotik bosimini aniqlang. Eritmaning zichligi 1 ga teng deb hisoblang.

Javobi: 311 kPa .

3. 100 ml $0,3 \text{ M}$ li saxaroza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ni suvli eritmasi ustiga 300 ml suv qo'shiladi. 25°C da hosil bo'lgan eritmaning osmotik bosimi nimaga teng bo'ladi?

Javobi: $309,6 \text{ kPa}$.

4. Ayrim suvli eritmaning 25°C dagi osmotik bosimi $1,24 \text{ MPa}$ ga teng. Shu eritmaning 0°C dagi osmotik bosimini hisoblang.

Javobi: $1,14 \text{ MPa}$.

5. 200 ml eritmada 2,80 g yuqori molekularli modda tutuvchi eritmaning 25°C dagi osmotik bosimi 0,70 kPa ga teng, erigan moddaning molekulyar massasini toping.

Javobi: $4,95 \cdot 10^4$.

6. 291 K da glitserinning osmotik bosimi $0,039 \cdot 10^5$ Pa ga teng, eritma 3 marta suyultirilib, harorati 310 K ga ko'tarilsa, osmotik bosim qanchaga o'zgaradi?

Javobi: 99330 Pa.

7. 293 K da shakar eritmasining osmotik bosimi $1,066 \cdot 10^5$ Pa ga teng. Shu eritmaning 273 K dagi osmotik bosimi qanday?

Javobi: $5,484 \cdot 10^5$ Pa.

8. 290 K da noelektrolit eritma $4,82 \cdot 10^5$ Pa bosimga ega. Shu eritma harorati 330 K gacha ko'tarilganda uning osmotik bosimi qancha bo'ladi:

Javobi: 93,50 kPa.

9. $5 \cdot 10^{-4}$ m³ eritmada $1,56 \cdot 10^{-3}$ kg anilin eritilganda, eritmaning 294 K dagi osmotik bosimi $0,8104 \cdot 10^5$ Pa bo'lsa, anilinning molekular massasi topilsin.

Javobi: 342,2.

10. $6,25 \cdot 10^{-4}$ m³ eritmada $7,5 \cdot 10^{-3}$ kg shakar eritilgan, 285 K da eritmaning osmotik bosimi $0,8307 \cdot 10^5$ Pa. Shakarning molekular massasi qancha?

Javobi: 179,2

11. $2,5 \cdot 10^{-4}$ m³ eritmada $9 \cdot 10^{-3}$ kg noelektrolit eritilgan eritmaning osmotik bosimi 273 K da $4,56 \cdot 10^5$ Pa ga teng, noelektrolitning molekular massasi qancha?

Javobi: 774,1.

12. 22°C da shakar eritmasining osmotik bosimi $7,3 \cdot 10^4$ Pa ga teng. Agar eritma ikki marta suyultirilsa va harorat 25°C ga ko'tarilsa, osmotik bosim qanchaga o'zgaradi.

Javobi: $3,959 \cdot 10^4$ Pa.

13. 5 l eritmada 225 g shakar bo'lgan suvli eritmaning 25°C dagi osmotik bosimini hisoblang.

Javobi: $3,257 \cdot 10^5$ Pa.

14. Massa ulushi 0,005 bo'lgan magniy xlorid eritmasining 18°C dagi osmotik bosimini hisoblang. Eritmaning zichligi 1 g/ml ga teng va tuzning dissotsialanish darajasi 75% ni tashkil etadi.

Javobi: $3,177 \cdot 10^5$ Pa.

13. 12°C da 625 sm³ eritmada 7,5 g qand bo'lgan eritmaning osmotik bosimi $8,307 \cdot 10^4$ Pa ga teng. Shakarning molekular massasini aniqlang.

Javobi: 342,2.

5.2. ERITMALARNING TO'YINGAN BUG' BOSIMI. RAUL QONUNI

Ma'lumki, har qanday suyuqlik ustidagi bosim deyilganda uning to'yingan bug' bosimi tushuniladi. Suyuqlikning to'yingan bug' bosimi berilgan haroratda o'zgarmas kattalikdir. Harorat ko'tarilishi bilan har qanday moddaning to'yingan bug' bosimi ortadi. Bunga sabab, avvalo, harorat ko'tarilishi bilan molekularlar harakatining o'rtacha kinetik energiyasi ortishi va natijada suyuqlik molekularining o'zaro tortishish kuchini yengib, suyuqlikdan ajraladigan va bug'ga o'tadigan molekular sonining ko'payishidir. Ikkinchidan, bug'lanish endotermik jarayon, ya'ni u issiqlik yutilishi bilan boradi, shu sababli harorat ko'tarilganda to'yingan bug' bosimi ortadi. Bu fikrlar, asosan, sof eruvchilar bilan to'g'ri keladi. Eritma ustidagi bug' bosimi esa harorat bilan bir qatorda shu eritmadagi erigan moddaning miqdoriga ham bog'liq bo'ladi. Erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi toza erituvchining ustidagi bug' bosimidan doimo kichik bo'ladi. Eritmaning konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, uning ustidagi bug' bosimi shuncha kichik bo'ladi. Chunki konsentratsiya ortgan sari eritmaning hajm birligida erituvchining miqdori kamayib boradi.

Fransiz olimi F.M. Raul kam uchuvchan moddalarning suyultirilgan eritmaları uchun quyidagi qonunni kashf etdi: erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molar qismiga teng.

Ideal eritmalaridagi komponent H ning bug' bosimi eritma haroratida toza komponent bug' bosimining eritma tarkibidagi komponentning mol qismi x_H ga ko'paytirilganiga teng:

$$R_H = P_H^0 \cdot x_H \quad (5.5)$$

Eritmaning bug' bosimi uning molar qismiga to'g'ri mutanosibligi Raul tomonidan aniqlangan. Shuning uchun (5.5) Raul qonunining matematik ifodasi deyiladi.

Binar eritmalar uchun yuqoridagi formula quyidagicha yoziladi:

$$R_H = P_H^0 (1 - x_2), \quad (5.6)$$

bunda, R_H —eritma ustidagi erituvchining bug' bosimi;

P_H^0 — toza erituvchi ustidagi bug' bosimi;

x_2 — erigan moddaning mol qismi;

$1 - x_2 = x_1$ — erituvchining mol qismi.

Ko'pincha Raul qonunining qiymati binar eritmalar uchun quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = x_2 \quad (5.7)$$

bunda: $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, shuni (5.7) ga qo'yilsa, (5.8)

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{kelib chiqadi.} \quad (5.9)$$

yoki
$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{qilib yozish mumkin.} \quad (5.10)$$

bunda, n_2 — erigan moddaning mol sonlari, $\frac{m_2}{M_2}$ ga teng bo'ladi.

n_1 — eruvchining mol sonlari $\frac{m_1}{M_1}$ ga teng bo'ladi formuladagi

n_2 va n_1 larning qiymati qo'yib chiqilsa,

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{m_2 / M_2}{m_2 / M_2 + m_1 / M_1} \quad \text{bo'ladi.} \quad (5.11)$$

(5.11) formula yordamida eritma va erituvchining bug' bosimlari ma'lum bo'lganda eritmaning tarkibini, eritmadagi komponentlardan birortasining molekular massasini ham aniqlash mumkin.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. 25°C da toza suv bug' bosimi 3167,73 Pa, shu haroratda 20% glyukoza eritmasining bug' bosimi qanday bo'ladi? Glyukozaning molekular massasi $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g/mol}$.

Berilgan: $m_2 = 20\%$; $M_2 = 180$; $m_1 = 80$; $M_1 = 18$

$n_2 = 20/180 = 0,11 \text{ mol}$; $n_1 = 80/18 = 4,44 \text{ mol}$; $P^0 = 3167,73 \text{ Pa}$.

Noma'lum: $R = ?$

Yechish. (11.V) formuladan eritmaning bosimi R hisoblanadi:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{berilgan qiymatlar shu formulaga qo'yiladi.}$$

$$\frac{3167,73 - P}{3167,73} = \frac{0,11}{0,11 + 4,44} \quad \text{dan} \quad R = 3091,14 \text{ Pa.}$$

2-misol. Eritmaning bug' bosimi 266,5 Pa ga pasaytirish uchun 303 K da 0,090 kg suvda qancha glitserin eriydi? (Shu haroratda toza suvning bug' bosimi 4242,30 Pa ga teng).

Berilgan: $m_1 = 0,090 \text{ kg}$; $M_1 = 0,018 \text{ g}$; $n_1 = \frac{0,090}{0,018} = 5 \text{ mol}$;

$M_2 = 0,092 \text{ g}$; $P^0 = 4242,30 \text{ Pa}$; $\Delta R = 266,5 \text{ Pa}$.

Noma'lum: $m_2 = ?$

Yechish. (5.11) dan glitserinning massasi hisoblanadi:

$$\frac{266,5}{4242,30} = \frac{\frac{m_2}{0,092}}{\frac{m_2}{0,092} + 5} \quad \text{dan} \quad m_2 = 31 \text{ kg.}$$

3-misol. $6,18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ anilin $0,74 \text{ kg}$ efir $[(C_2H_5)_2O]$ da 303 K da eritilgan. Eritmaning bug' bosimi 85800 Pa ga teng bo'lgan. Shu haroratda toza suvning bug' bosimi 86380 Pa ga teng bo'lsa, anilinning molekular massasi qancha bo'lishi mumkin?

Berilgan: $m_2 = 6,18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$; $m_1 = 0,74 \text{ kg}$; $M_1 = 0,074 \text{ kg}$;

$n_1 = \frac{0,74}{0,074} = 10$ $P^0 = 86380 \text{ Pa}$. $R = 85800 \text{ Pa}$;

$R = 86380 - 85800 = 580 \text{ Pa}$.

Noma'lum: $m_2 = ?$

Yechish: (5.11) dan anilinning molekular massasi hisoblanadi:-

$$\frac{580}{86380} = \frac{\frac{6,18 \cdot 10^{-3}}{M^2}}{\frac{6,18 \cdot 10^{-3}}{M^2} + 10} \quad \text{dan} \quad M_2 = 0,0914 \text{ kg yoki } 91,4 \text{ g.}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. 20°C da toza atseton bug'ining bosimi 23940 Pa ga teng. Shu haroratda 200 g atsetonda 5 g kamfora bo'lgan eritma bug'ining bosimi

23710 Pa ga teng. Atsetonda erigan kamforaning molekular massasini aniqlang.

Javobi: 151,0.

2. $6,4 \cdot 10^{-3}$ kg naftalin ($C_{10}H_8$) 0,09 kg benzol (C_6H_6) da eritilgan. Eritmaning 393 K dagi bug' bosimi qanday? Shu haroratda toza benzolning bug' bosimi 9953,82 Pa ga teng.

Javobi: 4177,37 Pa.

3. 0,15 kg eritmada $34,2 \cdot 10^{-3}$ kg shakar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) eritilgan. 303 K da toza suvning bug' bosimi 4242,3 Pa. Shu haroratda eritmaning bug' bosimi qanday bo'ladi?

Javobi: 19142,913 Pa.

4. 293 K da toza efir [$(C_2H_5)_2O$]ning bug' bosimi 58920 Pa, shu haroratda 0,1 kg efirda $12,2 \cdot 10^{-2}$ kg benzoy kislota (C_6H_5COOH) eritilgan eritmaning bug' bosimi esa 54790 Pa ga teng. Eritmadagi kislolaning molekular massasi topilsin.

Javobi: $0,11 \cdot 10^{-3}$ kg.

5. $25^\circ C$ haroratda massa ulushi 0,2 (20%) bo'lgan glyukoza $C_6H_{12}O_6$ eritmasi bug'ining bosimini hisoblang. Shu haroratda suvning bug' bosimi 167,73 Pa ga teng.

Javobi: 3091 Pa.

6. $20^\circ C$ haroratda 6,4 g naftalin $C_{10}H_8$ 90 g benzol C_6H_6 da eritilgan. Eritma bug'ining bosimini hisoblang. Shu haroratda benzolning bug' bosimi 9953,82 Pa ga teng.

Javobi: 9541 Pa.

7. Eritmaning bug' bosimini 399, 7 Pa ga kamaytirish uchun 300 K da $4,5 \cdot 10^{-3}$ kg glitserin ($C_3H_8O_3$) qancha suvda eritiladi? Shu haroratda toza suvning bug' bosimi 3565 Pa ga teng deb qabul qilinsin.

Javobi: 7155 Pa.

8. 150 g suvli eritmada 34,2 g shakar $C_{12}H_{22}O_{11}$ mavjud. $30^\circ C$ haroratda bu eritmaning bug' bosimini hisoblang. Shu haroratda suvning bug' bosimi 4242,30 Pa ga teng.

Javobi: 4178 Pa.

9. 200 g naftalin $C_{10}H_8$ ning benzol C_6H_6 dagi eritmasida 60 g naftalin bor. Shu eritmaning $40^\circ C$ dagi bug' bosimini hisoblang. Shu haroratda benzolning bug' bosimi 24144,6 Pa ga teng.

Javobi: 19140 Pa.

10. 0,1 kg suvda $1,3 \cdot 10^{-3}$ kg noelektrolit eritilgan, eritmaning 301 K dagi bug' bosimi 3642 Pa ga teng. Shu haroratda toza suvning bug' bosimi 3780 Pa bo'lsa, eritmadagi noelektrolitning molekular massasi qancha?

Javobi: $4,33 \cdot 10^6$ Pa.

5.3. ERITMALARDA SUYUQLIK – QATTIQ MODDA MUVOZANATI. KRIOSKOPIYA

Suyultirilgan eritmalarda muzlash haroratning nisbiy pasayish qiymati Raul qonuniga muvofiq, eritmaning molar konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosib bo'ladi:

$$\Delta T = K \cdot m \quad (5.12)$$

bunda, K – krioskopik doimiy bo'lib, erituvchi muzlash haroratning molar pasayishi deyiladi; m_2 – eritmaning molar konsentratsiyasi.

K quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$K = \frac{R \cdot T_0^2}{1000 \cdot l_b} \quad (5.13)$$

bunda, T_0 – toza erituvchining muzlash harorati; l_b – toza erituvchining solishtirma bug'lanish issiqligi.

Eritma va toza erituvchilarning muzlash haroratini tajribada aniqlab, ularning farqi asosida, eritmadagi moddalarning molekular massasini hisoblash mumkin. Uning uchun (5.12) formuladagi m_2 ning (5.13) dagiga qo'yilsa, quyidagi formula kelib chiqadi:

$$\Delta T = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{g \cdot M} \quad (5.14)$$

Bundan molekular massasini aniqlash mumkin.

$$M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{\Delta T \cdot g} \quad (5.15)$$

1-misol. Muzlash harorati – 1°C bo'lgan glyukozaning suvli eritmasini % konsentratsiyasi qanday bo'ladi?

Berilgan: $t = -1^\circ\text{C}$; $t_0 = 0^\circ\text{C}$; $\Delta t = 0 - (-1) = 1^\circ\text{C}$

$K = 1,86$; $M_{\text{glyuk}} = 0,18 \text{ kg}$.

NO'malum: $m_1 = ?$ $m_2 = ?$

Yechimi: 1) (5.14) dan m_2 hisoblanadi:

$$m_1 = \frac{T}{K} \cdot \frac{1}{1,86} = 0,54 \text{ mol}$$

2) Glyukozaning massasi aniqlanadi:

$$m_2 = 0,54 \cdot 0,18 = 0,0972 \text{ kg}$$

3) Eritmaning massasi: $m = 1 + 0,0972 \text{ kg} = 1,0972$

4) Eritmaning % konsentratsiyasi:

$$1,0972 : 0,0972 = 100 : m \quad m = 8,86\%$$

2-misol. Eritma - 5°C da muzlamasligi uchun $1 \cdot 10^{-3}$ kg suvda qancha glitserin eritilishi kerak?

Berilgan: $t = -5^{\circ}\text{C}$; $t_0 = 0^{\circ}\text{C}$; $\Delta t = 0 - (-5) = 1^{\circ}\text{C}$

$M = 0,092$ kg; $g = 1 \cdot 10^{-3}$ kg; $K = 1,80$ grad/mol.

Noma'lum $m = ?$

Yechimi: 1) (5.15) dan hisoblanadi:

$$M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{\Delta t \cdot g} \text{ dan } m = \frac{M \cdot \Delta t \cdot g}{K \cdot 1000} = \frac{0,092 \cdot 5 \cdot 1}{1,86 \cdot 1} = 0,247 \text{ kg.}$$

3-misol. Temir va ko'mir qotishmasida 6% S bor. Sof holdagi temirning suyuqlanish harorati molar pasayishi $13,18^{\circ}\text{C}$, suyuqlanish harorati esa 1803 K ga teng bo'lsa, qotishma necha gradusda suyuqlanadi?

Berilgan: $m = 6\%$; $T_{\text{OFe}} = 1803$ K; $E_0 = 13,18^{\circ}\text{C}$.

Noma'lum: $T = ?$

Yechimi: 1) 1 kg qotishmadagi ko'mirning massasi aniqlanadi:

$$0,1 : 6 \cdot 10^{-3} = 1 : m$$

$$m = 0,06 \text{ kg}$$

$$2) \text{ Ko'mirning mol miqdori hisoblanadi: } n = \frac{m}{M} = \frac{0,06}{0,012} = 5M$$

3) $T_{\text{qay}} = E \cdot n$ yoki $T_0 = T = E \cdot n$, bundan $1803 - T = 13,18 \cdot 5$ yoki $T = 1727,1 \text{ K}$.

4-misol. Zichligi 879 kg/m^3 bo'lgan, $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ benzolda $0,554 \cdot 10^{-3}$ kg naftalin eritilgan; eritma $2,981^{\circ}\text{C}$ da qotadi. Benzolning muzlash harorati esa $5,5^{\circ}\text{C}$ ga, suyuqlanish issiqligi $127,4 \text{ J/g}$ ga teng bo'lsa, eritmadagi naftalinning molekular massasi qancha bo'lishi mumkin?

Berilgan:

$\rho = 879 \text{ kg/m}^3$; $V = 1 \cdot 10^{-5}$; $m = Vg = 8790 \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 0,0879 \text{ kg}$;

$m_0 = 9,669 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$; $t_2 = 5,5^{\circ}\text{C}$; $t_1 = 2,981^{\circ}\text{C}$; $T_0 = 5,5 + 273 = 278,5 \text{ K}$;

$\Delta t = t_2 - t_1 = 5,5 - 2,981 = 2,519^{\circ}\text{C}$; $m = 0,554 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$;

$IC = 127,4 \text{ J/g}$; $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$.

Noma'lum: $K = ?$ $M = ?$

Yechimi:

$$1) K = \frac{RT^2}{1000 \cdot I} = \frac{8,314 \cdot (278,5)^2}{1000 \cdot 127,4} = 5,06 \text{ grad/mol}$$

$$2) M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{\Delta t \cdot g} = \frac{5,07 \cdot 0,554 \cdot 1000}{2,519 \cdot 8,79} = 126,85.$$

5-misol. Noelektrolit eritma $-2,2^{\circ}\text{C}$ da muzlaydi. Eritmaning qaynash harorati va 273 K dagi bosimi qanday bo'ladi? Shu haroratda Toza suvning buh bosimi 2337,8 Pa ga teng.

Berilgan: $T_0 = 273\text{K}$; $t_1 = -2,2^{\circ}\text{C}$; $\Delta t = t_2 - t_1 = 0 - (-2,2)^{\circ}\text{C}$;
 $K = 1,86 \text{ grad/mol}$; $T_1 = 273\text{K}$; $E = 0,52 \text{ K/mol}$, $P^0 = 2337,8 \text{ Pa}$.

Noma'lum: $t_2 = ?$ $R = ?$

Yechimi: 1) $\Delta T_m = K \cdot s$ dan s topiladi.

$$s = \frac{\Delta T_m}{K} = \frac{2,2}{1,86} = 1,183 \text{ mol.}$$

2) $T_{\text{qay}} = E \cdot c$ dan eritma qaynash haroratining ko'tarilish qiymati aniqlanadi: $\Delta T_{\text{qay}} = 0,52 \cdot 1,183 = 0,6152^{\circ}\text{C}$. $T_2 - T_1 = 0,6152$; $t_2 - 373 = 0,6152$; $t_2 = 373,6152^{\circ}\text{C}$.

3) Sharl va Gey-Lyussak qonunlari asosida eritmaning bug' bosimi hisoblanadi:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ dan } P_2 = \frac{P_1 \cdot T_2}{T_1} \text{ bo'ladi.}$$

$$P_2 = \frac{2337,8 \cdot 373}{373,6152} = 2333,95 \text{ Pa.}$$

6-misol. Timolning suyuqlanish issiqligini aniqlash uchun 0,02 kg timol — $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$ ga $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ kg}$ qahrabo angidrid $[(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}]$ qo'shilsa, timolning suyuqlanish harorati 321,2 K dan 319,2 K ga qadar pasayadi. Timolning suyuqlanish issiqligi nechaga teng?

Berilgan: $m = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$; $g = 2 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$; $M = 0,15 \text{ kg}$;

$T_0 = 321,2 \text{ K}$; $T_1 = 319,2 \text{ K}$; $T = 321,2 - 319,2 = 2 \text{ K}$;

$R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.

Noma'lum: $K = ?$ $l_c = ?$ $Z_{\text{mol}} = ?$

Yechimi:

$$1) \Delta T = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{g \cdot M} \text{ dan } K = \frac{\Delta T \cdot g \cdot M}{m \cdot 1000} \text{ bo'ladi,}$$

$$K = \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,15}{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1} = 12.$$

$$2) K = \frac{RT_c^2}{1000 \cdot l_c} \text{ dan } l_c = \frac{RT_c^2}{1000 \cdot K} \text{ bo'ladi, } l_c = \frac{8,314 \cdot (321,2)^2}{12 \cdot 1000} = 71,48 \text{ J/g.}$$

$$3) Z_{\text{mol}} = l_c \cdot M = 71,48 \cdot 0,15 = 10,722 \text{ kJ/kmol.}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL
VA MASALALAR

1. 45% li metil spirtining suvdagi eritmasi necha gradusda muzlaydi?

Javob. 1172,3 K.

2. Tarkibida 14,6% kremniy bo'lgan temir-kremniy qotishmasi necha gradusda qotadi? Temirning suyuqlanish haroratining molekular pasayishi 13,18°C va sof temirning suyuqlanish harorati 1803 Kga teng.

Javob. 1216 K.

3. Sof temirning suyuqlanish harorati 1803 K, qotish temperaturasining molekular pasayishi 13,18°C bo'lsa, tarkibida 3,6% S bo'lgan temir-uglerod qotishmasi necha gradusda qotadi?

Javob. 62,18.

4. Suyuqlanish harorati 504,61 K, qotish haroratining molar pasayishi 34,61°C bo'lgan 0,44 kg qalayda $1,5163 \cdot 10^{-3}$ kg Su metali eritilgan qotishmaning harorati 502,092 Kga pasaygan. Qalayda erigan misning molekular massasi topilsin.

Javob. 152,2.

5. Toza benzolning muzlash harorati 278,5 K bo'lib, $30,55 \cdot 10^{-2}$ kg benzolda $0,2242 \cdot 10^{-3}$ kg kamfora eritilgan eritma 278,254 K da qotadi. Benzolda erigan kamforaning molekular massasi topilsin.

Javob. 271,3 K.

6. Eritmaning 291 K dagi osmotik bosimi $2,1077 \cdot 10^6$ Pa bo'lishi uchun 0,25 kg suvda $7,31 \cdot 10^{-3}$ kg osh tuzi eritilgan. Shu eritma necha gradusda muzlaydi?

Javob. 373,97 K.

7. Noelektrolit eritma 269,5 K da muzlaydi. 298 K da toza suvning bug' bosimi 3167,2 Pa ga teng, shu haroratda eritmaning bug' bosimi qancha bo'ladi va eritma necha gradusda muzlaydi?

Javob. 1,86; 5,07; 781; 40,2 kg/mol K.

8. Suv va benzolning suyuqlanish haroratlari 0 va 5,5°C, solishtirma suyuqlanish issiqliklari esa 332 va 125 kJ/kg ga teng, suv hamda benzolning krioskopik doimiysi topilsin.

Javob. 274,06 K.

9. Suvning normal suyuqlanish harorati (0°C), solishtirma suyuqlanish issiqligi 332 kJ/kg ga teng, 8% li glyukozaning suvdagi eritmasi necha gradusda kristallanadi?

Javob. Og'zaki.

10. Mochevina va sirka kislotalarning suyuqlanish haroratlari 405,1 va 289,65 K hamda krioskopik konstantlari 21,5 va 3,9 ga tengligini

hisobga olib, mochevina va sirka kislotalarning suyqlanish issiqligi topilsin.

Javob. 7,39 va 111,3 J/K

11. Fenolning suyqlanish harorati 314 K ga teng, unda $0,172 \cdot 10^{-3}$ kg atsetanilid (C_6H_5CN) eritilgan. Fenolning miqdori esa $12,54 \cdot 10^{-2}$ kg. Shu eritma 313,25 Kda qotadi. Fenolning krioskopik doimiysi va solishtirma suyqlanish issiqligi J/g topilsin.

Javob. $1,079 \cdot 10^6$ Pa.

5.4. KUCHSIZ ELEKTROLITLAR. DISSOTSIATSIYA DOIMIYI VA DARAJASI

Qutbli molekulalarga ega bo'lgan suvda yoki boshqa erituvchilarda elektrolitlar eriganda, ular elektrolitik dissotsiatsiyaga uchraydi, ya'ni kam yoki ko'p darajada musbat va manfiy zaryadlangan ionlarga - kationlar va anionlarga parchalanadi. Elektrolit eritmalarida dissotsialangan molekulalar bilan dissotsialanmagan molekulalar orasida muvozanat vujudga keladi. Masalan, sirka kislotaning suvli eritmasida quyidagicha muvozanat qaror topadi:



dissotsialanish doimiysi (K) quyidagicha yoziladi:

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}}$$

Dissotsialangan molekulalar sonining eritmadagi umumiy molekullar soni (N) ga nisbati dissotsialanish darajasi deb ataladi.

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

bu yerda, α - dissotsialanish darajasi;

n - dissotsialangan molekulalar soni;

N - eritilgan umumiy molekullar soni.

AX elektrolit misolida, u A^+ va X^- ionlarga dissotsilanadi. Unda dissotsiatsiya konstantasi va darajasi bir-biri bilan quyidagicha nisbatlar bo'yicha bog'langan bo'ladi (Ostvaldning uyultirish qonuni).

$$K = \alpha^2 S_m / (1 - \alpha)$$

bu yerda, S_m - elektrolitning molar konsentratsiyasi, mol/l da.

Agar dissotsilanish darajasi birdan ancha kichik bo'lsa, unda $1 - \alpha \approx 1$ deb qabul qilish mumkin, unda suyultirish qonuni ifodasi quyidagicha qisqa ko'rinishga ega bo'ladi:

$$K = \alpha^2 S_m, \text{ undan } \alpha = \sqrt{K/S_m} \text{ kelib chiqadi.}$$

Oxirgi nisbat shuni ko'rsatadiki, eritma suyultirilsa (ya'ni S_m elektrolit konsentratsiyasi kamaytirilsa), elektrolitning dissotsialanish darajasi ortadi.

Kislotalarning dissotsiatsiyasiga bog'liq hisoblashlarda, doimiy K o'niga dissotsialanish doimiysi ko'rsatgichi pK ni ishlatish qulayroq bo'ladi, u quyidagicha nisbat bilan aniqlanadi.

$$pK = -\lg K$$

K qiymati ortishi bilan, ya'ni kislota kuchi oshganda, pK qiymati kamayadi; demak, pK qancha katta bo'lsa, kislota shuncha kuchsiz hisoblanadi.

1-misol. 0,1 M li sirka kislota ning dissotsialanish darajasi $1,32 \cdot 10^{-2}$ ga teng. Kislota ning dissotsialanish doimiysi ko'rsatgichi pK qiymatini toping.

Yechish. Suyultirish qonuni tenglamasiga masala shartida keltirilgan sonlarni qo'yib quyidagicha hisoblanadi:

$$K = \alpha^2 S_m / (1 - \alpha) = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 / (1 - 0,0132) = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{unda } pK = -\lg (1,77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,77 = 5 - 0,25 = 4,75$$

$K = \alpha^2 S_m$ bo'yicha hisoblansa, K qiymatiga yaqin son kelib chiqadi.

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}, \text{ bundan } pK = 4,76 \text{ kelib chiqadi.}$$

Kuchsiz elektrolit eritmasiga o'xshash ionli boshqa elektrolit qo'shilsa, dissotsialanish muvozanati buziladi va u dissotsialanmagan molekularlar hosil bo'lish tomoniga siljiydi. Masalan, sirka kislota eritmasiga uning biror tuzi (natriy atsetat) qo'shilsa, CH_3COO^- ionlarining konsentratsiyasi ortib, Le-Shatele prinsipiga muvofiq, $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ muvozanat chap tomonga siljiydi.

2-misol. 1 l 0,2 M li chumoli kislota ($K = 1,8 \cdot 10^{-4}$) $HCOOH$ eritmasiga 0,1 mol $HCOONa$ tuzi qo'shilsa, vodorod ionlari konsentratsiyasi necha marta kamayadi? Tuz to'liq dissotsialangan bo'ladi.

Yechish. Tuz qo'shilguncha bo'lgan vodorod ion (H^+) larning dastlabki konsentratsiyasi quyidagi tenglama bo'yicha topiladi:

$$C_{H^+} = \sqrt{KC_0} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Tuz qo'shilgandan keyingi vodorod ionlarining konsentratsiyasini x bilan belgilansa, kislota ning dissotsialanmagan molekularlari konsentrat-

siyasi $0,2-x$ bo'ladi. HCOO^- ionlarining umumiy konsentratsiyasi $0,1+x$ bilan belgilanadi. Chumoli kislotaning dissotsialanish konstanta ifodasiga tegishli belgilarni qo'yib, uning dissotsialanish doimiysi topiladi.

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCOO}^-}}{C_{\text{HCOOH}}} = \frac{x(0,1+x)}{0,2-x} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Chumoli kislota eritmasiga o'xshash ion (HCOO^-) lar qo'shilganda uning dissotsilanishi kamayadi, uning dissotsilanish darajasi ham kam bo'ladi. Unda oxirgi ifoda quyidagicha bo'ladi.

$$K = 0,1 x / 0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

undan $x=3,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l kelib chiqadi. Vodorodning dastlabki konsentratsiyasi solishtirilsa, tuz qo'shilganda vodorod ionlarining konsentratsiyasini kamayishi kuzatiladi. $6 \cdot 10^{-3} / 3,6 \cdot 10^{-4}$, ya'ni 16,6 marta vodorod ionlari konsentratsiyasi kamayadi.

Muayyan konsentratsiyadagi noelektrolit eritmasidagi zarrachalar soniga nisbatan elektrolit eritmasida dissotsilanish tufayli unda zarrachalar soni (molekula va ionlar birgalikda) shunday konsentratsiyada yuqori bo'ladi. Agar elektrolit eritmasiga dissotsilanish tufayli umumiy zarrachalar soni erigan modda molekulariga nisbatan i marta ortgan bo'lsa, eritmaning osmotik bosimi va boshqa hossalarni aniqlashdagi hisoblashlarda buni nazarda tutish lozim bo'ladi. Unda erituvchi bug'i bosimi (ΔR) ni pasayishini hisoblash formulasi quyidagicha ko'rinishda bo'ladi:

$$\Delta P = i P_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

bu yerda, p_0 — toza erituvchi ustidagi to'yingan bug' bosimi;

n_2 — erigan modda miqdori;

n_1 — erituvchi miqdori;

i — izotonik koeffitsiyent yoki Vant-Goff koeffitsiyenti.

Shunga o'xshash elektrolit eritmasida kristallanish haroratining pasayishi Δt_{krist} va qayinash haroratining oshishi Δt_{qayn} quyidagi formulalardan topiladi:

$$\Delta T_{\text{krist}} = i K m; \quad \Delta T_{\text{qayn}} = i E m$$

bu yerda, m — elektrolitning molar konsentratsiyasi;

K va E — erituvchining krioskopik va ebulioskopik doimiyligi.

Elektrolit eritmasining osmotik bosimini hisoblash uchun quyidagi formula ishlatiladi:

$$P = iC_m \cdot R \cdot T$$

bu yerda, C_m – elektrolitning molar konsentratsiyasi, mol/l;

R – gaz doimiyligi ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T – mutlaq harorat, K.

Izotonik koeffitsiyent i elektrolitning dissotsialanish darajasi (α) ga bog'liq:

$$i = 1 + \alpha (K - 1) \text{ yoki } \alpha = (i - 1) / (K - 1)$$

bu yerda, K – elektrolit molekulasida to'liq dissotsialangandagi ionlar soni.

(KCl uchun $K = 2$, BaCl_2 uchun $K = 3$ va hokazo).

3-misol. 125 g suv va 0,85 g rux xloriddan tarkib topgan eritma – $0,23^\circ\text{C}$ da kristallanadi. Rux xloridning dissotsialanish darajasini aniqlang.

Yechish. Avval eritmadagi tuzning molar konsentratsiyasi (m) topiladi. ZnCl_2 ning mol massasi 136, 3 g/molga teng.

Unda, $m = 0,85 \cdot 1000 / (136,3 \cdot 125) = 0,050 \text{ mol/kg}$ bo'ladi.

Endi elektrolitning dissotsialanishini hisobga olmagan holda kristallanish haroratining pasayishini (suvning krioskopik doimiyligi $1,86$ ga teng) topish zarur:

$$\Delta t_{\text{crist ayir.}} = 1,86 \cdot 0,050 = 0,093 = 2,47.$$

Endi tuzning dissotsialanish darajasi topiladi:

$$\alpha = (i - 1) / (K - 1) = (2,47 - 1) / (3 - 1) = 0,735.$$

4-misol. 1 l eritmada $2,18 \cdot 10^{23}$ ta erigan modda zarrachalari bo'lsa (molekula va ionlar), $0,2 \text{ M}$ li bunday elektrolit eritmasining izotonik koeffitsiyenti topilsin.

Yechish. 1 l eritma tayorlash uchun elektrolit molekulari soni $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,2 = 1,2 \cdot 10^{23}$ ga teng. Bunda, eritmada erigan moddaning $2,18 \cdot 10^{23}$ ta zarrachasi hosil bo'ladi. Oxirgi son, olingan elektrolit molekularidan necha marta ko'pligini izotonik koeffitsiyent ko'rsatadi, ya'ni:

$$i = 2,18 \cdot 10^{23} / (1,20 \cdot 10^{23}) = 1,82.$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Moy kislota C_3H_7COOH ning dissotsialanish konstantasi $1,5 \cdot 10^{-5}$ ga teng. $0,005 \text{ M}$ li bu kislota eritmasining dissotsialanish darajasini hisoblang.

Javobi: $0,055$.

2. $0,2 \text{ H}$ li gipoxlorid kislota $HClO$ ning dissotsialanish darajasini toping.

Javobi: $5 \cdot 10^{-4}$.

3. $0,2 \text{ H}$ li chumoli kislota $HCOOH$ ning dissotsialanish darajasi $0,03$ ga teng. Kislota ning dissotsialanish doimiysi ko'rsatgichi pK ni aniqlang.

Javobi: $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$; $pK = 3,75$.

3. Nitrit kislota HNO_2 ning qanday konsentratsiyasida dissotsialanish darajasi $0,2$ ga teng bo'ladi?

Javobi: $0,01 \text{ mol/l}$.

4. Dissotsialanish darajasining ikki marta oshishi uchun $0,2 \text{ M}$ li 300 ml sirka kislota eritmasiga qancha suv qo'shish kerak?

Javobi: 900 ml .

5. Karbonat kislota H_2CO_3 ning birinchi boshchidagi dissotsialanish darajasi $0,1 \text{ H}$ li eritmada $2,11 \cdot 10^{-3}$ ga teng. K_1 ni hisoblang.

Javobi: $4,5 \cdot 10^{-7}$.

6. $0,1 \text{ H}$ li eritmada sirka kislota ning dissotsialanish darajasi $1,32 \cdot 10^{-2}$ ga teng. Nitrit kislota ning qanday konsentratsiyasida uning dissotsialanish darajasi shunday bo'ladi?

Javobi: $2,3 \text{ mol/l}$.

7. $0,5 \text{ l}$ $0,1 \text{ H}$ li sirka kislota eritmasiga qancha suv qo'shilsa, uning dissotsialanish darajasi 4 marta ortadi?

Javobi: $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

5.5. SUVNING IONLI KO'PAYTMASI

Toza suv elektr oqimini juda yomon o'tkazadi. Bunga sabab, uning qisman dissotsilanishidir:



Suvni juda kuchsiz elektrolit deb qarab, uning dissotsilanish doimiysini tubandagicha yozish mumkin:

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}}$$

Suvning 22°C da topilgan dissotsilanish doimiysi $K=1,8 \cdot 10^{-16}$ ni tashkil etadi.

$C_{H_2O} = 1000 \text{ g/l}$ yoki $1000 : 18 = 55,56 \text{ mol/l}$ bo'ladi.

$K \cdot C_{H_2O}$ ko'paytmasini $K \omega$ bilan belgilansa, u holda:

$$K \cdot C_{H_2O} = K \omega = CH^+ + COH^- \text{ yoki } K \omega = \\ = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} = CH^+ + COH^-$$

bo'ladi. $K \omega$ suvning ion ko'paytmasi deb ataladi. $K \omega$ ayni haroratda suvdagi H^+ va OH^- ionlarining konsentratsiyalari ko'paytmasi o'zgar-mas qiymat ekanligini ko'rsatadi. $K \omega$ ning qiymati harorat o'zgarishi bilan o'zgaradi.

$K \omega$ qiymatidan, 22°C da H^+ va OH^- ionlar konsentratsiya-larining ko'paytmasi 10^{-14} ga tengligini ko'rish mumkin.

Bundan $CH^+ = COH^- = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$ dir. Demak, suvda H^+ ionlari konsentratsiyasi 10^{-7} mol/l ga, OH^- ionlari konsentratsiyasi ham 10^{-7} mol/l ga tengdir. Kislotali muhitda H^+ ionlarining konsentratsiyasi 10^{-7} mol/l dan ortiq. OH^- ionlariniki esa 10^{-7} mol/l dan kam bo'ladi. Ishqoriy muhitda, aksincha, OH^- ionlarining konsentratsiyasi esa 10^{-7} mol/l dan ortiq, H^+ ionlari konsentratsiyasi esa 10^{-7} mol/l dan kam bo'ladi.

Eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasining manfiy o'nlik loga-rifmi vodorod ko'rsatkich yoki pH deb ataladi.

$$pH = - \lg C H^+$$

Demak: $C_{H^+} = 10^{-7}$ - neytral muhit uchun $pH = 7$

$C_{H^+} > 10^{-7}$ kislotali muhit uchun $pH < 7$

$C_{H^+} < 10^{-7}$ ishqoriy muhit uchun $pH > 7$

1-misol. Eritmada vodorod ionlarining konsentratsiyasi $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ga teng, eritmaning pH ni aniqlang.

Yechish. Logarifm qiymatini 0,01 gacha jamlab, quyidagilar hosil qilinadi:

$$pH = - \lg (4 \cdot 10^{-3}) = - 3,60 = - (-3 + 0,60) = 2,40$$

2-misol. pH qiymati 4,60 ga teng bo'lgan eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasini aniqlang.

Yechish. Masala shartiga ko'ra, $- \lg C H^+ = 4,60$.

Demak $- \lg C H^+ = - 4,60 = 5,40$

bundan, logarifm jadvali bo'yicha quyidagini topamiz:

$$C H^+ = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

3-misol. 0,033 molarli H_3PO_4 eritmasida $\alpha = 0,27$ bo'lsa, kislota eritmasining pH qiymati topilsin.

Yechish. Vodorod ionlarining konsentratsiyasi quyidagicha topiladi:

$$C_{H^+} = C_m \alpha n$$

$\alpha = 0,27$; $C_m = 0,033$; $n = 3$, chunki H_3PO_4 molekulasida uchta H^+ ionini beradi,

$C_{H^+} = 0,033 : 3 \cdot 0,27 = 0,02673 = 2,7 \cdot 10^{-2}$ mol/l so'ngra pH ni hisoblab chiqiladi:

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg (2,70 \cdot 10^{-2}) = 2 - 0,43 = 1,57.$$

4-misol. Eritma uchun $pH = 5,6$ bo'lsa, C_{H^+} topilsin.

Yechish. $pH = -\lg C_{H^+}$ yoki $[\lg C_{H^+}] = PH = -5,6$.

Bu sonning butun qismini manfiylikiga qoldirib, kasr qismi musbatga aylantiriladi, buning uchun butun songa -1 va kasr songa $+1$ qo'shiladi:

$$-5,6 = -5 + (-1) + (-0,6) + 1 = -6 + 0,4.$$

Demak, $-5,6$ o'rniga $-6 + 0,4$ olinadi, unda -6 ga 10^{-6} va $0,4$ ga $2,5$ to'g'ri keladi. Demak, $C_{H^+} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l ga teng bo'ladi.

$$C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-6}} = 0,4 \cdot 10^{-8} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}.$$

5-misol. pH qiymati 4,18 bo'lgan karbonat kislotaning 0,01 M eritmasidagi HCO_3^- va CO_3^{2-} ionlarining konsentratsiyasini aniqlang.

Yechish. Eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasi topiladi.

$$-\lg C_{H^+} = 4,18; \lg C_{H^+} = -4,18 = -5,82;$$

$$C_{H^+} = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Endi ilovada keltirilgan 4-jadvaldan foydalanib, karbonat kislotaning birinchi bosqichidagi dissotsialanish doimiyisi uchun ifoda yoziladi:

$$K_1 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

C_{H^+} va $C_{HCO_3^-}$ — qiymatlarini qo'yib quyidagicha topiladi:

$$C_{HCO_3^-} = 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Shunga o'xshash, ikkinchi bosqich bo'yicha H_2CO_3 dissotsialanish konstantasi uchun ifoda yoziladi va $C_{HCO_3^{2-}}$ ning qiymati topiladi.

$$K_2 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$C_{CO_3^{2-}} = 4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 6,73 \cdot 10^{-5} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$
bo'ladi.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Gidroksid ionlar konsentratsiyasi (mol/l da): a) 10^{-4} ; b) $3,2 \cdot 10^{-6}$ va d) $7,4 \cdot 10^{-11}$ bo'lgan suvli eritmalaridagi H^+ ionlarining molar konsentratsiyasi topilsin.

Javobi: a) 10^{-10} mol/l; b) $3,12 \cdot 10^{-9}$ mol/l; d) $1,35 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

2. Vodorod ionlari konsentratsiyasi (mol/l da): a) 10^{-3} ; b) $6,5 \cdot 10^{-8}$ va d) $1,4 \cdot 10^{-2}$ bo'lgan suvli eritmalaridagi OH^- ionlarining molar konsentratsiyasi topilsin.

Javobi: a) 10^{-11} mol/l; b) $1,54 \cdot 10^{-7}$ mol/l; d) $7,14 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

3. Vodorod ionlari H^+ konsentratsiyasi (mol/l da): a) $2 \cdot 10^{-7}$; b) $8,1 \cdot 10^{-3}$; d) $2,7 \cdot 10^{-10}$ larga teng bo'lgan eritmalarining pH qiymati hisoblansin.

Javobi: a) 6,70; b) 2,09; d) 9,57.

4. Gidroksid ion OH^- lar konsentratsiyasi (mol/l da): a) $4,6 \cdot 10^{-4}$; b) $5 \cdot 10^{-6}$; d) $9,3 \cdot 10^{-9}$ larga teng bo'lgan eritmalarining pH qiymati hisoblansin.

Javobi: a) 10,66; b) 8,70; d) 5,97.

5. Dissotsialanish darajasi 0,042 ga teng bo'lgan 0,01 N.li sirka kislotasi eritmasining pH i hisoblansin.

Javobi: 3,38.

6. 1 litrida 0,1 g NaOH bo'lgan eritmaning $pH=i$ aniqlansin. Ishqor dissotsiatsiyasi to'liq deb hisoblansin.

Javobi: 11,40.

7. pH qiymati 6,2 bo'lgan eritmadagi $[H^+]$ va $[OH^-]$ lar aniqlansin.

Javobi: $[H^+] = 6,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l; $[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

8. Quyidagi kuchsiz elektrolitlar: a) 0,02 M NH_4OH ; b) 0,1 M HCH ; d) 0,05 N $HCOOH$; e) 0,01 M CH_3COON eritmalarining pH lari hisoblansin.

Javoblari: a) 10,78; b) 5,05; d) 2,52; e) 3,38.

9. Dissotsialanish darajasi 1,3% bo'lgan 0,1N li NH_4OH ning pH-i ni aniqlang.

Javobi: 11,4.

10. pH-i 2,54 va 11,62 bo'lgan eritmalaridagi H^+ va OH^- ionlarining konsentratsiyasi qanday?

Javobi: $2,88 \cdot 10^{-3}$ va $2,4 \cdot 10^{-12}$ mol H^+ ;
 $3,47 \cdot 10^{-12}$ va $4,17 \cdot 10^{-3}$ mol OH^- .

VI bob. KIMYOVIY REAKSIYALAR KINETIKASI

Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi — kimyoviy reaksiyalarning tezligiga turli omillarning, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatini, ularning konsentratsiyasini, reaksiya borayotgan haroratni, katalizatorning ishtirok etish-etmasligini va boshqa bir qancha omillarning ta'sirini o'rganadi.

Reaksiya tezligini oshirish va reaksiyaga xalal beradigan qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish sanoatning ishlab chiqarish unumi-ni oshirishga, xom ashyodan to'laroq foydalanishga, kam vaqt ichida ko'p mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi.

Ilmiy jihatdan olganda, 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 beradi.

Kimyoviy reaksiyalarning o'zgarmas haroratda reaksiya tezligi bilan reagentlarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan sohasi rasmiy kinetika deyiladi.

Reaksiyalar, odatda, statikaviy va dinamikaviy sharoitlarda olib boriladi. Statik sharoitda reaksiya berk idishda, demak, o'zgarmas hajmda olib boriladi. Dinamik usulda esa reagentlar reaksiya borayotgan hajmdan (masalan, maxsus naydan) uzluksiz yuboriladi.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi reaksiya tezligi deb ataladi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi bilan reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari orasidagi bog'lanish massalar ta'siri qonuni bilan ifodalanadi.

1865-yilda N.N. Beketov o'zining asarlarida, shuningdek, 1867-yilda Guldberg hamda Vaage efilarning gidrolizi haqida Bertlo tomonidan olingan natijalardan foydalanib, massalar ta'siri qonunini ta'rifladilar. Bu qonunga muvofiq, kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga mutanosibdir. $aA + bB \rightleftharpoons nC + gD$ reaksiyaning tezligi quyidagicha kinetik tenglama bilan ifodalanadi:

$$V = K C_A^a \cdot C_B^b$$

bunda, C_a va C_b — A va B moddalarning konsentratsiyalari, mol/l da;

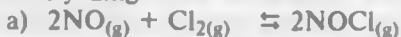
K — mutanosiblik koeffitsiyenti, u reaksiyaning tezlik doimiysi deyiladi. $C_a = C_b = 1$ mol/l bo'lganda yuqoridagi tenglama quyidagi kurashda yoziladi.

$$V = K$$

Demak, kimyoviy tezlik konstantasining ma'nosi, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari 1 mol/l bo'lgandagi reaksiyaning tezligini bildiradi. Kimyoviy kinetikaning asosiy qonuni ko'pincha masalalar ta'sir qonuni ham deyiladi.

MISOL VA MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Quyidagi reaksiyalar uchun masalalar ta'siri qonunining ifodasini yozing.



Yechish a) $V = K \cdot C^2_{(\text{NO})} \cdot C_{(\text{Cl}_2)}$

b) kalsiy karbonat qattiq modda bo'lgani uchun reaksiya tezligi uning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi. Shuning uchun uning ifodasi: $V = K$ ko'rinishda bo'ladi, ya'ni bu reaksiyaning tezligi muayyan haroratda doimiy bo'ladi.

2-misol. Reaksiya idishining hajmi 3 marta kamaytirilsa, quyidagi reaksiyaning tezligi qanday o'zgaradi?



Yechish. Hajm o'zgarguncha reaksiya tezligi quyidagicha o'zgarishga uchragan edi:

$$V = K \cdot C^2_{(\text{NO})} \cdot C_{(\text{O}_2)}$$

Hajm o'zgargandan so'ng reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari 3 martadan ortadi. Unda:

$$V_1 = K (3C_{\text{NO}})^2 \cdot (3C_{\text{O}_2}) = 3^2 \cdot 3 = 27 K \cdot C_{(\text{NO})}^2 C_{\text{O}_2}$$

V va V_1 uchun ifodalarni solishtirib, reaksiya tezligi 27 marta ortishi topiladi.

3-misol. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ rayeksiyada azot va vodorodning konsentratsiyalari 2 marta oshirilsa, reaksiya tezligi necha marta ortadi?

Yechish. Berilgan reaksiyaning, reaksiya tezligi ifodasi quyidagicha yoziladi:

$$V = K \cdot C(N_2) \cdot C^3(H_2)$$

Dastlabki moddalarning konsentratsiyalari quyidagicha bo'lsa:

$$S(N_2) = x \text{ mol/l}; \quad S(H_2) = u \text{ mol/l, unda}$$

$$V_1 = K \cdot C(N_2) \cdot C^3(H_2) = K \cdot x \cdot u^3 \text{ bo'ladi.}$$

Endi, moddalarning konsentratsiyalari 2 marta oshirilsa:

$$S(N_2) = 2x \text{ mol/l}; \quad S(H_2) = 2u \text{ mol/l bo'ladi.}$$

Unda, $V_2 = K (2x) \cdot (2u)^3 = K \cdot 2x \cdot 8u^3 = 16 K \cdot x \cdot u^3$ bo'ladi.

Dastlabki va keyingi reaksiya tezliklarini solishtirib, uning necha marta oshganligi aniqlanadi:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{16 \cdot K \cdot x \cdot u^3}{K \cdot x \cdot u^3} = \frac{16}{1} = 16.$$

Demak, reaksiya tezligi 16 marta oshar ekan.

4-misol. $2A + 3B = A_2B_3$ tenglamasi bo'yicha amalga oshadigan reaksiyaning tezligini aniqlang. A moddaning dastlabki konsentratsiyasi 4 mol/l va B moddaning konsentratsiyasi 5 mol/l bo'lgan. Reaksiyaning tezlik doimiysi 2 mol/l · sek. ga teng.

Yechish. $V = K \cdot C^2(A) \cdot C^3(B) = 2 \cdot 4^2 \cdot 5^3 = 2 \cdot 16 \cdot 125 = 4000$ mol/l sek.

5-misol. Kimyoviy reaksiya quyidagi tenglama $N_2 + O_2 = 2NO$ bo'yicha amalga oshadi. Reaksiya aralashmasining bosimi 3 marta oshirilsa, berilgan reaksiyaning tezligi necha marta ortishini aniqlang.

Yechish. Berilgan reaksiya tezligining ifodasi quyidagicha yoziladi:

$$V = K \cdot C(N_2) \cdot C(O_2)$$

Dastlabki moddalarning konsentratsiyalari quyidagicha bo'ladi:

$$S(N_2) = x \text{ mol/l, } C(O_2) = u \text{ mol/l, unda } V_1 = K \cdot x \cdot u \text{ bo'ladi.}$$

Gazlarning bosimi ularning konsentratsiyalari bilan bog'liqlikka ega, agar gazlarning bosimi uch marta oshirilsa, ularning konsentratsiyalari ham uch marta ortadi:

$$S(N_2) = 3 \text{ x mol/l}; \quad C_{(H_2)} = 3 \text{ u mol/l bo'ladi unda,}$$

$$V_2 = K (3x) (3y) = 9 K \cdot x \cdot u$$

Dastlabki va keyingi reaksiya tezliklari solishtirilib, tezlik necha marta oshganligi aniqlanadi:

$$V_2/V_1 = 9 K \cdot x \cdot u / K \cdot x \cdot u = 9/1 = 9$$

Demak, reaksiya tezligi 9 marta ortadi.

6-misol. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ reaksiyasida gazlar aralashmasining hajmi ikki marta oshirilganda reaksiya tezligi necha marta o'zgarishga uchraydi.

Yechish. Reaksiyaning dastlabki konsentratsiyasi uchun reaksiya tezlik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$V = K \cdot C^2(H_2) \cdot C(O_2)$$

Dastlabki moddalarning konsentratsiyalari quyidagicha bo'ladi:

$$C_{(N_2)} = x \text{ mol/l}, \quad C_{(O_2)} = u \text{ mol/l, unda } V_1 = K x^2 y \text{ bo'ladi.}$$

Reaksiyaviy aralashmaning hajmi ikki marta oshirilganda gazlar konsentratsiyasi ikki marta kam bo'ladi, ya'ni

$$C_{(N_2)} = x/2 \text{ mol/l}, \quad C_{(O_2)} = u/2 \text{ mol/l,}$$

$$\text{unda } V = K \frac{x^2}{4} \cdot \frac{y}{2} \text{ bo'ladi.}$$

Dastlabki va keyingi reaksiya tezliklari solishtirilib, tezlik necha marta kamaygani aniqlanadi:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(K \cdot x^2 \cdot y)/8}{K \cdot x^2 \cdot y} = \frac{K \cdot x^2 \cdot y}{8 \cdot K \cdot x^2 \cdot y} = \frac{1}{8} \text{ bo'ladi.}$$

Shunday qilib, berilgan reaksiyaning tezligi 8 marta kam bo'ladi.

Haroratning o'zgarishi reaksiya tezligiga juda katta ta'sir etadi. Harorat o'zgarganda reaksiyaning tezlik doimiysi ortadi.

Gollandiyalik kimyogar Vant-Goff tajriba asosida tubandagi qoidani topdi: Harorat 10°C ga ko'tarilganda gomogen reaksiyaning tezligi 2-4 marta ortadi. Reaksiyaning $t+10$ dagi tezlik doimiysining t dagi doimiysiga nisbati reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti deb ataladi va γ bilan belgilanadi:

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t}$$

Tajriba, haroratlar oralig'i kichik bo'lganda γ ning qiymati haroratga qarab kam o'zgarishini ko'rsatadi, ya'ni bunda γ ning qiymatini o'zgarmas deb hisoblash mumkin.

Umumiy holda $\frac{Kt+n10}{Kt} = \gamma \cdot n$ deyish mumkin. Masalan, agar harorat ko'effitsiyenti 2 ga teng deyilsa, harorat 100°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi $\frac{K(t+100)}{Kt} = 2^{10} = 1024$ marta ortadi.

Vant-Goff qoidasi matematik usulda ushbu nisbat bilan ifodalanadi:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot j^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

bunda, V_{t_1} , V_{t_2} — tegishli boshlang'ich (t_1) va oxirgi (t_2) haroratlardagi reaksiya tezligi;

j — reaksiya tezligining harorat ko'effitsiyenti, u reaksiyaga kirishuvchi moddalarning harorati 10°C ga ko'tarilganda reaksiyaning tezligi necha marta ortishini ko'rsatadi.

7-misol. Agar tezlikning harorat ko'effitsiyenti 3 ga teng bo'lganda, harorat 0 dan 50°C gacha ko'tarilsa, kimyoviy reaksiya tezligi necha marta ortadi?

Yechish. $V_{t_1} = 0^\circ\text{C}$; $V_{t_2} = 50^\circ\text{C}$; $j = 3$ bo'lsa, bu sonlarni Vant-Goff ifodasiga qo'yib hisoblansa, tezlik qiymati kelib chiqadi:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot j^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 3^{\frac{50-0}{10}} = 3^5 = 243.$$

Demak, berilgan reaksiyaning tezligi 243 marta oshar ekan.

8-misol. Reaksiya tezligining harorat ko'effitsiyenti 2,8 ga teng. Harorat 20 dan 75°C gacha ko'tarilsa, reaksiya tezligi necha marta oshadi?

Yechish. Harorat farqi $\Delta t = 55^\circ\text{C}$ bo'lgani uchun 20 va 75°C lardagi reaksiya tezligini V va V_1 bilan belgilab quyidagicha yoziladi:

$$\frac{V_1}{V} = 2,8^{55/10} = 2,8^{5,5};$$

$$\lg \frac{V^1}{V} = 5,5 \lg 2,8 = 5,5 \cdot 0,447 = 2,458$$

bundan, $V_1/V = 287$ kelib chiqadi. Demak, reaksiya tezligi 287 marta oshadi.

9-misol. Reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti 2 ga teng bo'lsa, reaksiya vaqtida harorat 60°C ga ko'tarilsa, reaksiya tezligi necha marta oshadi?

Yechish. $\Delta t = 60^\circ\text{C}$, $\gamma = 2$, $V_2/V_1 = ?$

$$V_2/V_1 = 2^{60/10} = 2^6 = 64.$$

Demak, reaksiya tezligi 64 marta oshar ekan.

10 misol. $j = 3$ bo'lsa, harorat 115° dan 145°C pasaytirilsa, reaksiya tezligi necha marta kamayadi?

Yechish. $t_1 = 145^\circ\text{C}$, $t_2 = 115^\circ\text{C}$, $j = 3$, $V_2/V_1 = ?$

$$V_2/V_1 = 3^{\frac{115-145}{10}} = 3^{-3} = 1/27$$

Demak, 27 marta kamayadi.

11-misol. Harorat 10°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 4 marta oshadi. 20°C da u $0,6 \text{ mol/l. sek.}$ ga teng. 50°C dagi reaksiya tezligini aniqlang.

Yechish. $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $t_2 = 50^\circ\text{C}$, $j = 4$, $V_1 = 0,6 \text{ mol/l sek.}$ $V_2 = ?$

$$V_2 = V_1 \cdot j^{\frac{\Delta t}{10}} = 0,6 \cdot 4^{\frac{50-20}{10}} = 0,6 \cdot 4^3 = 0,6 \cdot 64 = 38,4 \text{ mol/l sek.}$$

Demak, reaksiya tezligi 55°C da $38,4 \text{ mol/l sek.}$ bo'ladi.

12-misol. Reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti 5 ga teng bo'lsa, reaksiya tezligini 625 marta oshirish uchun haroratni necha gradusga ko'tarish kerak?

Yechish. $V_2/V_1 = 625$, $j = 5$, $\Delta t = ?$

$$625 = 5^{\Delta t/10}, 625 = 5^4 \text{ bo'ladi, unda } \Delta t/10 = 4 \text{ va } \Delta t = 4 \cdot 10 = 40.$$

Demak, reaksiya tezligini 625 marta oshirish uchun haroratni 40°C ga ko'tarish kerak.

13-misol. Harorat 30°C ga ko'tarilganda, reaksiya tezligi 8 marta oshdi. Reaksiya tezligining harorat koeffitsiyentini hisoblang.

Yechish. $\Delta t = 30^\circ\text{C}$, $V_2/V_1 = 8$, $j = ?$

$8 = j^{\Delta t/10}$, $8 = 2^3$ bo'lgani uchun quyidagicha yozish mumkin:

$$j^{30/10} = 2^3 \quad \text{yoki} \quad j^3 = 2^3.$$

Undan $j = 2$ kelib chiqadi. Demak, harorat ko'effitsiyenti 2 ekan.

Yuqorida keltirilgan masalalardan ko'rinib turibdiki, harorat ko'tarilganda reaksiya tezligi juda tez oshar ekan. Ma'lumki, ikkita molekula o'zaro reaksiyaga kirishganda bir-biri bilan to'qnashishi kerak.

Lekin tajribalarning ko'rsatishicha har qanday to'qnashuvda ham reaksiya sodir bo'lavermas ekan. Arrenius barcha molekulalar emas, balki faol molekulalar to'qnashgandagina reaksiya sodir bo'ladi, degan fikrni o'rta tashladi. Bu degan so'z to'qnashuvda kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun to'qnashayotgan molekulalarning energiyasi barcha molekulalarning o'rtacha energiyasidan ortiqcha bo'lishi kerak, demakdir. Ana shu ortiqcha energiya faollanish energiyasi deyiladi. Shuning uchun ham ko'p reaksiyalar oddiy sharoitda sekin boradi yoki sodir bo'lmaydi.

Faollanish energiyasi qancha katta bo'lsa, berilgan haroratda reaksiya shuncha sekin ketadi; faollanish energiyasi pasayganda reaksiyaning tezligi ortadi. Molekulalarning faollanish energiyasini katalizator ta'sirida pasaytirish mumkin.

Harorat ko'tarilishi bilan faol molekulalar soni tez ortadi, shu tufayli reaksiya tezligi tez oshadi.

Reaksiyaning tezlik doimiysi K ning faollanish energiyasi (E_a , J/mol) ga bog'liqligi quyidagi Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$K = z Pe^{-E_a/RT}$$

bu yerda, Z — hajm birligida bir sekunda to'qnashgan molekulalar soni;

e — natural logarifmlar asosi ($e = 2,718 \dots$);

R — universal gaz doimiysi ($8,314 \text{ J mol}^{-1}, \text{K}^{-1}$);

T — harorat, K da;

p — sterikaviy ko'paytma.

Arrenius tenglamasidan ko'rinib turibdiki, faollanish energiyasi kam bo'lsa, reaksiyaning tezlik doimiysi katta bo'ladi.

Katalizator ishtirokida ham kimyoviy reaksiya tezligi ortadi, chunki katalizatorlar reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytiradi. Buning sababi shuki, katalizator ishtirokida barqaror bo'lmagan oraliq mahsulotlar (faollangan komplekslar) hosil bo'lib, ularning parchalanishi natijasida reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi. Shuning uchun reaksiyaning faollanish energiyasi kamayadi va ayrim molekulalarning faolligi ortadi. Natijada faol molekulalarning umumiy soni oshib, reaksiya tezligi ham ortadi.

14-misol. Ayrim reaksiyaning faollanish energiyasi katalizator ishtirok etmaganida 75,24 kJ/mol ga teng, katalizator ishtirokida esa 50,14 kJ/mol ni tashkil etadi. Katalizator ishtirokida 25°C haroratda reaksiya tezligi necha marta oshadi?

Yechish. Katalizator ishtirok etmaganidagi reaksiyaning faollanish energiyasini E_a bilan katalizator ishtirokidagisini esa E_a^1 bilan belgilab, tegishli reaksiyaning tezlik doimiylarini esa K va K^1 bilan belgilanadi.

Arrenius tenglamasidan foydalanib, quyidagicha topiladi:

$$\frac{K^1}{K} = \frac{e^{-E_a^1 / RT}}{e^{-E_a / RT}} = e^{(E_a - E_a^1) / RT}$$

bundan:

$$\lg \frac{K^1}{K} = 2,30 \lg \frac{K^1}{K} = \frac{E_a - E_a^1}{RT}; \quad \lg \frac{K^1}{K} = \frac{E_a - E_a^1}{2,30RT}$$

Oxirgi tenglamaga masalada berilgan ma'lumotlar qo'yilsa, quyidagi kelib chiqadi:

$$\lg \frac{K^1}{K} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{2,30 \cdot 8,314 \cdot 298} = \frac{25,1 \cdot 10^3}{2,30 \cdot 8,314 \cdot 298} = 4,40$$

bundan:

$$\frac{K^1}{K} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ kelib chiqadi.}$$

Demak, faollanish energiyasini 25,4 kJ gacha pasaytirilsa, reaksiya tezligi 25000 marta ortar ekan.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Reaksiyaning tezligi qanday omillarga bog'liq? Misollar keltiring.
2. Ko'pchilik kimyoviy reaksiyalarning tezligi vaqt o'tishi bilan nima sababdan sekinlashadi? Asosli javob bering.
3. Muvozanat qaror topgunga qadar to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezligi bir-biridan farq qilishi mumkinmi? Misollar keltiring.
4. Agar vodorod bilan kislorod aralashmasiga sharoitni (qanday sharoitni?) saqlab qolib, azot kiritilsa, vodorod bilan kislorod orasidagi reaksiya tezligi o'zgaradimi?
5. Sirka kislotasi bilan etil spirti orasidagi reaksiya quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



Eritma ikki marta suyultirilsa, reaksiya tezligi qanday o'zgaradi?

6. Sirka etil efirining sovunlanish reaksiya tenglamasi quyidagicha yoziladi:



Reaksiya boshlangunga qadar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning dastlabki konsentratsiyalari: $S_{\text{efir}} = 0,50 \text{ mol/l}$; $S_{\text{NaOH}} = 0,25 \text{ mol/l}$ bo'lgan. $S_{\text{efir}} = 0,30 \text{ mol/l}$ bulganda reaksiya tezligi qanday va necha marta o'zgaradi?

Javobi: 83 marta tezlik kamayadi.

7. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ reaksiyada, reaksiyaviy aralashma bosimi 3 marta oshirilsa, reaksiya tezligi qanday o'zgaradi?

Javobi: 27 marta ortadi.

8. $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ reaksiyasida bosim 100 marta kamaytirilsa reaksiya tezligi necha marta kamayishini hisoblang.

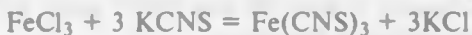
Javobi: Tezlik 10000 marta kamayadi.

9. Natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan sulfat kislota o'zaro ta'sir ettirilganda:



Agar ana shu reaksiyaga kirishuvchi aralashma suv bilan uch marta suyultirilsa, reaksiyaning tezligi qanday o'zgaradi?

10. Temir (III)-xlorid bilan kaliy rodanid o'zaro ta'sir ettirilganida:



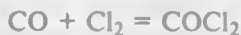
reaksiyaga kirishuvchi aralashma suv bilan ikki marta suyultirilsa, reaksiya tezligi qanday o'zgaradi?

11. $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ sistemasida CO ning konsentratsiyasi 0,03 dan 0,12 mol/l ga qadar, Cl_2 ning konsentratsiyasini 0,02 dan 0,06 mol/l ga qadar oshirilgan. Reaksiya tezligi necha marta oshganligini toping.

12. Kimyoviy reaksiya eritmada $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ tenglamaga muvofiq boradi. Boshlang'ich konsentratsiyalar: $\text{A} = 0,80 \text{ mol/l}$, $\text{B} = 1,0 \text{ mol/l}$. 20 minut o'tgandan keyin A moddaning konsentratsiyasi 0,78 mol/l kamaydi. Bu vaqtda B ning konsentratsiyasi qancha bo'lgan? Reaksiya tezligi haqida A modda bilan B moddaning konsentratsiyalari kamayishiga qarab fikr yuritiladigan bo'lsa, shu vaqt oralig'ida reaksiya qanday o'rtacha tezlik bilan borgan?

13. Eritmada kimyoviy reaksiya quyidagicha tenglamaga muvofiq so'dir bo'ladi: $A + B = C$. Agar: a) A moddaning konsentratsiyasi 2 baravar oshirilib, B moddaning konsentratsiyasi o'zgarishsiz qoldirilsa; b) B moddaning konsentratsiyasi ikki baravar oshirilib, A moddaning konsentratsiyasi o'zgarishsiz qoldirilsa; d) ikkala moddaning konsentratsiyasi ikki baravar oshirilsa; e) moddalardan birining konsentratsiyasi ikki baravar oshirilib, ikkinchisining ikki baravar kamaytirilsa; f) gazsimon moddalar aralashmasi bir-biri bilan reaksiyaga kirishayotir, deb faraz qilinib, reaksiyaga kirishayotgan aralashmaning bosimi ikki baravar oshirilsa, reaksiyaning tezligi qanday o'zgaradi?

14. Uglerod (II) — oksid CO va xlor orasidagi o'zaro ta'sirlashuv reaksiyasi quyidagi tenglama bo'yicha amalga oshadi:



$C_{\text{CO}} = 0,30 \text{ mol/l}$, $C_{\text{Cl}_2} = 0,2 \text{ mol/l}$ bulganda, xlorning konsentratsiyasi $0,6 \text{ mol/l}$ gacha va CO ning konsentratsiyasi $1,2 \text{ mol/l}$ gacha oshirilsa, reaksiya tezligi qanday o'zgaradi?

Javobi: 12 marta ortadi.

15. Yopiq idishda borayotgan reaksiya $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ning bosimi 4 marta oshirilsa, reaksiya tezligi qanday o'zgaradi?

Javobi : 64 marta ortadi.

16. Ayrim reaksiya 150°C haroratda, 16 minutda tugaydi. Agar reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti 2,5 ga teng bo'lsa, bu reaksiya 200°C da va 80°C da qancha vaqtdan keyin tugaydi?

Javobi: 0.16 min; 162,5 soat.

17. $j = 2$ bulganda, harorat 40 dan 200°C gacha ko'tarilsa, reaksiya tezligi necha marta oshishini hisoblang.

Javobi: 65000 marta.

18. Harorat 10°C ga oshirilganda biror kimyoviy reaksiyaning tezligi ikki baravar ortadi. 20°C da bu tezlik $0,04 \text{ mol/(l.s)}$ ga teng. Shu reaksiyaning tezligi: a) 40°C da; b) 10°C ; d) 0°C da qanchaga teng bo'ladi?

Javobi: a) 0,16 b) 0,02; d) 0,01.

19. 30°C da kimyoviy reaksiyaning tezligi $0,01 \text{ mol/(l min.)}$ ga teng. Agar harorat 10°C ga ko'tarilsa, tezlik 3 marta ortadigan bo'lsa, u: a) 0°C ; b) 60°C da qanchaga teng bo'ladi?

Javobi: a) 0,0044; b) 0,27.

20. 40°C da kimyoviy reaksiyaning tezligi $0,2 \text{ mol/(l soat.)}$ ga teng. Harorat 10°C ga ko'tarilganda reaksiyaning tezligi 2 baravar ortsa, reaksiya tezligining haroratga bog'liqligini ko'rsatuvchi grafik tuzing.

21. Ikkita reaksiya 25°C da bir xil tezlikda amalga oshadi. Birinchi reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 2 ga, ikkinchisniki esa 2,5 ga teng. Shu reaksiyalarning 95°C dagi tezlik nisbatini toping.

Javobi: $V_2/V_1 = 4,47$.

22. Agar reaksiya harorati 30°C ga ko'tarilganda, reaksiya tezligi 15,6 marta oshsa, reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti nimaga teng bo'ladi.

Javobi: 2,5.

23. Reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti 2,3 ga teng. Agar haroratni 25°C ga ko'tarilsa, bu reaksiyaning tezligi necha marta ortadi?

Javobi: 8 marta.

24. a) bir katalizatorni ikkinchisi bilan almashtirilganda; b) reaksiyaga kirishuvchi moddalarning koeffitsiyentlarini o'zgartirilganda, reaksiyaning tezlik doimiysi qiymati o'zgaradimi?

25. Reaksiyaning issiqlik effekti, uning faollanish energiyasiga bog'liq bo'ladimi? Izohli javob bering.

26. Agar to'g'ri reaksiya issiqlik chiqishi bilan borsa, faollanish energiyasi to'g'ri reaksiyada ko'p bo'ladimi yoki teskari reaksiyada?

27. Agar faollanish energiyasini 4 kJ/mol ga ko'paytirilsa, 298 K da kechadigan reaksiya tezligi necha marta ortadi.

Javobi: 5 marta.

VII bob. ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR. ELEKTROLIZ

7.1. ELEKTROD POTENSIALLAR

Elektr o'tkazgich ikki xil bo'ladi: a) birinchi xil o'tkazgichlar (qattiq va suyuq metallar, grafit). Ularda elektr tokini elektronlar tashiydi; b) ikkinchi xil o'tkazgichlarda elektr tokini ionlar tashiydi (elektrolit eritmalarida).

Agar birinchi xil o'tkazgichlar bilan bir qatorda ikkinchi xil o'tkazgichlar ham bo'lsa, elektr oqimini vujudga keltiruvchi bunday sistemaga elektr kimyoviy zanjir deyiladi. Bunday zanjirdan (metall elektrolit eritmaga tushirilgan sistemasi) elektr oqimi o'tganda, bu eritma va o'tkazgichlarning chegarasida (metall elektrod botgan qism yuzasida) kimyoviy reaksiya boradi. Bu jarayonga elektr kimyoviy jarayon deyiladi.

Fazalarning bir-biriga tegib turgan yuzasi, ya'ni elektrning kirib chiqadigan joyiga elektrod deyiladi. Metall (birinchi xil o'tkazgich) elektrolit eritmasiga (ikkinchi xil o'tkazgich) tushirilgan joyida elektr oqimi metaldan eritmaga va aksincha, eritmadan metallga o'tadi. Shu yuza va metall elektrod deb ataladi.

Bu jarayonning teskarisi, ya'ni elektr kimyoviy jarayon natijasida elektr oqimi vujudga kelishi mumkin. Bunda kimyoviy energiya elektr energiyaga aylanadi. Bu jarayon elektr-kimyoviy galvanik elementlarda sodir bo'ladi.

Birinchi xil o'tkazgichlar elektrolit eritmalarga tushirilganda, elektrod eritma chegarasida qo'sh elektr qavati va elektr potensiallari ayirmasi hosil bo'lishining asosiy sharti qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishidir. Metall suyuqlikka tushirilganda metall bilan suyuqlik chegarasida hosil bo'lgan potensiallar ayirmasi elektrod potentsiali deb ataladi.

Metall ionning metall plastinkadagi kimyoviy potentsiali zaryadlangan zarralarning faza yuzasidagi potentsiali elektrokimyoviy potensial deb ham aytiladi. Uning qiymati eritmadagi potensial qiymatidan katta bo'lsa, metall plastinkadan bir qismi eritmaga o'tadi va metall ionlarining elektronlari plastinkada qolganligidan, plastinka manfiy zaryadlanadi. Manfiy zaryadlangan metall, eritmadagi musbat zaryadlangan ionlarni —

kationlarni o'ziga tortadi. Natijada, metall bilan eritma chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi.

Agar ionning metallidagi potentsiali uning eritmadagi potentsialidan kichik bo'lsa, metall ion eritmada metall plastinkaga o'tadi. Natijada metall musbat zaryadlanadi va uning atrofida (eritmada) manfiy ionlar to'planadi, bunda ham xuddi yuqoridagi kabi qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Natijada metall bilan eritma chegarasida potentsiallar ayirmasi hosil bo'ladi. Demak, potentsiallar ayirmasi hosil bo'lishining asosiy sharti elektr qavatning hosil bo'lishidir.

Shunday qilib, elektrod potentsial "elektrod-eritma" chegarasida ionlarning almashinishi natijasida hosil bo'ladi. Bu potentsial, metallning elektrod potentsiali, deb ham ataladi.

Barcha elektrodning potentsiallari normal elektrod potentsial qiymati bilan solishtiriladi. Biror metallning o'zini 1g/ekv konsentratsiyali eritmaga tushurishdan hosil bo'lgan elektrod normal elektrod deyiladi. Ko'pchilik metallarning normal elektrod potentsiallari tajriba yo'li bilan topilgan. Ishqoriy va ishqoriy — yer metallarning potentsiallari esa, bilvosita yo'llar bilan hisoblab chiqariladi. Agar metallar normal potentsiallari algebraik qiymatlarning oshib borishi tartibida joylashtirilsa, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori hosil bo'ladi.

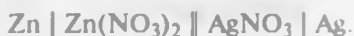
Kimyoviy galvanik elementlarda elektr yurituvchi kuch (elektr energiyasi) kimyoviy reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi. Bu xil elementlarga Daniel-Yakobi elementi misol bo'la oladi. Har qanday galvanik elementning bir elektrodida oksidlanish, ikkinchi elektrodida qaytarilishi jarayoni boradi. Qaytarilishi jarayoni borgan elektrod manfiy qutb (katod), oksidlanish jarayoni borgan elektrod esa musbat qutb (anod) deyiladi.

Har qanday galvanik element elektrolit eritmasiga tushirilgan ikkita elektroddan iborat bo'lib, eritmalar orasiga yarimo'tkazgich parda o'rnatilgan bo'ladi. Reaksiya vaqtida oksidlanish jarayoni boradigan elektrodga anod, qaytarilishi jarayoni kechadigan elektrodga katod deyiladi.

Galvanik elementni sxema shaklida ifodalashda, metall bilan eritma chegarasini ifodalashda vertikal chiziq, elektrolit eritmalarini chegarasini ifodalashda ikkita vertikal chiziq qo'llaniladi. Masalan, reaksiya tufayli ishlaydigan galvanik elementning sxemasini yozish quyidagicha amalga oshiriladi:



Bu reaksiya quyidagi sxema tarzida yoziladi:



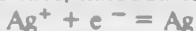
Bu sxema ionli shaklda yozilsa, quyidagicha bo'ladi:



Bu jarayonda metall elektrodleri bevosita kechayotgan reaksiyada qatnashadi. Anodda rux oksidlanadi.



va ionlar shaklida eritmaga o'tadi, katodda esa kumush qaytariladi



va metall shaklida elektrodga cho'ka boshlaydi. Elektrodler jarayonlarida kechgan reaksiya tenglamalarini jamlab quyidagicha umumiy reaksiya tenglamasi yoziladi:



Elektrod potentsialining (φ) qiymati eritmadagi ionlarning konsentratsiyasi (S) ga bog'liq va bu bog'liqlik quyidagicha tenglama bilan ifodalanadi:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln C$$

bu yerda, φ_0 — normal elektrod potentsial; Z — jarayonda ishtirok etayotgan elektronlar soni.

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (e.yu.k.) ikkita elektrod potentsiallarining (φ) farqiga teng bo'ladi. Masalan, bu farqni kumush- rux elementida quyidagicha yozish mumkin.

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

bu yerda, φ_{Ag} va φ_{Zn} — kumush va rux elektrodlerida kechadigan jarayon potentsiallari.

Elektr yurituvchi kuchni hisoblashda elektrod potentsiali kattasidan kichigi ayiriladi.

Oksidlanish-qaytarilishi (Red - x) elektrodlerida metall elektrod jarayon vaqtida kimyoviy o'zgarishga uchramaydi. (inert elektrodler), u faqat elektronlarni uzatishda ishtirok etadi, masalan,



galvanik elementida inert elektrod vazifasi platina bajaradi. Platina anodida Fe^{2+} oksidlanadi:



Platina katodida esa permanganat anioni qaytariladi:



Birinchi tenglamani beshga ko'paytirib, ikkinchi tenglamani unga qo'shib kechadigan reaksiyaning umumiy tenglamasi quyidagicha yoziladi:



Oksidlanish-qaytarilish elektrod potensialning elektrod jarayonlarda qatnashadigan moddalarning konsentratsiyalariga va haroratga bog'liqligi Nernst tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{Z \cdot T} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

bu yerda, φ_0 — standart elektrod potensial, ya'ni $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ bo'lgandagi potentsiali;

R — gaz doimiyligi;

T — mutlaq harorat;

F — Faradey doimiysi (96500 KJ/mol);

Z — elektrod jarayonida qatnashuvchi elektronlar soni;

$[\text{Ox}]$ va $[\text{Red}]$ — oksidlangan $[\text{Ox}]$ va qaytarilgan $[\text{Red}]$ shaklga mos keluvchi moddalar konsentratsiyalari ko'paytmalari.

MISOL VA MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Galvanik element rux metalidan (u 0,1 M li rux nitrat tuzi eritmasiga tushirilgan) va qo'rg'oshin metalidan (u 0,02 molarli qo'rg'oshin nitrat tuzi eritmasiga tushirilgan) tuzilgan. Elementning e.yu.k. ni hisoblang, elektrod jarayonlarining tenglamasini yozing va element sxemasini tuzing.

Yechish. E.yu.k. ni aniqlash uchun, elektrod potentsiallarini hisoblash lozim. Buning uchun ilovadagi 7- jadvaldan Zn^{2+}/Zn (-0,76 B) va Pb^{2+}/Pb (-0,13 V) sistemalarning standart elektrod potentsiallari topiladi, keyin Nernst tenglamasidan foydalanib, φ ning qiymati hisoblanadi:

$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,76 + 0,030 (-1) = -0,79 \text{ B.}$$

$$\varphi_{\text{Pb}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,13 + 0,030 (-1,7) = -0,18 \text{ B.}$$

Endi, elementning e.yu.k. topiladi:

$$E = \varphi_{\text{Pb}} - \varphi_{\text{Zn}} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ B}$$

$\varphi_{\text{Pb}} > \varphi_{\text{Zn}}$ bo'lgani uchun qo'rg'oshin elektrodda qayrilishi kuza-tiladi, ya'ni u katod xizmatini o'taydi:



Rux elektrodda oksidlanish jarayoni kechadi:



ya'ni bu elektrod anod hisoblanadi.

Ko'rilgan galvanik elementning sxemasi quyidagicha ko'rinishda bo'ladi:



2-misol. $EK = 6 \cdot 10^{-13}$ bo'lgan AgBr ning to'yingan eritmasiga 0,1 mol/l kaliy bromid eritmasi qo'shilgan. Shu eritmaga tushirilgan kumush elektrodning potensialini hisoblang.

Yechish. $\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$ sistemasi uchun Nernst tenglamasi yoziladi:

$$\varphi = \varphi_0 + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+}$$

Bu sistema uchun φ_0 qiymati (ilovadagi 7 jadval) 0,80 B ni tashkil etadi. Bundan, kumush ionlari konsentratsiyasi topiladi:

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{EK_{\text{AgBr}}}{C_{\text{Br}^-}} = \frac{6 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}.$$

Endi, φ_0 va C_{Ag^+} qiyimatlarini elektrod potensial tenglamasiga qo'yib kumush elektrod potentsiali topiladi:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Ag}} &= 0,80 + 0,059 \lg (6 \cdot 10^{-12}) = 0,80 + 0,059 (-12 + 0,78) = \\ &= 0,80 + 0,059(-11,22) = 0,80 - 0,66 = 0,14 \text{ B}. \end{aligned}$$

3-misol. Vodorod elektrod potentsiali 82 mB bo'lgan eritmaning H^+ ionlari faolligini hisoblang.

Yechish. $\varphi = -0,059 \lg a_{\text{H}^+}$ tenglamadan

$$\lg a_{\text{H}^+} = - \frac{\varphi}{0,059} = \frac{0,082}{0,059} = 1,39 \text{ topiladi.}$$

Demak, $- \lg a_{H^+} = 1,39$; $\lg a_{H^+} = -1,39 = 2,61$; $\lg a_{H^+} = 0,041$ mol/l bo'ladi.

Galvanik element har xil elektrodlardan emas, bir xil elektrodlardan ham tuzilishi mumkin. Bunda bu elektrodlar har xil konsentratsiyali bir xil elektrolit eritmasiga tushirilishi ham mumkin (bunday elementlar konsentratsion galvanik elementlar deyiladi). Bunday elementlarning e.yu.k. ham yuqorida ko'rilgan elementlardagiga o'xshash elektrodlar potentsiallari farqidan kelib chiqadi.

4-misol. $Ag|AgNO_3(0,001M)||AgNO_3(0,1M)|Ag$ Galvanik elementning e.yu.k. ni aniqlang. Bu elementning ishlashida, tashqi zanjirda elektronlar qaysi yo'nalishda harakatlanadi?

Yechish. $Ag^+ | Ag$ sistemasining standart elektrod potentsiali 0,80 V ga teng. Chap elektrodni φ_1 bilan, o'ng elektrodni esa φ_2 bilan belgilab, quyidagilar topiladi.

$$\varphi_1 = 0,80 + 0,059 \lg 0,001 = 0,80 + 0,059 (-3) = 0,62 \text{ B,}$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \lg 0,1 = 0,80 - 0,059 = 0,74 \text{ B.}$$

Keyin, elementning e.yu.k. hisoblanadi:

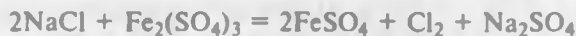
$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ B.}$$

$\varphi_1 < \varphi_2$ bo'lgani uchun chapdagi elektrod elementning manfiy qutbi rolini bajaradi va elektron chapdagi elektroddan tashqi zanjir orqali o'ngdagi elektrod tomon harakatlanadi.

Galvanik elementning ishlashida elektrod potentsialining qiymati yuqori bo'lgan elektrkimyoviy sistema oksidlovchi sifatida, past elektrod potentsialiga ega bo'lgani esa qaytaruvchi vazifasini bajaradi.

Har qanday o'z-o'zicha boruvchi jarayonlar kabi, galvanik elementda kechadigan reaksiya ham Gibbs energiyasining kamayishi bilan amalga oshadi. Shunday qilib, tegishli sistemalarning elektrod potentsiallarini solishtirib, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini qaysi yo'nalishda borishini oldindan aniqlash mumkin.

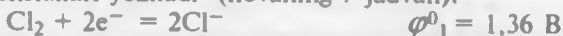
5-misol. Quyidagicha reaksiyaning qaysi yo'nalishda borishini ko'rsating.



Yechish. 1. Reaksiya tenglamasini ion-molekular shakli:



Reaksiyada qatnashuvchi elektrkimyoviy sistemalarning standart elektrod potentsiallari yoziladi (ilovaning 7-jadvali):



$\varphi^0_1 > \varphi^0_2$ bo'lgani uchun xlor oksidlovchi, Fe^{2+} ionlari esa qaytaruvchi bo'lib xizmat qiladi va ayni reaksiya o'ngdan chapga tomon boradi.

Oxirgi misolda, o'zaro ta'sir etuvchi elektrkimyoviy sistemalarning standart elektrod potentsiallari ancha farq qilganligi uchun o'zaro ta'sir etuvchi har qanday konsentratsiyaga ega bo'lgan φ^0 qiymati bilan jarayonning kechish yo'nalishini aniqlash mumkin bo'ladi. Ammo, ayrim hollarda, solishtirilayotgan φ^0 qiymati bir-biriga yaqin bo'lsa, reaksiyada ishtirok etayotgan sistemalar konsentratsiyasiga bog'liq holda jarayonning yo'nalishi o'zgarishi mumkin.

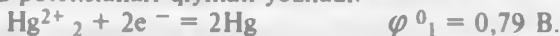
6-misol. $2\text{Hg} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Hg}_2^{2+}$ reaksiyaning o'z-o'zicha borish yo'nalishini, reaksiyada ishtirok etayotgan ionlarning quyidagicha konsentratsiya (mol/l) ga:

a) $C_{\text{Ag}^+} = 10^{-4}$, $C_{\text{Hg}_2^{2+}} = 10^{-1}$;

b) $C_{\text{Ag}^+} = 10^{-1}$, $C_{\text{Hg}_2^{2+}} = 10^{-4}$

ega ekanligini bilgan holda aniqlang.

Yechish. 1. O'zaro ta'sirlashuvchi elektrkimyoviy sistemalarning standart elektrod potentsiallari qiymati yoziladi:



Endi, quyidagicha hisoblash o'tkaziladi:

$$\begin{aligned} \text{a) } \varphi_1 &= \varphi^0_1 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Hg}_2^{2+}} = 0,79 + 0,030 \lg 10^{-1} = \\ &= 0,79 - 0,03 = 0,76 \text{ B.} \end{aligned}$$

$$\varphi_2 = \varphi^0_2 + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+} = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-4} = 0,80 - 0,24 = 0,56 \text{ B.}$$

Ayni holda $\varphi_1 > \varphi_2$ bo'lgani uchun reaksiya o'ngdan chapga tomon yo'nalgan bo'ladi.

$$\text{b) } \varphi_1 = 0,79 + 0,030 \lg 10^{-4} = 0,79 - 0,12 = 0,67 \text{ B.}$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,80 - 0,06 = 0,74 \text{ B.}$$

$\varphi_1 < \varphi_2$ bo'lgani uchun reaksiya chapdan o'nga yo'nalgan bo'ladi.

Galvanik elementning standart e.yu.k. elementda kechadigan reaksiyaning standart Gibbs energiya ΔG^0 ga bog'liq bo'lib, quyidagicha ifodalanadi:

$$Z \cdot F \cdot E^0 = -\Delta G^0$$

bu yerda, Z – reaksiyada ishtirok etayotgan ionlar soni;

F – Faradey doimiyliigi.

Boshqa tarafdin, ΔG^0 reaksiyaning muvozanat konstantasi K bilan ham bog'liq bo'ladi:

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K$$

Oxirgi ikki tenglamadan quyidagicha tenglama kelib chiqadi:

$$Z F E^0 = 2,3 RT \lg K$$

Bu nisbatdan foydalanib, eksperiment bo'yicha aniqlangan e.yu.k. asosida tegishli oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining muvozanat konstantasini hisoblash mumkin.

C (298 K) uchun $R = 8,31 \text{ J/(mol K)}$ va $F = 96500 \text{ KJ/mol}$ qiymatlari qo'yilsa, oxirgi tenglama quyidagicha ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\lg K = Z \cdot E^0 / 0,059.$$

7-misol. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{Hg} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ reaksiyaning 25°C dagi muvozanat doimiysini toping.

Yechish. 1. Reaksiyaning ion-molekular shakldagi tenglamasi:



2. Reaksiyada ikkita elektr kimyoviy sistema qatnashadi:



3. Ko'rilayotgan elementning standart e.yu.k. qiymati topiladi:

$$E^0 = \varphi^0_1 - \varphi^0_2 = 0,79 - 0,77 = 0,02 \text{ B}$$

Endi reaksiya muvozanati doimiysi hisoblanadi:

$$\lg K = \frac{Z \cdot E^0}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,02}{0,059} = 0,678; \quad K = 4,76.$$

7.2. ELEKTROLIZ

Elektrolit eritmasidan yoki elektrolitlarning suyuqlanmalaridan elektr oqimi o'tkazilganda elektrodalarda sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarga elektroliz deyiladi. Eritmaga ikkita elektrod tushirib, ularni tashqi elektr manbai (masalan, akkumulator) ning qutblariga ulansa, eritmadan elektr oqimi o'ta boshlaydi. Tashqi elektr manbayining musbat qutbiga ulangan elektrod anod (+) va manfiy qutbiga ulangani katod (-) deyiladi. Bu vaqtda elektrodlarda, galvanik elementning qutblarida boradigan jarayonlarning aksi boradi: anodda oksidlanish, katodda qaytarilishi jarayolari sodir bo'ladi.

Suvli eritmada tuz ionlaridan tashgari suvning N^+ va OH^- ionlari ham bo'ladi. Shu sababli elektrolitlarning suvdagi eritmalarida sodir bo'ladigan katod jarayonlarni ko'zdan kechirishda birinchi navbatda vodorod ionlarning qaytarilishi potensialini nazarda tutish kerak. Bu potensialning qiymati vodorod ionlar konsentratsiyasiga, binobarin, eritmadagi pH ga bog'liq. Vodorod elektrod potentsiali uchun Nernst tenglamasi:

$$\varphi_{H_2} = 0,059 \lg C_{H^+} \quad \text{yoki} \quad \varphi_{H_2} = -0,059 \text{ pH}$$

Neytral muhit uchun

$$\text{pH} = 7; \text{ binobarin: } \varphi_{H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ B.}$$

Demak, agar elektrolit kationini tashkil qiluvchi metallning normal-potentsiali $-0,41 \text{ B}$ dan ko'ra musbatroq bo'lsa, neytral eritmaning elektroliz katodda metall ajralib chiqadi. Bunday metallar kuchlanishlar qatorida vodoroddan keyin turadi (masalan, mis). Agar elektrolitni tashkil qilgan metallning elektrod potentsiali $-0,41 \text{ B}$ ga qaraganda ancha manfiy bo'lsa, katodda, albatta, vodorod ajralib chiqadi.

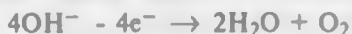
Bunday metallar jumlasiga, kuchlanishlar qatorining boshida (litiydan aluminigacha) turuvchi metallar kiradi. Nihoyat, agar metallning elektrod potentsiali $-0,41 \text{ B}$ ga yaqin bo'lsa, eritma konsentratsiyasiga, haroratga, elektr oqimining zichligiga qarab, katodda metall va vodorod ajralib chiqadi (aluminiumdan vodorodgacha).

Katodda vodorodning ajralib chiqish jarayoni eritmaning muhitiga qarab turlicha bo'ladi. Kislotali muhitda vodorod ionlarning elektr kimyoviy qaytarilishi ustun turadi: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ tarzida ifodalanadi. Neytral eritmalarda esa suvning qaytarilishi jarayoni ustun turadi:



Eritmada bir necha xil kationlar bo'lsa, ularning ajralib chiqish tartibi, ularning standart elektrod potentsiallar qatorida joylashgan o'rniga va ajralish potentsialiga bog'liq bo'ladi.

Anodlar ikki xil: inert va faol bo'lishi mumkin: inert anod elektroliz vaqtida o'zgarmaydi, faol anod esa elektroliz vaqtida oksidlanadi. Inert anod sifatida grafit, ko'mir va platinadan yasalgan elektrodlar xizmat qiladi. Ishqor eritmalari, kislorodli kislota yoki ularning tuzlari eritmaları elektroliz qilinganda, inert anodda kislorod ajralib chiqadi. Eritmadagi pH qiymatiga qarab, bu jarayonni ikki tur tenglama bilan ifodalash mumkin. Ishqoriy muhitda gidroksil ionlar zaryadsizlanadi:



Neytral muhitda esa suv elektrkimyoviy oksidlanadi:



Tarkibida kislorod bo'lmagan (HCl, HBr, H₂S va hokazo) kislota va uning tuzlari (NaCl, KBr, K₂S va hokazo) eritmaları elektroliz qilinganda anionlar o'z elektronlarini yo'qotib, inert anodda ular erkin holda (xlor, brom, oltingugurt va hokazo) ajralib chiqadi.

MISOL VA MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Inert anod ishlatilganda natriy sulfat tuzining suvli eritmasi elektrolizida kechadigan jarayonlarning tenglamasini yozing.

Yechish. $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$ (-2,71 B) sistemasining standart elektrod potentsiali neytral suvli muhitdagi vodorod elektrodi potentsiali (-0,41 B) dan ancha manfiy bo'ladi. Shuning uchun katodda suvning elektr kimyoviy qaytarilishi sodir bo'ladi va natijada vodorod gazi ajrala boshlaydi:



Na^+ ionlari esa katodga yaqinlashib, uning atrofida eritmada to'plana boshlaydi.

Anodda esa suvning elektrkimyoviy oksidlanishi sodir bo'ladi va kislorod gazi ajralib chiqa boshlaydi:



Anodga yaqinlashayotgan SO_4^{2-} ionlari esa anod atrofida to'planadi. Chunki SO_4^{2-} ionning oksidlanish potentsiali ($2\text{SO}_4^{2-} - 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ jarayonida) 2,01 B ga teng. Bu qiymat kislorodning ajralib chiqish potentsiali 1,23 B ga qaraganda ancha yuqoridir. Shuning uchun SO_4^{2-} ionidan kislorod ajralib chiqmaydi.

Katod jarayoni tenglamasini ikkiga ko'paytirib va uni anod jarayoni tenglamasi bilan qo'shilganda, quyidagicha elektroliz jarayonining umumiy tenglamasi kelib chiqadi:



Bir vaqtning o'zida katod atrofida Na^+ ionlari va anod atrofida SO_4^{2-} ionlarning to'planishi e'tiborga olinsa, jarayonning umumiy tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:



Shunday qilib, vodorod va kislorod chiqishidan tashqari katod atrofida NaOH eritmasi, anod atrofida esa sulfat kislota H_2SO_4 eritmasi hosil bo'ladi.

Elektr energiyasi bilan kimyoviy jarayonlar orasida miqdoriy bog'lanish borligini dastlab ingliz olimi M. Faradey aniqlagan. Faradey o'z tajribalarini bajarishda bir necha galvanik elementni ketma-ket ulab, batareya hosil qilgan. Elektroliz qilishda ana shu batareyadan elektr manbai sifatida foydalangan va elektroliz qonunlarini tavsiflab bergan.

Elektrolizning birinchi qonuni quyidagicha ta'riflanadi: elektroliz vaqtida elektrodda ajralib chiqadigan moddaning massa miqdori eritmadan o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri proporsionaldir.

Agar elektrodda ajralib chiqqan moddaning massa miqdori m bilan, elektr miqdorini Q bilan, elektr oqimi kuchini i bilan, vaqtini t bilan belgilasak, Faradeyning birinchi qonuni quyidagicha yoziladi:

$$m = K \cdot Q = K i t$$

bu yerda, K — elementning elektrkimyoviy ekvivalenti, ya'ni eritma orqali 1 kulon elektr o'tganda ajralib chiqadigan miqdori.

Elektrolizning 2-qonuni quyidagicha ta'rifga ega: Agar bir necha elektrolit eritmasi orqali ketma-ket ulangan holda, bir xil miqdorda elektr toki o'tkazilsa, elektrodalarda ajralib chiqadigan moddalarning massa miqdorlari o'sha, moddalarning kimyoviy ekvivalentlariga proporsional bo'ladi.

Agar bir idishga AgNO_3 eritmasi, ikkinchi idishga HCl eritmasi, uchinchi idishga CuSO_4 eritmasi, turtinchi idishga FeCl_3 eritmasi solinib, har qaysi idishga bir xil moddadan yasalgan bir xil kattalikdagi ikki elektrod tushirilsa va barcha elektrodlar bir- biri bilan ketma-ket ulanib, elektrodarga elektr oqimi berilsa, sistema orqali 96500 kulon yoki 26,8 amper/soat elektr o'tganda, birinchi idishda 108 g kumush va

8 g kislorod (ya'ni 1 g – ekv kumush 108 g va 1 g- ekv kislorod – 8 g), ikkinchisida 1 g vodorod va 35,5 g xlor, uchinchisida 31,8 g mis va 8 g kislorod, to'rtinchisida esa 18,66 g temir va 35,5 g xlor ajralib chiqadi.

Faradeyning ikkinchi qonuni $K = \frac{1}{96500} E$ formula bilan ifodalanadi.

Uning birinchi va ikkinchi qonunlari uchun $m = \frac{E \cdot i \cdot t}{96500}$ ifoda kelib chiqadi. Bu yerda, E – moddaning kimyoviy ekvivalenti.

Elektroliz vaqtida asosiy jarayondan tashqari turli qo'shimcha hodisalar ham sodir bo'lishi sababli, ma'lum miqdor elektr berilganda elektrodlarda ajralib chiqadigan moddaning miqdorlari Faradey qonunlari bilan hisoblanadigan miqdordan kamroq bo'ladi. Shunga ko'ra "elektrolizunumi" degan tushuncha kiritilgan.

$$\eta = \frac{m_1}{m} 100\%$$

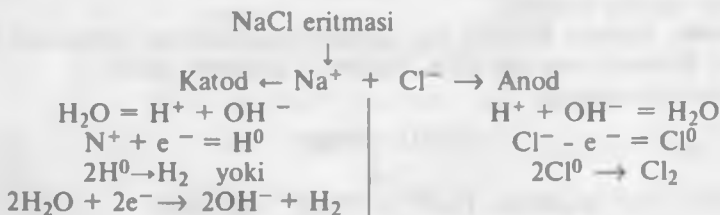
bu yerda, m_1 –amalda ajralib chiqqan modda miqdori,

$$m - \text{nazariy miqdor, ya'ni } m = \frac{E \cdot i \cdot t}{96500}. \text{ Binobarin:}$$

$$\eta = \frac{m_1 \cdot 96500}{E \cdot i \cdot t} \cdot 100 \% \text{ bo'ladi.}$$

2-misol. Natriy xlorid tuzining suvdagi eritmasi elektroliz qilinganda qanday reaksiya amalga oshadi?

Yechish. Natriy xlorid eritmasida Na^+ va Cl^- hamda H^+ va OH^- ionlari bo'ladi. Eritmadan elektr oqimi o'tkazilganda, Na^+ va H^+ ionlari katod tomonga harakatlanadi, Cl^- va OH^- ionlari esa anod tomon harakatlanadi. Elektroliz sxemasi quyidagicha bo'ladi:



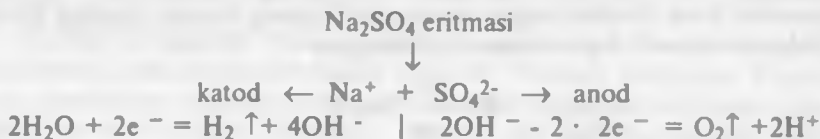
Elektroliz jarayonini quyidagicha umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:



3-misol. Natriy sulfat Na_2SO_4 tuzining suvli eritmasi elektrolizida qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?

Yechish. Eritmada Na^+ , SO_4^{2-} hamda H^+ va OH^- ionlari mavjud. Eritmadan elektr oqimi o'tkazilganda katod tomon Na^+ va H^+ ionlari, anodga esa SO_4^{2-} va OH^- ionlari harakatlanadi. Na^+ ionlari qiyin zaryadsizlanganligi uchun katodda vodorod qaytariladi. Anodda esa SO_4^{2-} ionlari OH^- ionlariga nisbatan qiyin zaryadsizlanganligi uchun, u yerda OH^- ionlari zaryadsizlanib kislorod gazi hosil qiladi.

Elektroliz sxemasi quyidagicha bo'ladi:



Jarayon, umumiy tenglama holda yozilsa, quyidagicha ko'rinishga ega bo'ladi.



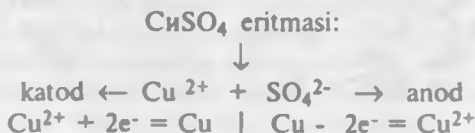
Yuqoridagilardan ko'rinib turibdiki, amalda faqat suv elektrolizga uchraydi. Katodda NaOH eritmasi va anodda H_2SO_4 hosil bo'ladi. Katodda ajralgan vodorod va anoddagi kislorod elektroliz zonasidan chiqib ketadi. Anod va katod zonasidagi eritmalar aralashtirilsa, yana Na_2SO_4 hosil bo'ladi:



4-misol. Mis kuporosi eritmasiga mis anodi joylashtirilgan bo'lsa, elektroliz qanday kechadi?

Javobi. Jarayon katodda mis ajralishi va anodning yemirilishi bilan kechadi. Eritmada esa mis sulfat miqdori o'zgarishsiz qoladi.

Elektroliz sxemasi:

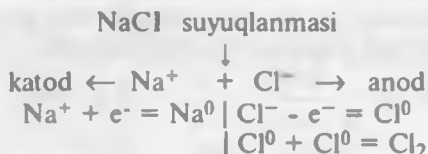


5-misol. Natriy xlorid suyuqlanmasi elektrolizi qanday kechadi?

Javobi. Suyuqlanmalar elektrolizida ham xuddi suvli eritmalar elektrolizidagi kabi qonuniyatlar saqlanadi. Ammo reaksiya xususiyatiga suvning yo'qligi ta'sir qiladi.

Natriy xlorid NaCl suyuqlanmasida Na^+ va Cl^- ionlari bo'ladi. Suyuqlanmadan elektr oqimi o'tkazilganda Na^+ ionlari katodda elektron biriktirib olib qaytariladi va natriy atomlarini hosil qiladi. Xlor Cl^- ionlari esa anodga elektron berib, oksidlanadi va xlor molekulasini hosil qiladi.

Elektroliz sxemasi quyidagicha bo'ladi:



elektroliz natijasida natriy metalli va xlor gazi hosil bo'ladi.



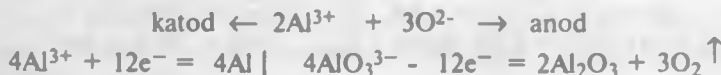
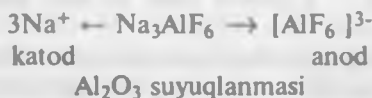
6-misol. Aluminium oksid Al_2O_3 bilan kriolit Na_3AlF_6 suyuqlanmasi elektroliz qilinganda qandadi mahsulotlar hosil bo'ladi?

Javobi: Al_2O_3 va Na_3AlF_6 suyuqlanmasi quyidagi holatda bo'ladi:



Kuchlanishlar qatorida aluminium natriyga nisbatan o'ngroqda (Al^{3+} elektrod potentsiali Na^+ elektrod potentsalidan katta), katodda aluminium ionlari qaytariladi. Anionlar AlO_3^{3-} va $[\text{AlF}_6]^{3-}$ AlO_3^{3-} ning elektrod potentsiali kichik bo'lganligi uchun, ular anodda oksidlanishga uchraydi.

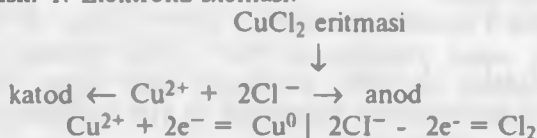
Elektroliz sxemasi:



Qo'shimcha ravishda, Na^+ va $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ionlari bo'lgani uchun katodda Na_3AlO_3 va anodda AlF_3 hosil bo'la boshlaydi.

7-misol. Mis (II) – xlorid CuCl_2 ning suvli eritmasidan 2 minut davomida 4A elektr oqimi o'tkazilganda grafit elektrod yuzasida qanday moddalar va qancha miqdorda hosil bo'ladi?

Yechish. 1. Elektroliz sxemasi:



Shunday qilib, mis (II) – xlorid tuzining suvdagi eritmasi elektroliz qilinganda kotod yuzasida mis va anod yuzasida xlor gazi hosil bo'ladi.

2. Endi hosil bo'lgan moddalar miqdori topiladi:

$$E_{\text{Cu}} = \frac{Ar(\text{Cu})}{B_{\text{Cu}}} = \frac{64}{2} = 32 \text{ g/mol.}$$

$$C_{\text{Cl}} = \frac{Ar(\text{Cl})}{B_{\text{Cl}}} = \frac{35,5}{1} = 35,5 \text{ g/mol.}$$

3. Faradey qonunining matematikaviy ifodasidan foydalanib moddalar miqdori topiladi:

$$m = \frac{E}{F} \cdot i \cdot t;$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{32}{96500} \cdot 4 \cdot 120 = 0,16 \text{ g};$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{35,5}{96500} \cdot 4 \cdot 120 = 0,18 \text{ g.}$$

8-misol. 30 minut davomida elektrolit eritmasidan 2,5 A elektr oqimi o'tkazilganda 2,77 g metall hosil bo'ladi. Metallning ekvivalent massasini toping.

Yechish. Metallning ekvivalent massasi uchun Faradey qonuni tenglamasini yozib, masalada ko'rsatilgan sonlarni qo'yib chiqiladi.

$$\begin{array}{l} m = 2,77 \text{ g.,} \quad i = 2,5 \text{ A.} \quad t = 30 \text{ min} = 1800 \text{ S.} : \\ E = mF/(i t) = 2,77 \cdot 96500 / (2,5 \cdot 1800) = 59,4 \text{ g/mol.} \end{array}$$

9-misol. Sulfat kislota eritmasidan 1,5 soat davomida 6A kuchga ega bo'lgan elektr oqimi o'tkaziladi. Parchalangan suv massasini va ajralgan vodorod va kislorodlarning hajmlarini (n.sh.da) hisoblang.

Yechish. 1. Faradey qonunidan foydalanib parchalangan suv massasi topiladi.

$$(t = 1,5 \text{ soat} = 5400 \text{ sek. va } E_{H_2O} = 9 \text{ g/mol}).$$

$$m_{H_2O} = E \cdot i \cdot t / F = 9 \cdot 6 \cdot 5400 / 96500 = 3,02 \text{ g.}$$

Hosil bo'lgan gaz hajmlarini hisoblashda Faradey qonuni tenglamasi quyidagicha ko'rinishga ega bo'ladi:

$$V = V_E \cdot i \cdot t / F$$

bu yerda, V — ajralgan gazning hajmi, l;

V_E — uning ekvivalent hajmi, l/mol.

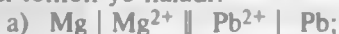
Normal sharoitda vodorodning ekvivalent hajmi 11,2 l/mol va kislorodniki esa 5,6 l/mol, undan quyidagilar kelib chiqadi:

$$V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 3,76 \text{ l}$$

$$V_{O_2} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 5400}{96500} = 1,88 \text{ l}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1. Quyidagi galvanik elementlarning tashqi zanjiridan elektronlar qaysi tomon yo'naladi?



Bularda hamma eritmalar bir molarli. Har qaysi elementda qaysi metall eriydi?

2. Galvanik element 1M li $AgNO_3$ eritmasiga botirilgan kumush elektrodlardan va standart vodorod elektroddan tashkil topgan. Element ishlashidagi elektrod jarayonlar va reaksiyaning umumiy tenglamalarini yozing. Uning e.yu.k. nimaga teng?

Mg^{2+} ionlarning konsentratsiyasi 0,1; 0,01 va 0,001 mol/l ga ega bo'lgan magniy tuzlari eritmasiga tushirilgan magniyning elektrod potensialini hisoblang.

Javobi: - 2,39 B; -2,42 B; -2,45 B.

3. Agar $C_{Br^-} = 1 \text{ mol/l}$ va $EK_{PbBr_2} = 9,1 \cdot 10^{-6}$ bo'lgan $PbBr_2$ ning to'yingan eritmasiga tushirilgan porshin elektrodning potensialini hisoblang.

Javobi: - 0,28 V.

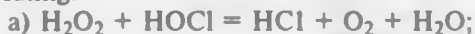
4. $pH = 10$ bog'langanda vodorod elektrodning potentsiali nimaga teng bo'ladi?

a) -0,59 B; b) - 0,30 B; d) 0,30 B; g) 0,59 B.

5. $Pb | Pb^{2+} || Ag^+ | Ag$ galvanik element mavjud. Qo'rg'oshin ionlari mavjud bo'lgan eritmaga vodorod sulfid qo'shilsa, uning e.yu.k. qanday o'zgarishga uchraydi?

A. ortadi. B. kamayadi. D. o'zgarishsiz qoladi.

6. Quyidagi reaksiyalarni qaysi yo'nalishda o'z-o'zicha borishini ko'rsating.



7. Quyidagi reaksiyalarning qaysi biri o'z -o'zicha boradi?



8. Suvli eritmadagi temir (III)-tuzini: A) kaliy bromid; b) kaliy yodidlar bilan qaytarib temir (II) - tuziga aylantirib bo'ladimi?

Javobi: a) bo'lmaydi, b) bo'ladi.

9. Ilovadagi standart elektrod potentsiali jadvali (7-jadval)dan foydalanib, quyidagi reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblang:



Javobi: a) $2 \cdot 10^{37}$; b) 2,2.

10. Quyidagicha galvanik elementlarda boradigan reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblang: a) kadmiy-rux galvanik elementi-dagi; b) mis- qo'rg'oshin galvanik elementi-dagi.

11. H_2SO_4 , $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ larning suvli eritmalarining platina elektrodleri bilan kechadigan elektroliz sxemalarini tuzing.

Ko'mir elektrodlar qo'llanilganda $BaCl_2$ va $Pb(NO_3)_2$ larning suvli eritmaları elektrolizida kechadigan elektrod jarayonlarining tenglamalarini yozing.

12. Inert anod ishlatilganda, $FeCl_3$ va $Ca(NO_3)_2$ larning suvli eritmaları elektrolizida kechadigan elektrod jarayonlarning tenglamalarini yozing.

13. Agar: a) anod mis; b) anod ko'mir ishlatilganda mis sulfat tuzi-ning suvli eritmasi elektrolizining sxemasini tuzing.

14. Kaliy nitrat KNO_3 tuzining suvli eritmasi elektrolizi vaqtida mis elektrodalarda kechadigan jarayonlarning sxemasini tuzing.

15. KON ning suvli eritmasidan 30 minut davomida 6 A quvvatga ega bo'lgan elektr oqimi o'tkazilganda chiqadigan kislorod gazi hajmini (n.sh. da) toping.

16. H_2SO_4 ning suvli eritmasidan 1 soat davomida 3 A quvvatga ega bo'lgan elektr oqimi o'tkazilganda ajraladigan vodorod gazi hajmini (n.sh. da) toping.

17. Eritmadan:

a) 2 g vodorod; b) 2 g kislorod ajralishi uchun qancha miqdor elektr quvvati kerak bo'ladi?

18. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzining suvli eritmasi 2A elektr quvvati ishtirokida elektroliz qilinganda katodning massasi 8g ga ortadi. Qancha muddat davomida elektroliz o'tkazilgan?

19. 264 g kaliy gidroksid KOH suyuqlanmasi elektroliz qilinganda necha gramm kaliy metalli hosil bo'ladi.

Javobi: 183,9 g.

20. 100 g natriy xlorid NaCl tuzi eritmasi elektrolizida 13,44 l gaz (N.sh.da) ajraladi. Eritmaning foiz konsentratsiyasini toping.

Javobi: 35,1% li eritma.

21. 234 g natriy xlorid suyinmasi elektroliz qilinsa, qanday moddalar va qancha miqdorda hosil bo'ladi? Anodda ajralgan modda bilan necha gramm temir reaksiyaga kirishadi?

Javobi: 92 g natriy; 44,8l Cl_2 ; 74,66 g Fe.

22. 1l mis (II) — natratning suvli eritmasi ($\rho = 1,0$) to'liq elektroliz qilinganda, anodda 3,36 l gaz (n.sh. da) ajraladi. Katodda ajralgan modda miqdorini va dastlabki eritmaning foiz konsentratsiyasini aniqlang.

Javobi: 19,05 g Cu; 5,62% li $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eritma.

23. Kumush nitrat AgNO_3 va mis (II) — sulfat CuSO_4 tuzlari eritmalari orqali bir xil miqdordagi elektr oqimi o'tkazilganda, jarayon natijasida 0,64 g mis ajraldi. Shu vaqt davomida ajralgan kumush miqdorini toping.

Javobi: 2,17 g kumush.

23. Tarkibida 68g kumush nitrat AgNO_3 bo'lgan eritmaning elektrolizi natijasida, anodda 2 l kislorod gazi (n.sh.da) ajraldi. Tuzning necha foizi parchalangan?

Javobi: 60,7 g.

24. CuCl_2 tuzining suvli eritmasidan 500 sekund davomida 2,5A kuchga ega bo'lgan elektr oqimi o'tkazilganda, inert anod sirtida necha litr (n.sh.da) xlor hosil bo'ladi. Uning chiqish unumi 80 foizga teng.

Javobi: 0,12 l

25. Mis (II) – sulfat CuSO_4 tuzining suvli eritmasini elektroliz qilib, olingan sulfat kislotani neytrallash uchun, zichligi 1,05 g/ml bo'lgan 26% li 16 ml kaliy gidroksid eritmasi sarflandi. Katodda necha gramm mis hosil bo'ladi?

Javobi: 1,15 g.

26. 40,95 g suyultirilgan natriy xlorid tuzini elektroliz qilinganda 15,2g natriy metali ajraldi. Mahsulotning chiqish unumini foizda hisoblang.

Javobi: 93,8%.

27. 121,8 g kaliy sulfatning suyqlanmasi elektroliz qilinganda inert elektrodlar yuzasida qaysi moddalar va qancha miqdorda hosil bo'ladi?

Javobi: 54,6 g K; 44,8l SO_2 gazi; 22,4 l O_2 gazi.

VIII bob. DISPERS SISTEMALAR VA SIRT HODISALAR

O'zaro chegara sirtlari rivojlangan ikki yoki bir necha fazadan iborat geterogen sistemalar — dispers sistemalar deb ataladi.

Bu fazalarning biri uzluksiz dispersiyaviy muhit bo'lib, uning hajmiga mayda, qattiq zarrachalar, tomchilar yoki ko'piklar holida dispers faza zarrachalari tarqalgan bo'ladi.

Kolloid eritmalar — dispers sistemalarning shunday turiki, ularda dispers fazaning o'lchami dispersion muhit zarrachalari o'lchamlaridan bir muncha kattaroq bo'ladi.

Kolloid eritmada dispers faza zarrachalarning o'lchami 1–100 nm (nanometr) ga yaqin bo'ladi. Haqiqiy eritmadagi zarrachalarning o'lchamlari esa 1 nm dan kichik, dag'al dispers sistema hisoblanuvchi suspenziya (qattiq jism zarrachalarining suyuqlikda tarqalishidan hosil bo'lgan sistema) va emulsiyalarning (suyuqlik zarrachalarining suyuqlikda tarqalishidan hosil bo'lgan sistemalarning) zarracha o'lchamlari 100 nm dan katta bo'ladi.

Kolloidlar dispers fazaning dispersion muhitga munosabatiga ko'ra ikki turga bo'linadi liofil va liofob. Agar dispers faza dispersion muhitda erisa — liofil, erimasa — liofob kolloid sistema hisoblanadi. Suvda erimaydigan tuzlar, oksidlar, asoslar va nodir metallarning suvdagi dispers sistemalari gidrofob kolloid sistemalar hisoblanadilar. Polimerlarning eritmaları liofil kolloid sistemadir. Shuning uchun polimerlarning eritmalarini o'rganishda kolloid kimyo muhim o'rin tutadi. Suvda eriydigan polimerlar tuproqqa yutilganda tuproqning dispersligi kattalashadi, natijada tuproqning unumdorligi ortadi. Bu sohada akademik K.S.Axmedov rahbarligida O'zbekistonda olib borilgan nazariy va amaliy izlanishlar xalq xo'jaligida muhim ahamiyatiga egadir.

Kolloid sistemaldagi dispers zarrachalar sferik, silindr, ko'pincha nomuntazam shakllarda bo'ladi. Dispers zarrachani eng sodda holda bapqa yoqlarining (a) uzunliklari o'zaro teng muntazam parallelepiped deb, tasvirlash mumkin. Dispers sistemaning disperslilik darajasi (D) deganda, dispers zarrachaning o'lchami — a ga teskari qiymat $D = 1/a$ tushuniladi. Bu o'rinda ko'pincha yana uchinchi atama — solishtirma sirt S_{sol} tushunchasi ham ishlatiladi. U quyidagicha ta'riflanadi: fazalararo

sirtkattaligi S ning faza hajmi V ga nisbati shu fazaning solishtirma sirti deb ataladi:

$$S_{\text{sol}} = \frac{S}{V} \quad (1.8)$$

Bu uch xususiyat (a , $1/a$, S_{sol}) o'zaro chambarchas bog'langan. Agar a kichraysa, $1/a$ va S_{sol} kattalashadi. Disperslik darajasining kattalashishi sistemada sirt hodisalari ahamiyatini oshiradi. Shunday qilib, kolloid sistemalarning miqdoriy belgisi disperslik darajasi bo'lib, uning sifat belgisi geterogenlikdir. Bu ikkala belgi sirt hodisalar bilan chambarchas bog'liq. Geterogenlikning, binobarin, fazalararo sirtning mavjudligi sirt taranglik borligidan darak beradi. Sirt taranglik ayni sistemaning geterogenlik darajasini harakterlaydi: bir-biriga tegib turgan ikkala faza geterogenlik jihatidan o'zaro qancha ko'p farq qilsa, fazalararo sirt taranglik shuncha katta qiymatga ega bo'ladi. Fazalararo sirt yuzasining sirt taranglik koefitsiyentiga ko'paytmasi sirtning erkin energiyasi qiymatini ko'rsatadi:

$$A = \sigma \cdot S \quad (2.8)$$

bu yerda, σ — sirtning 1 sm^2 ga kattalashtirish uchun sarflanadigan ish bo'lib, u sirt taranglik koefitsiyenti deb ataladi.

Kolloid kimyo, yuqori molekular va yuqori dispersli, ya'ni o'ta maydalangan holatga ega bo'lgan fazali dispers sistemalarning xossalari o'rganadi. Dispers sistemalar geterogen (ko'p jinsli) sistemalaridir va o'ta yuqori sirtga ega bo'ladi, shuning uchun ham bunday sistemalarda sirt hodisalari amaliy ahamiyatga ega.

Solishtirma yuza (S_{sol}) — umumiy hajmi 1 sm^3 ni tashkil etadigan moddaning hamma zarrachalari yuzasining yigindisidir. Agar zarrachalarning qirralari 1 sm bo'lgan kub shaklida deb qabul qilinsa, unda solishtirma yuza:

$$S_{\text{sol}} = \frac{S}{V} = \frac{6\epsilon^2}{\epsilon} = \frac{6}{\epsilon} \text{ bo'ladi.} \quad (3.8)$$

Moddalar maydalanganda kub qirralari $0,001 \text{ sm}$ ga teng zarrachalari hosil bo'lsa:

$$S_{\text{sol}} = \frac{6}{0,001} = 6000 \text{ sm}^{-1} \text{ bo'ladi.}$$

Sharsimon shakldagi zarrachalar uchun:

$$S_{\text{sol}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} \text{ bo'ladi.} \quad (4.8)$$

bu yerda, r — sharsimon zarrachalar radiusi. Modda maydalanaverilsa, zarrachalar soni tez oshadi, bir vaqtning o'zida umumiy va solishtirma

yuza ham ortadi hamda sistemada erkin yuza energiya zaxirasi ham ortadi.

MISOLLAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Qirralari ℓ ga teng bo'lgan kubning solishtirma sirti hisoblansin.

$$\text{Yechish: } S_{\text{sol}} = \frac{S}{V} = \frac{6\ell^2}{\ell^3} = \frac{6}{\ell}.$$

2-misol. Radiusi r ga teng bo'lgan sharning solishtirma sirti topilsin.

$$\text{Echish: } S_{\text{sol}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}.$$

3-misol. Moddani maydalaganda uning sirti kattalashadi. Bu hodisani sirtning ribojlanishi deb ataladi. 1 gramm oltingugurt maydalanib, har qaysi tomonining uzunligi 10^{-5} sm ga teng kublarga ajralgan bo'lsa, umumiy sirt yuzasi aniqlansin (oltingugurtning solishtirma massasi $2,07 \text{ g/sm}^3$).

Yechish 1. Birinchi navbatda zarrachaning solishtirma sirti topiladi:

$$S_0 = \frac{S}{V}$$

bu yerda, S_{sol} — solishtirma sirt, S — zarracha sirti. Ko'rilayotgan misolda $S = 6\ell^2$ (ℓ — kubning qirrasi, $\ell = 10^{-5} \text{ sm}$), V — zarracha hajmi. Bu yerda, $V = \ell^3$ bo'lgani uchun:

$$S_{\text{sol}} = \frac{S}{V} = \frac{6\ell^2}{\ell^3} = \frac{6}{\ell} = \frac{6}{10^{-5}} = 6 \cdot 10^5 \text{ sm}^{-1}$$

1 g oltingugurt egallagan hajm topiladi:

$$V_0 = \frac{1}{2,07} = 0,4831 \text{ sm}^3$$

Endi umumiy sirt yuzasi topiladi:

$$S_{\text{um}} = 6 \cdot 10^5 \cdot 0,4831 = 2,9 \cdot 10^5 \text{ sm}^2 \text{ yoki } 29 \text{ m}^2.$$

Demak, umumiy sirt yuzasi 29 m^2 ekan.

4-misol. Qalinligi (a) ga, ikki tomonining uzunligi B ga teng bo'lgan plyonkaning; uzun tomoni B ga, ikki qisqa tomonining har biri (a) ga teng bo'lgan to'sinning (brusok) va hamma tomonlari (a) ga teng bo'lgan kubning umumiy va solishtirma sirtlari topilsin.

Yechish: Plyonkada ikkita sirt bor. Shuning uchun uning umumiy sirti $2 B^2$ ga, uning hajmi $B^2 a$ ga teng. Bundan S_{sol} topiladi:

$$S_{\text{sol}} = \frac{S}{V} = \frac{2B^2}{B^2 \cdot a} = \frac{2}{a}$$

To'sining umumiy sirti $4Ba$ ga teng, hajmi $B \cdot a^2$;
Shu sababli:

$$S_{\text{sol}} = \frac{4Ba}{B \cdot a^2} = \frac{4}{a}$$

Kubning umumiy sirti $6a^2$ ga teng; uning hajmi a^3 , binobarin, solishtirma sirti:

$$S_{\text{sol}} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a} \text{ bo'ladi.}$$

5-misol. Hajmi 1 sm^3 bo'lgan kubning umumiy va solishtirma sirtlari topilsin. Agar uning har qaysi tomoni 10 ga bo'linsa, umumiy va solishtirma sirtlari qanchaga teng bo'ladi?

Yechish. Hajmi 1 sm^3 bo'lgan kubning har qaysi sirti 1 sm^2 dan, hajmi 6 sm^2 ga teng bo'ladi. Binobarin:

$$S_{\text{sol}} = \frac{6 \text{ sm}^2}{\text{sm}^3} = \frac{6}{\text{sm}} = 6 \text{ sm}^{-1}$$

Agar uni 10 bo'lakka bo'lsak, uning hajmi o'zgarmaydi, lekin uning sirti 60 sm^2 bo'lib qoladi. Kubchalar soni 1000 ga yetadi. Hosil bo'lgan kubchalarni yana 10 ga (va bir necha marta 10 ga) bo'linsa, quyidagi jadval kelib chiqadi:

1 sm³ jism maydalanganda umumiy va solishtirma sirtning ortishi

Jadval

Kubning qirrasini, sm	Kublar soni donalar	Umumiy sirt, sm ³	Solishtirma sirt, sm ⁻¹
1	1	6	6
10 ⁻¹	10 ³	6 · 10	60
10 ⁻²	10 ⁶	6 · 10 ²	600
10 ⁻³	10 ⁹	6 · 10 ³	6000
10 ⁻⁴	10 ¹²	6 · 10 ⁴	60000
10 ⁻⁷	10 ²¹	6 · 10 ⁷	6 · 10 ⁻⁷

6-misol. Qirrasining uzunligi 8·10⁻⁶ sm li to'g'ri kublar shaklida maydalangan 0,2 sm³ simobdagi zarrachalar sonini aniqlang. Simobning zichligi 13,546 g/sm³ ga teng.

Yechish. a) 0,2 sm³ simob massasi topiladi: $M_{Hg} = 0,2 \cdot 13,546 = 2,709$ g.

b) bitta zarracha hajmi aniqlanadi: $V = \epsilon^3 = (8 \cdot 10^{-6})^3 = 5,12 \cdot 10^{-16}$ sm³

d) bitta zarracha massasi: $5,12 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 6,94 \cdot 10^{-15}$ g bo'ladi.

e) zarrachalar soni esa:

$$N = \frac{2,709}{6,94 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{14} \text{ bo'ladi.}$$

7-misol. 10⁰C da konsentratsiyasi 50 mg/l ga teng bo'lgan pelargon (C₈H₁₇COOH) kislotasining solishtirma adsorbsiyasi (kmol/m² da) topilsin. Shu haroratda suvning sirt tarangligi 74,22·10⁻³ H/m ga, berilgan kislotada eritmasiniki esa — 57,0·10⁻³ H/m ga teng.

Yechish: Bu yerda quyidagicha formula $\Gamma = -\frac{C_2}{RT} \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} \right)$

qo'llaniladi. Konsentratsiyani kmol / m³ bilan ifodalanadi.

$$M_{K-ta} = 158$$

Eritmaning 1 l da 0,05 g kislotada bo'ladi. Bu eritmaning 1 m³ da esa 0,05 kg kislotada bo'ladi, ya'ni $\frac{0,05}{158}$ K mol/m³ C₁ = 0 unda:

$$\Gamma = - \frac{0,05}{158 \cdot 8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} \left(\frac{57 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{0,05/158} \right);$$

$$\Gamma = - \frac{(-17,22) \cdot 10^{-3}}{8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2$$

$\Gamma > 0$ bo'lgani va $\sigma_2 < \sigma_1$ bo'lgani uchun, adsorbsiya musbatdir.

MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Platina metali zarrachalarini qirralarining uzunligi 10^{-6} sm bo'lgan kubchalarga maydalangan. Platina metalining zichligi $22,4 \text{ g/sm}^3$. Maydalangan 2g platina zarrachalarining umumiy yuzasini hisoblang.

Javobi: $56,08 \text{ m}^2$.

2. Oltin metali qirrachasining uzunligi $5 \cdot 10^{-7}$ sm bo'lgan kubchalarga maydalangan. Oltin metalning zichligi $19,3 \text{ g/sm}^3$. Maydalangan 1 g oltin zarrachalarining umumiy yuzasini hisoblang.

Javobi: $62,18 \text{ m}^2$.

3. Simob zoli diametri $6 \cdot 10^{-6}$ sm bo'lgan sharsimon shaklli zarrachalardan tarkib topgan. $0,5 \text{ sm}^3$ simobdan hosil bo'lgan zarrachalarning yuzasi nimaga teng bo'ladi?

Javobi: 50 m^2 .

4. Kumushning kolloid eritmasida har bir zarracha kub shaklida bo'lib, qirrasining uzunligi $4 \cdot 10^{-6}$ sm va zichligi $10,5 \text{ g/sm}^3$ ekanligini bilgan holda: a) $0,1 \text{ g}$ kumushdan qancha kolloid zarracha hosil bo'lishini; b) hamma kumush zarrachalarining umumiy yuzasi nimaga teng bo'lishini hisoblang.

Javobi: a) $1,488 \cdot 10^{14}$ zarracha; b) $1,429 \text{ m}^2$.

5. Simob zoli diametri $6 \cdot 10^{-6}$ sm bo'lgan sharsimon shaklli zarrachalardan tarkib topgan. a) zarrachalarning umumiy sirt yuzasini; b) Eritmada 1g simob maydalanganda hosil bo'ladigan zarrachalarning umumiy soni nimaga tengligini hisoblang. Simobning zichligi $13,546 \text{ g/sm}^3$.

Javobi: a) $7,381 \text{ m}^2$; b) $6,53 \cdot 10^{14}$ zarracha.

6. Zichligi 1932 kg/m^2 bo'lgan $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ maxsus oltin tegirmonchada maydalanib ezilsa, qirrachasining uzunligi 10^{-8} m li kulbachalar hosil bo'ladi. Bu zarrachalarning umumiy sirt yuzasini hisoblang.

Javobi: $621,12 \text{ m}^2$.

7. Kamforaning kolloid eritmasi 1 sm^3 da 200 mln. diametri 10^{-4} sm ga yaqin bo'lgan kamfora sharchalaridan tashkil topgan. Shunday eritmaning 200 sm^3 dagi kamfora zarrachalarining umumiy sirt yuzasini hisoblang.

Javobi: $0,1256 \text{ m}^2$.

8. Quydagi ma'lumotlarga asoslanib, 20°C da fenolning suvdagi kolloid eritmasidagi dispers fazaning sirt yuzni hisoblang (K mol/m^2).

Fenol konsentratsiyasi, K mol/m^2 0,0156 0,0625

Sirt taranglik, n/m $58,2 \cdot 10^{-3}$ $43,3 \cdot 10^{-3}$

20°C da suvning sirt tarangligi $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ n/m}$ ga teng.

Javobi: $\Gamma_1 = 5,973 \cdot 10^{-9} \text{ K mol/m}^2$;

$\Gamma_2 = 1,209 \cdot 10^{-8} \text{ K mol/m}^2$.

9. 18°C da 20% li sulfat kislotaning sirt tarangligi $75,2 \cdot 10^{-3} \text{ n/m}$ ga tengligini bilgan holda, shu konsentratsiya va shu haroratdagi kislota eritmasining sirt tarangligini hisoblang (K mol/m^2). Suvning shu haroratdagi sirt tarangligi $73,05 \cdot 10^{-3} \text{ n/m}$ ga teng. 20% li sulfat kislotaning zichligi $1,143 \text{ g/sm}^3$.

Javobi: $G = -8,886 \cdot 10^{-10} \text{ K mol/m}^2$.

10. 20°C da 20% li o'yuvchi natriy eritmasining sirt tarangligi $85,8 \cdot 10^{-3} \text{ n/m}$ ga tengligini bilgan holda, shu konsentratsiya va shu haroratdagi ishqor eritmasining sirt tarangligini hisoblang (kmol/m^2) va uning zaryad belgisini aniqlang. 20°C da suvning sirt tarangligi $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ n/m}$ ga teng. 20% li o'yuvchi natriy eritmasining zichligi $1,219 \text{ g/sm}^3$ ga teng.

Javobi: $-5,346 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2$.

IX bob. KOLLOID SISTEMALARNING ELEKTROKINETIK ASSOSLARI

Kolloid zarrachalarning sirti katta bo'lganligi uchun ionlar ularga oson yopishadi, ya'ni adsorbilanadi. Adsorbilangan shu ionlar kolloid eritmalarning barqarorligiga ta'sir etadi. Kolloid eritma ichidagi barcha Zarrachalar bir xil musbat yoki manfiy zaryadga ega bo'lib, bu zarrachalar bir-biridan qochadi, bu esa kolloid eritmani barqaror bo'lishiga olib keladi. Zaryadlangan kolloid zarracha sirti eritmadan qarama-qarshi zaryadli ionlarni tortib olishga intiladi, natijada zarracha bilan suyuqlik orasida xuddi kondensatordagi kabi, qarama-qarshi zaryadli ionlar qavatli, ya'ni qo'sh elektr qavat vujudga keladi.

Suyuqlik qattiq zarrachaga nisbatan (yoki zarracha suyuqlikka nisbatan) harakat qilganida qo'sh elektr qavatning adsorbsion va diffuzion qavatlari chegarasida hosil bo'ladigan potensial, elektrokinetik potensial deyiladi. U ξ harfi bilan belgilanadi va dzeta-potensial deb yuritiladi.

Elektrokinetik potensialdan tashqari yana termodinamik potensial degan tushuncha ham kiritilgan; termodinamik potensial qattiq zarracha sirti bilan suyuqlik o'rtasidagi umumiy potensiallar ayirmasini ko'rsatadi.

Kolloid zarrachalarning tashqi o'zgarmas elektr maydoni ta'sirida harakat qilish hodisasi elektroforez yoki kataforez deyiladi. Elektroforez usulida kolloid zarrachalarning zaryadlarini aniqlash mumkin.

Suyuqlikning elektr maydonida g'ovak jism (diafragma) orqali elektrodlar tomon harakat qilishi elektroosmos deyiladi. Elektroosmos yo'nalishiga qarab, suyuqlik zaryadi ishorasini aniqlash mumkin. Elektroosmos hodisasidan foydalanib oqava suvlarni tozalash usuli topilgan.

Elektroforezda zarrachalarning harakati yo'nalishiga qarab, uning zaryadi ishorasini va elektrkinetik potensialining qiymatini aniqlash mumkin. Kolloid zollarining barqarorligi elektrkinetik (dzeta) potensial qiymatiga bog'liq bo'lib, silindr shaklidagi zarrachalar uchun quyidagicha aniqlanadi:

$$Q = \frac{4 \pi \eta u}{EH} \quad (1.9)$$

bunda, η - muhit qovushqoqligi; u — zarrachalarning elektroforezdagi

tezligi; ϵ — dielektrik doimiylik (o'tkazuvchanlik); H — potensial gradiyenti (berilgan potentsiallar ayirmasi E ning ϵ ga nisbati).

Potensial gradiyentini aniqlash uchun EYUK (E) qiymatini elektrodlar orasidagi masofa (ϵ) ga bo'linadi:

$$H = \frac{E}{\epsilon} \quad (2.9)$$

(1.9) formuladan silindr shaklidagi zarrachalarning elektrokinetik potentsial qiymatini va potentsiallar gradiyenti hisoblanadi.

Sfera shaklidagi zarrachalarning elektrkinetik potentsiali quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$Q = \frac{6 \pi \eta u}{\epsilon H} \quad (3.9)$$

Kolloid zollari zarrachalarining elektrkinetik potentsiali elektrolitlarining konsentratsiyasi va ularning ion zaryadiga bog'liq bo'ladi. Elektrolit konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, ikki elektr qatlami diffuzion qavat shuncha yupqa va muvofiq ravishda elektrokinetik potentsiali ham kichik bo'ladi. Agar diffuzion qavatdagi ionlar adsorbsion qavatga o'tib ketsa, u holda dzeta potentsial qiymati nolga teng bo'ladi.

Elektroforez usulidan foydalanib, sharsimon kolloid sistemalarning dzeta-potentsialini aniqlash mumkin. Dzeta-potentsialini hisoblab topish uchun quyidagi formuladan foydalansa bo'ladi:

$$\xi = \frac{4 \pi \eta u \epsilon}{\xi E}$$

bu yerda, ξ — dzeta-potentsial;

η — suyuqlikning qovushqoqligi,

u — kolloid zarrachaning elektroforez tezligi;

E — elektrod potentsiallari ayirmasi;

ϵ — ikki elektrodlar orasidagi masofa;

ξ — suyuqlikning dielektrik doimiysi.

Bu formula Gelmgols-Smoluxovskiy formulasi nomi bilan yuritiladi.

Kolloid zarracha — kolloid dispers holatdagi oz eriydigan moddadan iborat yadro bo'lib, bu yadroga suyuqlikdagi elektrolit ionlari adsorbiladi. Elektrolit ionlari zolni barqaror qilib turadi, shuning uchun ham bu elektrolit ionli stabilizator deyiladi. Demak, kolloid zarracha atrofiga ionlar adsorbilangan yadrodan iborat kompleksdir. Zarrachaning yadrosi juda ko'p atom yoki molekulalardan iborat neytral modda bo'lib, uni ionlar qurshab turadi. Yadro va unga adsorbilangan ionlar birgalikda

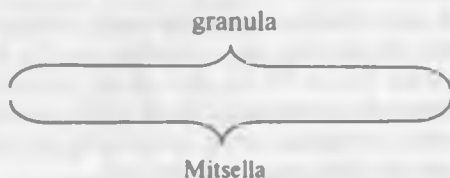
granula yoki kolloid zarracha deyiladi. Granula ma'lum zaryadga ega bo'lgani uchun uning atrofida qarama-qarshi zaryadli ionlar yigindisi vujudga keladi; lekin bu ionlar zarrachaga zaifroq tortilib turadi va dispersiyaviy muhitning bir qismini tashkil qiladi. Granula va uning atrofidagi qarama-qarshi zaryadli ionlardan iborat sistema mitsella deyiladi. Mitsella elektroneytral bo'ladi. Uni qurshab olgan suyuqlik intermitsellar suyuqlik deyiladi. Bu ta'riflarni quyidagicha qisqacha sxema shaklida yozish mumkin:

Granula = yadro + adsorbsiyaviy qavat,

Mitsella = granula + qarama-qarshi zaryadli ionlar,

Zol = mitsella + intermitsellar suyuqlik.

Yoki:



Yadro | adsorbsiyaviy qavat || diffuziyaviy qavat

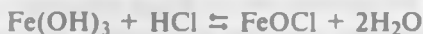
Misol tariqasida temir (III)—gidroksid zolini ko'rib chiqamiz. Bu zolni hosil qilish uchun temir (III) — xlorid eritmasi issiq holatda gidroliz qilinadi. Reaksiyani olib borishda ikki shartga rioya qilish kerak:

1-mayda kristallar hosil bo'lishi uchun reaksiya suyultirilgan eritmalarda o'tkaziladi,

2-elektir qavat hosil bo'lishi uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalar-dan biri ko'p miqdorda olinadi. Gidroliz reaksiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



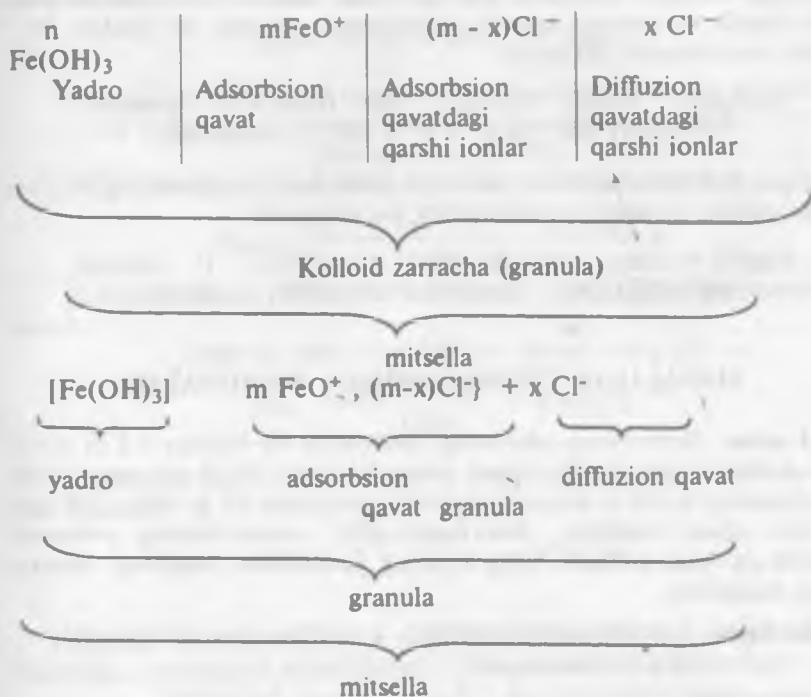
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning sirtidagi molekullari HCl bilan reaksiyaga kirishib, ionli stabillovchi FeOCl molekullarini hosil qiladi:



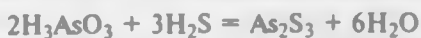
FeOCl molekullari dissotsialanib, FeO^+ va Cl^- ionlarni hosil qiladi:



Tarkibi jihatdan kolloid yadro tarkibiga yaqin bo'lgan ionlar kolloid zarrachalar sirtiga adsorbilanadi degan empirik qoidadan foydalanib, temir (III)-gidroksid zolining tuzilishini quyidagicha shaklda yozish mumkin:



Endi manfiy zaryadli zol sifatida As_2S_3 zolini ko'rib chiqamiz. Bu zolni hosil qilish uchun arsenit kislotaga H_2S ta'sir ettirish kerak; sodir bo'ladigan reaksiya quyidagicha tenglama bilan ifodalanadi:



Eritmada ortiqcha miqdorda bo'lgan H_2S bu sistemada ionli stabill-ovchi rolini o'ynaydi. H_2S ionlarga dissotsialanadi:



Bu ionlardan HS^- ionlari (empirik qoidaga muvofiq) mitsellaning yadrosi As_2S_3 ga adsorbilanadi, Shuning uchun bu sistemada:

$\{m[As_2S_3] nHS^-, (n-x)N^+\}^-$ - granula,
 $\{m[As_2S_3] nHS^-, (n-x)H^+\} + xH^+$ - mitselladir.

Endi, AgBr zolining tuzilishi bilan tanishib chiqamiz. Agar $AgNO_3$ eritmasiga ortiqcha miqdorda KBr qo'shilsa, ionli stabillovchi vazifasini KBr o'taydi va granula manfiy zaryadlanadi, chunki bu vaqtda Br^- ionlari adsorbilanadi; bu yerda:

$m(AgBr)$ - yadro, $\{m[AgBr] \cdot nBr^- (n-x) K^+\}^-$ - granula,
 $\{m[AgBr] nBr^- (n-x) K^+\}^- + xK^+$ - mitselladir.

Agar $AgNO_3$ ortiqcha bo'lsa, ionli stabillovchi vazifasini $AgNO_3$ bajaradi; granula musbat zaryadli bo'ladi; bu sistemada:

$[AgBr]$ - yadro, $\{m[AgBr] nAg^+ (n-x) NO_3^-\}^+$ - granula
 $\{m[AgBr], nAg^+, (n-x)NO_3^-\}^+ + xNO_3^-$ - mitsella.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Elektroforez asbobidagi elektrodlar bir-biridan 0,2 m uzoqlikda joylashtirilgan bo'lib, ularni potensial farqi 240 B ga teng. Muhit qovushqoqligi 0,001 n sek/m², dielektrik konstanta 81 ga teng. Zol zarrachalar silindr shaklida, deb faraz qilib, zarrachasining potentsiali 89,5mB ga teng bo'lgan Al_2S_3 zolining elektroforez vaqtidagi harakat tezligi aniqlansin.

Berilgan: $L = 89,5mB = 0,0895B$; $t = 0,2m$; $E = 240B$; $\epsilon = 81$;
 $\eta = 0,001H.sek/m^2$.

Noma'lum: $u = ?$

Yechish: $u = \frac{LE\epsilon}{4\pi\eta}$ dan zarrachalarning harakat tezligini hisoblab,

so'ng gradiyent potentsiali topiladi:

$$1. H = \frac{\Delta E}{l} = \frac{240}{0,2} = 1200 B/m;$$

$$2. u = \frac{LH\epsilon}{4\pi\eta} = \frac{0,0895 \cdot 81 \cdot 1200}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,001} = \frac{1}{9 \cdot 10^9} = 7,697 \cdot 10^{-5} m/sek.$$

$$\frac{1}{9 \cdot 10^9} - CU \text{ dagi dielektrik o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti.}$$

2-misol. Kumush yodid zolini hosil qilish uchun 20 ml 0,01 n.li kaliy yodid eritmasini 10 ml 0,005 n li kumush nitrat eritmasi bilan aralashtiriladi. Hosil bo'lgan zolning mitsella formulasini yozing.

Yechish: Hosil qilingan kumush yodid zolining reaksiya tenglamasi:



Mitsella tuzilishi, qaysi modda ko'p olinganligiga bog'liq bo'ladi.

10 ml 0,005 n li eritmadagi kumush nitrat massasi topiladi:

$$[\text{Mr}(\text{AgNO}_3) = 170];$$

$$1000 \text{ ml} : 170 \cdot 0,005 \text{ g AgNO}_3 = 10 \text{ ml} : m_{\text{AgNO}_3};$$

$$m_{\text{AgNO}_3} = \frac{10 \cdot 170 \cdot 0,005}{1000} = 0,0085 \text{ g.}$$

20 ml 0,01 n.li eritmadagi kaliy yodid $[\text{Mr}(\text{KCl})=166]$ massasi topiladi:

$$1000 \text{ ml} : 166 \cdot 0,01 \text{ g KI} = 20 \text{ ml} : m \text{ g KI}$$

$$m_{\text{KI}} = \frac{20 \cdot 166 \cdot 0,01}{1000} = 0,0332 \text{ g}$$

0,0085 g kumush nitrat bilan bog'lana oladigan kaliy yodidning massasi topiladi:

$$m_{\text{KI}} = \frac{0,0085 \cdot 166}{170} = 0,0073 \text{ g}$$

Demak, eritmada KI ko'p miqdorda ekan, shuning uchun mitsella yadrosiga yod ionlari adsorbiylanadi. Unda mitsellaning formulasi:

$$[\text{m}(\text{AgI})\text{nJ}^{-(n-x)}\text{K}^+]^x \cdot x \text{ K}^+ \text{ ko'rinishda bo'ladi.}$$

3-misol. Kumush xloridning kolloid eritmasini hosil qilish uchun 25 sm³ 0,02 n li KCl eritmasi 125 sm³ 0,005 n li AgNO₃ eritmasi bilan aralashtiriladi. Hosil qilingan zolning yadrosi, granula va mitsellasining formulalarini yozing.

Yechish: Eritmalardan qaysi biri ko'p miqdorda ekanligi aniqlanadi. KCl ning mg- ekv. miqdori = 25 · 0,02 = 0,05 mg-ekv.

AgNO₃ ning mg-ekv. miqdori = 125 · 0,005 = 0,625 mg-ekv.

Reaksiya uchun 0,5 mg-ekv. KCl ga 0,5 mg-ekv. AgNO₃ kerak bo'ladi. Demak, AgNO₃ ko'p olingan.

Bu misolda: $\text{m}[\text{AgCl}]$ — kolloid zarracha yadrosi

$\{\text{m}[\text{AgCl}] \text{ n Ag}^+ (n-x) \text{ NO}_3^-\}^+$ — granula,

$\{\text{m}[\text{AgCl}] \text{ n Ag}^+ (n-x) \text{ NO}_3^-\}^+ + x \text{ NO}_3^-$ — mitselladir.

Agar qisqa shaklda yozilsa, mitsellaning formulasi quyidagicha bo'ladi:



4-misol. Loy gidrozoli zarrachalarining elektr kinetikaviy potentsiali 48,8 mB ga teng. Elektrodlanga berilgan tashqi potentsiallar ayirmasi 220 B.

Elektrodlararo masofa 44 sm. Zolning qovushqoqligi $10^{-3} \text{ pa} \cdot \text{s}$, dielektrik konstantasi $\epsilon=81$. Zarrachalar sferik shaklga ega. Elektroforez tezligi topilsin.

Yechish. Masalani yechish uchun $\xi = \frac{6 \pi \eta u}{H E}$ va $H = E/\ell$ formulalardan foydalaniladi:

$$H = E/\ell = 220/0,44 = 500 \text{ B/M.}$$

So'ngra u hisoblanadi:

$$u = \frac{\xi H \epsilon}{6 \pi \eta} = \frac{81500 \cdot 0,048}{6 \cdot 3,14 \cdot 0,001} \cdot \frac{1}{9 \cdot 10^9} = 1,165 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

(bu yerda, $\frac{1}{9 \cdot 10^9}$ – elektrik konstanta, ya'ni E_0 ning qiymati).

5-misol. As_2S_3 zolining zarrachalari 10 minut ichida 14,36 mm yo'l bosgan. Tashqi potentsiallar ayirmasi 240 B. Zarrachalar silindrik shaklga ega. Elektrodlararo masofa 30 sm. Muhitning dielektrik konstantasi 81; suspenziyaning qovushqoqligi $1,005 \cdot 10^{-3} \text{ pa} \cdot \text{s}$; dzeta-potensial topilsin.

Yechish: $H = E/\ell$ asosida N topiladi:

$$N = 240 / 0,30 = 800 \text{ B/M.} \quad \xi = \frac{4 \pi \eta u}{\epsilon H} \text{ dan foydalaniladi.}$$

$$u = 14,36 (1000 \cdot 10 \cdot 60 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/S; } \eta = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s.})$$

$$\epsilon = 81 : 9 \cdot 10^9 \text{ f/m; } N = 800 \text{ B/M.}$$

$$E = \frac{4 \pi \eta u}{\epsilon H} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 1,005 \cdot 10^{-3} \cdot 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^9}{81 \cdot 800} = 41,95 \text{ mB.}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR

1) $\text{Fe}(\text{ON})_3$, H_2SiO_3 , As_2S_3 va teng hajmda olingan musbat hamda manfiy zaryadli kumush yodid zollarining zarrachalari elektr maydonida qaysi qutbga yo'naladi?

2) Potensial 48,8 mB bo'lgan tuproq zarrachalarining elektroforez vaqtidagi elektrod potensialining farqi 22 B ga teng. Elektrodlar bir-biridan 0,44 m uzoqlikda joylashtirilgan. Muhit qovushqoqligi 0,001 N.sek/m², dielektrik o'tkazuvchanligi 81 ga teng. Tuproq zolining zarrachalari sfera shakliga ega deb faraz qilib, elektroforez paytidagi zarrachalarning harakat tezliklarini aniqlang.

Javobi: $1,666 \cdot 10^{-5}$ m/sek.

3) Muhit qovushqoqligi 0,00114 n sek/m², dielektrik o'tkazuvchanligi 81 ga teng. Zarrachalarni silindr shaklida deb faraz qilib, gradiyent potensial 1000 B/M, zarracha potensial 58 mB bo'lgan zol zarrachalarining elektroforez vaqtidagi harakat tezligini aniqlang.

Javobi: $3,646 \cdot 10^{-5}$ m/sek.

4) Suyultirilgan kaliy bromid eritmasining ko'p miqdordagi kumush nitrat eritmasi bilan ta'sirlashuvidan hosil bo'lgan kumush bromid zolining mitsella formulasini yozing.

5) 10 ml 0,0001 n bariy xlorid eritmasi bilan shuncha hajmdagi 0,001 n sulfat kislota eritmasi bilan ta'sirlashuvidan hosil bo'lgan bariy sulfat zolining mitsella formulasini yozing.

6) Kumush xloridning manfiy zaryadli zolini olish uchun 25 ml 0,0016 n KCl eritmasiga qanday hajmdagi 0,005 n kumush nitrat eritmasini qo'shish kerak? Zolning mitsella tuzilishini yozing.

7) Sariq qon tuzi $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasiga ko'p miqdordagi temir (III) — xlorid eritmasini qo'shish yo'li bilan hosil qilingan berlin lazuri zolining mitsella formulasini yozing.

8) O'zaro teng og'irlik konsentratsiyasiga ega bo'lgan 2 ta zol bor. Birinchisida dispers faza zarrachalarining o'lchami 10^{-6} sm ga, ikkinchisidiki 10^{-7} sm ga teng. Qaysi zolda osmos bosimi ko'proq va necha marta?

9) Bir xil og'irlik konsentratsiyaga va bir xil sharoitga, ammo disperslik darajasi har xil bo'lgan ikkita zolning osmos bosimini solishtiring: birinchi zoldagi zarrachalar radiusi $30 \cdot 10^{-7}$ sm ga, ikkinchisidiki esa $60 \cdot 10^{-7}$ sm ga teng.

10) Stannat kislota xlorid kislota bilan peptizatsiyaga uchraganda qisman quyidagicha reaksiyaga uchraydi:



Hosil bo'lgan kaliy oksixloridi quyidagicha dissotsialanadi:



Elektroforez usulida aniqlanishicha, stannat kislota zolining granulari manfiy qutb tomon siljiydi. Stannat kislota ning mitsella sxemasini yozing.

11) Nefelometr yordamida 0.245 %li kumush yodidning standart zoli, konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan boshqa kumush yodid zoli bilan solishtirildi. Quyidagicha eksperiment ma'lumotlari olindi: $h_1 = 5,0$; $h_2 = 10,0$. Tekshirilgan kumush yodid zolining konsentratsiyasi aniqlansin.

12) 0,02 l 0,01 n-li KI eritmasiga 0,028 l 0,005 n kumush nitrat tuzi eritmasi qo'shib AgI zoli hosil qilingan. Bu zolning zarrachasi musbat zaryadlimi yoki manfiy zaryadlimi? Shu kolloid sistema mitsellasining formulasini yozing.

13) AlCl_3 tuzi eritmasiga ko'p miqdorda vodorod sulfid yuborib, Al_2S_3 ning zoli hosil qilingan. Reaksiya sharoitini nazarga olib, hosil bo'lgan zol mitsellasining zaryadi qanday ishorali ekanligini aniqlang, uning tuzilish sxemasini yozing.

14) 0,008 N KBr va 0,009 N AgNO_3 eritmalaridan teng hajmda aralashtirish natijasida kumush bromid zoli hosil qilingan. Shu zol zarrachasining zaryadi va mitsellaning tuzilish formulasini yozing.

15) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ning 0,035 l 0,003 n eritmasiga 0,0025 M K₂S eritmasidan qancha qo'shilganida yodid zoli hosil bo'ladi? Shu zol mitsellasining formulasini yozing.

X bob. KOAGULATSIYA HODISASI

Modda kolloid holatga o'tganida uning sirti juda ortib ketadi.

Shuning uchun kolloid eritmalarida dispers faza bilan dispersiyaviy muhit orasida chegara sirtning potensial energiyasi katta bo'ladi. Erkin energiya minimumga intiladi, kolloid eritma fazalar o'rtasidagi sirt energiyani kamaytirishga intiladi. Shu sababli, kolloid zarrachalar yiriklashib, umumiy sirtini kamaytiradi. Kolloid eritma zarrachalarining bir-biri bilan qo'shilib, yiriklashish hodisasi koagulatsiya (koagullanish) deyiladi. Yiriklashgan zarrachalar og'irlik kuchi ta'siri ostida eritmaning yuqori qismlaridan past qismlariga tusha boshlaydi, nihoyat zarrachalar eritmadan ajraladi. O'z-o'zicha bo'ladigan koagullanish ancha uzoq vaqt davom etadi. Koagulatsiyani turli vositalar yordamida tezlatish mumkin.

Koagullanish uch xil yo'l bilan: zolga elektrolit qo'shish, zolga boshqa kolloid qo'shish va zolni qizdirish yo'li bilan tezlashtiriladi. Kolloid kimyo sohasida dastlab ishlagan olimlar Selmi, Grem va Faradey metallarning gidrozollariga elektrolit qo'shilganida koagullanish ro'y berishini kuzatganlar. Faradey bu hodisani oltin gidrozolida kuzatgan. Elektrolit qo'shilganida vujudga keladigan koagullanishni mukammal o'rganish quyidagi xulosalarga olib keladi:

1. Agar kolloid eritmaga har qanday elektrolitdan yetarli miqdorda qo'shilsa, koagullanish sodir bo'ladi. Koagullanish sodir bo'lganligini bevosita ko'rish mumkin bo'lsa, u ochiq koagullanish, ko'rish mumkin bo'lmasa, yashirin koagullanish deyiladi.

2. Ochiq koagullanish bo'lishi uchun elektrolit konsentratsiyasi koagulatsiya konsentratsiyasi (koagullanish chegarasi) qiymatidan ortiq bo'lishi kerak.

3. Koagullanishga elektrolitning faqat bir ioni (kolloid zarracha zaryadiga qarama-qarshi zaryadli ioni) sabab bo'ladi. Musbat zaryadli kolloidlar anionlar ta'siridan, manfiy zaryadli kolloidlar esa kationlar ta'siridan koagullanadi.

Ayni kolloidning koagullanish chegarasi birinchi navbatda koagullayotgan ion valentligiga bog'liq bo'ladi. Koagullayotgan ionning valentligi katta bo'lsa, uning koagullash xususiyati ham kuchli bo'ladi. Tajriba ko'rsatishicha, agar bir valentli kationning koagullash xususiyatini 1 desak, ikki valentli kationniki taxminan 70, uch valentli kationniki esa

taxminan 550 bo'ladi. Elektrolitning koagullanish konsentratsiyasi (koagullanish chegarasi) 11 zolga qo'shilgan elektrolitning milli mol miqdorlari bilan ifodalanadi.

Shulse va Gardi elektrolit ionining valentligi bilan uning koagullash kuchi orasidagi bog'liqlikni aniqlaganlar. Shulse-Gardi qoidasi deyiladigan bu bog'liqlik quyidagicha ta'riflanadi: koagullovlchi ionning valentligi qancha katta bo'lsa, uning koagullash kuchi shuncha ko'p va koagullanish konsentratsiyasi kam bo'ladi.

Koagullanish sodir bo'lishining nazariy jihatdan eng sodda jarayonini quyidagicha tasavvur qilish mumkin: agar ikkita zarracha bir-biri bilan bir marta to'qnashgandayoq o'zaro birikib, yirikroq zarracha hosil qilsa, koagullanish tez koagullanish deyiladi va uning tezligi kolloid zarrachalarining broun harakati intensivligiga bog'liq bo'ladi, lekin qo'shiladigan koagullovlchi elektrolit konsentratsiyasiga bog'liq emas. Agar koagullanish tezligi koagullovlchi elektrolit konsentratsiyasiga bog'liq bo'lsa, bunday koagullanish sust koagullanish deyiladi. Tez koagullanish nazariyasi 1916-yilda M. Smoluxovskiy tomonidan yaratilgan.

Kolloid eritmalarga elektrolitlar aralashmasi qo'shilganda uch hol bo'lishi mumkin:

1. Bir elektrolitning koagullash qobiliyati ikkinchi elektrolitnikiga qo'shiladi. Bu hodisa elektrolit ta'sirining additivligi deyiladi.

2. Bir elektrolitga ikkinchi elektrolit qo'shilganda birinchi elektrolitning koagullanish ta'siri kuchayadi. Bu hodisa sensibilizatsiya deyiladi. Bunda zolga birinchi elektrolitdan $C_{01}/2$ mmol/l qo'shilgan bo'lsa, koagullanishni vujudga keltirish uchun ikkinchi elektrolitdan $C_{02}/2$ mmol/l emas, masalan, $C_{02}/3$ mmol/l qo'shish kerak bo'ladi.

3. Bir elektrolitning koagullash ta'siri boshqa elektrolit qo'shilganda kamayadi. Bu hodisa antagonizm deb ataladi.

Kolloid eritmalarining elektrolitlar ta'siridan koagullanishini o'rganish natijasida kolloidlarning qayta zaryadlanish hodisasi aniqlandi. Biz bu hodisani platina zolining temir (III)-xlorid ta'siridan koagullanishi misolida ko'rib chiqamiz.

Platina gidrozoli manfiy zaryadli; uning tuzilishini quyidagicha tasvirlasa bo'ladi:

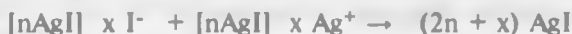


Ana shu zolga FeCl_3 eritmasidan qo'shib borilsa va uning konsentratsiyasi 0,0833 mmol/l dan kam bo'lsa, zolda koagullanish bo'lmaydi, u manfiy zaryadligicha qoladi. Agar qo'shilgan elektrolitning konsentratsiyasi 0,0833 mmol/l dan ortiq (masalan, 0,2222 mmol/l) bo'lsa, platina zoli batamom koagullanadi. Agar elektrolit konsentratsiyasi 0,3333 yoki

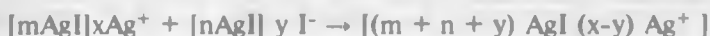
0,667 mmol/l bo'lsa, koagullanish umuman sodir bulmaydi, chunki bunday zol musbat zaryadlanib qoladi.

Kolloidlarning kolloidlar bilan koagullanishi (o'zaro koagullanish) ularning zaryadiga va konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Masalan, AgI ning musbat va manfiy zollari o'rtasida (ular ekvivalent miqdorida olinganda) bo'ladigan o'zaro koagullanishni quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:



Agar musbat zaryadli zoldan ortiq miqdorda qo'shilgan bo'lsa, zol musbat zaryadli bo'lib qoladi va koagullanmaydi:



Kolloid eritmaning loyqalanishi, keyinchalik cho'kmaga tushishi va zol rangining o'zgarishi koagullanish sodir bo'lganligining belgilari hisoblanadi. Zolni koagullanishga uchratish uchun kerak bo'ladigan elektrolitning minimal miqdori zolning koagullatsiya chegarasi deb ataladi. Baraz qilaylik elektrolitning dastlabki konsentratsiyasi C , uning koagullanishni paydo qilgan hajmi V bo'lsin. Unda ayni hajmdagi elektrolitning millimollar soni $C \cdot V \cdot 1000/1000 = C \cdot V$ ga teng bo'ladi. Koagullanish chegarasi, odatda, 1 l zol uchun hisoblanadi. Agar tajriba uchun ω ml zol olingan bo'lsa, zolning koagullanish chegarasi $\gamma = S \cdot V \cdot 1000/\omega$ formula bilan hisoblab topiladi. Odatda, quyidagicha formuladan foydalaniladi:

$$\gamma = \frac{N \cdot V_{el} \cdot 1000}{V_{el} + \omega}$$

bu yerda, N – elektrolitning g.ekv./l lar bilan ifodalangan konsentratsiyasi; V_{el} – elektrolit eritmasining hajmi; ω – zolning litrlar bilan ifodalangan hajmi; γ – elektrolitning koagullash chegarasi.

DLFO (Deryagin, Landau, Fervey, Overbek) nazariyasiga muvofiq Shulze-Gardi qoidasi quyidagicha nisbat ko'rinishini oladi:

$$S^+_{el} : C^{2+}_{el} : C^{3+}_{el} = 1 : \frac{1}{26} : \frac{1}{36} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729}$$

yoki

$$S^+_{el} : C^{2+}_{el} : C^{3+}_{el} = 729 : 11 : 1 \text{ (mmol/l hisobida).}$$

Bu nisbat tajribada topilgan nisbatga yaqin keladi.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Manfiy zaryaglangan As_2S_3 zoliga 0,0025 n.li $BaCl_2$ tuzi eritmasi ta'sir ettirib koagullanishga uchratilganda 10 ml zol + 2,5 ml suv + 2,5 ml elektrolit eritmasi solingan probirkada koagullanish sezilmaydi, lekin uning yonidagi (10 ml zol + 3 ml elektrolit eritmasi + 2 ml suv) probirkada loyqalanish kuzatiladi. Shunga asoslanib As_2S_3 zolining koagullanish chegarasi γ topilsin.

Yechish. $\gamma = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{\omega}$ formuladan foydalaniladi, unda

$$\gamma = \frac{0,0025 \cdot 2,75 \cdot 1000}{10} = 0,7 \text{ mmol/l yoki } 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l kelib}$$

chiqadi.

2-misol. Uchta kolbaning har biriga 0,01 l dan kumush xlorid zoli solingan. Kolbalardagi zollarni koagullash uchun birinchi kolbaga 1 n. li natriy nitrat $NaNO_3$ dan 0,002 l, ikkinchi kolbaga 0,01 n.li $Ca(NO_3)_2$ eritmasidan 0,012 l, uchinchi kolbaga 0,001 n.li $Al(NO_3)_3$ eritmasidan 0,007 l qo'shilgan. Uchala kolbada ham koagullanish sodir bo'lgan. Elektrolitlar ta'sirida zollarning koagullanish chegaralari topilsin. Zol zarrachalari zaryadining ishorasi aniqlansin.

Yechish. Zolni koagullash uchun yetarli bo'lgan elektrolitning minimal konsentratsiyasi millimol/l yoki mg-ekv/l lar bilan ifodalanadi. Uni hisoblash uchun

$$\gamma = \frac{N \cdot V_{el} \cdot 1000}{V_{el} + \omega}$$

formuladan foydalaniladi. Ishlatilgan uchta elektrolit uchun γ larni quyidagicha hisoblanadi.

$$NaNO_3 \text{ uchun } \gamma = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = \frac{2}{0,012} = 166,7 \text{ mg-ekv/l,}$$

$$Ca(NO_3)_2 \text{ uchun } \gamma = \frac{0,01 \cdot 0,0012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = \frac{0,12}{0,022} = 5,45 \text{ mg-ekv/l,}$$

$$Al(NO_3)_3 \text{ uchun } \gamma = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = \frac{0,007}{0,017} = 0,41 \text{ mg- ekv/l.}$$

Demak, zolni koagullash uchun $Al(NO_3)_3$ dan eng kam miqdorda talab qilinadi. Ishlatilgan uchala elektrolit tarkibida bir xil anion NO_3^-

va uch xil kation Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} borligini nazarda tutib, zol mitsel-lasining zaryadi manfiy ishorali, degan xulosaga kelinadi. Topilgan qiy-matlar orasidagi nisbat $1 : 11 : 407$ ni tashkil etadi.

3-misol. Zarrachalari musbat ishoraga ega bo'lgan aluminiy gidroksid zolini koagullovlavchi KNO_3 eritmasining minimal konsentratsiyasi (zolning koagullanish "chegarasi") $60,0 \text{ mmol/l}$ ra teng bo'lsa, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasi ta'siridan ana shu zolning koagullanish chegarasi topilsin.

Yechish. Koagullatsiyani vujudga keltiradigan ionning zaryad ishorasi zol zarrachasining zaryad ishorasiga qarama-qarshi bo'lishi kerak. Koagullovlavchi ionning zaryadi kattalashganida uning koagullash kuchi ortadi. Bir, ikki va uch zaryadli koagullovlavchi elektrolitlar ta'siridan zolning koagullanish chegaralari orasida quyidagicha nisbat bo'p:

$$C^+_{el} : C^{2+}_{el} : C^{3+}_{el} = 729 : 11 : 1$$

Binobarin, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ta'siridan zolning koagullanish chegarasi KNO_3 ishlatilgan holdagidan 729 marta kichikdir:

$$\gamma = \frac{60,0}{729} = 0,082 \text{ mmol/l}$$

4-misol. Hajmi $5 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ bo'lgan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zolini koagullash uchun 3 n. li KCl eritmasidan $4 \cdot 10^{-3} \text{ l}$, 0,02 n. li kaliy sulfat eritmasidan $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ l}$, 0,0005 n. li kaliy ferrotsianid eritmasidan $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ qo'shilgan. Shu koagulatorlarning koagullash xususyatini va bir-biriga nisbatan koagullash xossasining ustunligini aniqlang.

Berilgan: $v_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ l}$; $v_2 = 4 \cdot 10^{-3}$; $v_3 = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ l}$; $C_1 = 3 \text{ n.}$; $C_2 = 0,02 \text{ n.}$; $C_3 = 0,0005 \text{ n.}$

Yechimi : 1) har bir elektrolitning mmol miqdori hisoblanadi:

a) $m_1 = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 3 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$;

b) $m_2 = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/l}$;

d) $m_3 = 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0005 = 1,95 \cdot 10^{-6} \text{ mmol/l}$.

Zol bilan elektrolitning umumiy hajmi hisoblanadi:

a) $V = (5+4) \cdot 10^{-3} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ l}$;

b) $V = (5+0,5) \cdot 10^{-3} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ l}$;

d) $V = (5+3,9) \cdot 10^{-3} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ l}$.

Har bir elektrolitning 1 l hajmdagi koagullovlavchi modda miqdori hisoblanadi:

$$a) C_1 = \frac{m_1 \cdot 1000}{V_1} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{9 \cdot 10^{-3}} = 1333,3 \text{ mmol/l};$$

$$b) C_2 = \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1000}{5,5 \cdot 10^{-3}} = 1,82 \text{ mmol/l};$$

$$d) C_3 = \frac{1,95 \cdot 10^{-6} \cdot 1000}{8,9 \cdot 10^{-3}} = 0,219 \text{ mmol/l}.$$

Har bir elektrolitning koagullash xususiyati $R = \frac{1}{C}$ deb, qabul qilingan:

$$a) P_1 = \frac{1}{1333,3} = 7,5 \cdot 10^{-4}; \quad b) P_2 = \frac{1}{1,82} = 0,549$$

$$d) P_3 = \frac{1}{0,219} = 4,57.$$

Elektrolitlarning bir-biriga nisbatan koagullash xossasi necha marta ortiqligi hisoblanadi:

$$P_1 : P_2 : P_3 = 7,5 \cdot 10^{-4} : 0,549 : 4,57 = 1 : 732 : 6093.$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MASALALAR

1. Qaynoq suvga oz miqdorda temir (III) – xlorid eritmasidan qo‘shib, temir (III)–gidroksid zoli olingan. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zolining mitsella tuzilishini yozing. Zol hosil qilish uchun quyidagicha elektrolitlardan qaysi birining koagullovchi chegarasi eng kichik bo‘ladi: NaCl , CaCl_2 , AlCl_3 ?

2. 10 ml kumush yodid zolining koagullanishi uchun, 0,05 mmol/l konsentratsiyali bariy nitrat tuzining eritmasidan 0,45 ml kerak bo‘ladi. Koagullanish chegarasini toping.

3. 1000 ml aluminiy gidroksid zolining koagullanishini amalga oshirish uchun kaliy dixromat eritmasidan qancha miqdor kerak? $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning konsentratsiyasi 0,01 mol/l, koagullanish chegarasi 60 mmol / l.

4. Bir zolning NaNO_3 ta’sirida koagullanish chegarasi $\gamma = 250,0$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ta’sirida $\gamma = 20,0$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ta’sirida $\gamma = 0,5 \text{ mg-ekv/l}$ ga

teng. Bu elektrolitlarning qaysi ionlari koagullovluchi ionlar ekanligini aniqlang. Zol zarrachasining zaryadini toping.

5. Agar bir zolning 0,015 litrga 0,1 n Na_2SO_4 eritmasidan 0,003 l qo'shilsa, koagullanish sodir bo'ladi. Na_2SO_4 ishtirokida zolning koagullanish chegarasi topilsin.

Javobi: $\gamma = 16,67 \text{ mg-ekv/l}$.

6. Zarrachalari manfiy zaryadga ega bo'lgan silikat kislota zolini koagullash uchun CrCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 kabi tuzlardan foydalanish mumkin. Bu elektrolitlar ta'sirida zolning koagullanish chegaralari γ_1 , γ_2 va γ_3 orasidagi nisbatlarning son qiymatlari topilsin.

7. 0,025 l As_2S_3 zolini koagullash uchun 0,0002 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ eritmasidan foydalangan. Agar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ishtirokida zolning koagullanish chegarasi $\gamma = 0,067 \text{ mg-ekv/l}$ ga teng bo'lsa, koagullanish sodir bo'lishi uchun bu eritmadan qancha hajm kerak bo'ladi?

Javobi: 0,003l.

8. Uchta kolba olib, ularning har biriga 0,1 l dan temir (III) — gidroksid zoli solingan. Koagullanish sodir bo'lishi uchun birinchi kolbaga 1 n NH_4Cl eritmasidan 0,01 l, ikkinchi kolbaga 0,01 n Na_2SO_4 eritmasidan 0,063 l va uchinchi kolbaga 0,001 n Na_3PO_4 eritmasidan 0,037 l qo'shiladi. Har qaysi elektrolitning zolni koagullash chegarasi γ topilsin; zol zarrachasining zaryad ishorasi aniqlasin.

Javobi: 1) 90,9 mg-ekv/l; 2) 3,86 mg-ekv/l; 3) 0,27 mg-ekv/l.

9. Mis (II) — gidroksid zoli hosil qilish uchun 0,001 n.li $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzi eritmasidan 0,25 l olib, unga 0,05 n NaOH eritmasidan 0,1 l qo'shilgan. Bu zolda koagullanish sodir bo'lishi uchun KBr , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 kabi elektrolitlardan foydalanish mumkin. Ana shu elektrolitlarning qaysi biri eng kichik koagullanish chegarasiga ega ekanligini aniqlang.

10. Zarrachalari manfiy zaryadga ega bo'lgan kumush yodid zolini koagullanishga uchratish uchun LiNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ va $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kabi elektrolitlardan foydalanish mumkin. Litiy nitrat ishlatilganida $\gamma = 165 \text{ mmol/l}$ ekanligi topilgan. Shunga asoslanib, $\text{Va}(\text{NO}_3)_2$ va $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ishtirokida zolning koagullanish chegaralari topilsin.

Javobi: 0,226 mmol/l; 2,486 mmol/l.

11. Zarrachalari musbat ishoraga ega bo'lgan kumush bromid zolida koagullanish sodir bo'lishi uchun bu zolning 0,1 n K_2SO_4 eritmasidan 0,0015 l qo'shishga to'g'ri keldi. Uning koagullash chegarasi topilsin.

Javobi: 1,48 mg-ekv/l.

12. Mishyak sulfid zolining 0,05 litrini koagullanishga uchratish uchun 2 n NaCl eritmasidan 0,005 l, 0,03 n Na_2SO_4 eritmasidan 0,005 l,

0,0005 n $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasidan 0,004 l qo'shildi. Shu elektrolitlardan qaisi biri ishtirokida zolning koagullanish chegarasi (γ) eng kichik qiymatga ega?

Javobi: 0,037 mg-ekv/l.

13. Mishyak (III)—oksid zolida koagullanish sodir bo'lishi uchun AlCl_3 eritmasidan foydalanilganida $\gamma = 0,093$ mg-ekv/l ekanligi aniqlangan. 0,125 l zolni koagullash uchun noma'lum konsentratsiyadagi AlCl_3 eritmasidan 0,0008 l qo'shishga to'qri kelgan. Shu eritmaning konsentratsiyasi topilsin.

Javobi: 0,015 n.

14. Kolloid zolini koagullovchi elektrolitlarning konsentratsiyalari (mmol/l) quyidagicha berilgan:

$$S_{\text{KNO}_3} = 500; \quad C_{\text{MgCl}_2} = 0,717; \quad C_{\text{AlCl}_3} = 0,093;$$

$$C_{\text{NaCl}} = 51,0; \quad C_{\text{MgSO}_4} = 0,810; \quad C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 0,095.$$

Zollarning zaryad belgilarini aniqlang.

15. Kumush yodid zoliga qo'shiladigan elektrolitlarni koagullovchi konsentratsiyalari (mmol/l) quyidagicha berilgan:

$$C_{\text{KCl}} = 256,0; \quad C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 6,0; \quad C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 0,067;$$

$$C_{\text{KNO}_3} = 260,0; \quad C_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} = 7,0; \quad C_{\text{AlCl}_3} = 3,3 \cdot 10^{-2}.$$

Berilgan zollarning zaryad belgilarini va har bir qo'shilgan elektrolitning koagullovchi xossasini aniqlang.

XI bob. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR

Yuqori molekularli moddalar eritmalarining liofob kolloid sistemalardan asosiy farqi shundaki, ular xuddi quyi molekularli modda (masalan, qand) eritmali kabi, termodinamikaviy jihatdan barqaror bo'ladi. Shunga muvofiq, yuqori molekularli moddalarning eritmalarida haqiqiy muvozanat qaror topa oladi. Biroq bu muvozanat asta-sekin qaror topadi. Bu jihatdan yuqori molekularli moddalarning eritmali quyi molekularli moddalarning eritmalaridan farq qiladi.

Molekularli tarkibida o'zaro kovalent bog'lanishlar orqali birikkan yuz, ming va o'n minglarcha atomlar bo'ladigan birikmalar yuqori molekularli birikmalar (YUMB) deb ataladi. Haqiqatan ham polimerlarning molekula massalari o'n ming uglerod birligidan tortib, to bir necha millionlarga bo'ladi. Masalan, tabiiy polimer sellulozaning molekula massasi bir million uglerod birligidan ortiqdir. Tabiatda selluloza, oqsil, glikogen (go'sht tarkibidagi polimer modda), kraxmal, kauchuk va boshqa polimerlar ko'p tarqalgan. Hozirgi vaqtda polimerlarning juda ko'p turi sun'iy yo'l bilan olinmoqda; sanoatda polimerlar ishlab chiqarish tez sur'atlar bilan taraqqiy qilmoqda. Kapron, neylon, lavsan, viskoza va atsetat ipaklar, nitron va boshqa sun'iy junlar sintetikaviy yo'l bilan olinadi. Polimerlardan har turli buyumlar yasashning osonligi, polimerlar ishlabchiqarishni hozirgi zamon sanoatining muhim sohalaridan biriga aylantirdi. Polimerlar qora, ayniqsa, rangli metallarni ko'p miqdorda tejashga yordam beradi. YUMB lar quyi molekularli moddalarning — monomerlarning polimerlanishidan hosil bo'ladixil monomerlarning birga polimerlanish mahsulotlari sopolimerlar deb ataladi. Masalan, vinilxlorid bilan vinilatsetatlar bunga misol bo'la oladi.

Agar monomerlardan polimerlarning hosil bo'lish jarayoni suv, spirt va boshqa quyi molekularli moddalar ajralib chiqishi bilan sodir bo'lsa, bu jarayon polikondensatlanish deyiladi. Masalan, aminokislotalar polikondensatlanganda polipeptidlar hosil bo'ladi va suv ajralib chiqadi.

Hayot uchun nihoyatda katta ahamiyatga ega bo'lgan oqsillar (proteinlar) ham yuqori molekularli birikmalardir. Oqsillar aminokislotalardan tuzilgan bulib, suvda gidrolizlanganda oxirgi mahsulot sifatida α - aminokislotalar hosil bo'ladi.

YUMBlarning eng muhim mexanikaviy xossalari molekulalararo bog'larning harakteriga va ularning puxtaligiga bog'liq bo'ladi.

Polimer materiallarning mexanikaviy xossalari harorat o'zgarishi bilan kuchli o'zgaradi. Haroratning past-yuqoriligiga qarab, polimerlarning shishasimon (elastik-qattiq), yuqori elastik (kauchuksimon) va quyuq oquvchan (kiyomsimon) holatlarda bo'ladi. Harorat ko'tarilganida polimer yuqori elastik holatga o'tadi. Shishasimon holatdan yuqori elastik holatga o'tish harorati polimerning shishalanish (yoki yumshalish) harorati (T_{SH}) deyiladi.

Polimerning yuqori — elastik holatdan kimyosimon holatga o'tish harorati polimerning oquvchanlik harorati ($Toq.$) deb ataladi.

YUMB eritmaları past molekularli modda eritmalaridan asosan juda qovushqoqligi bilan farq qiladi. YUMB eritmaları qovushqoqligining kattaligiga sabab shuki, erigan modda molekularli katta va ular ipsimon tuzilgan bo'ladi. Bu kabi molekularli erituvchi harakatiga ko'ndalang joylashib qolsa, u harakatga katta qarshilik ko'rsatadi.

YUMB eritmalariga ko'p miqdorda elektrolit qo'shilganida erigan moddaning ajralib chiqishi "tuzlanish" deyiladi.

Jism shaklining biror kuch ta'sirida o'zgarishi deformatsiya deb yuritiladi. Kuch G ning sirt S ga nisbati $\tau = G/S$ siljish kuchlanishi deb ataladi. Nisbiy deformatsiya $\gamma = \epsilon / L$ bilan ifodalanadi. Uning qiymati jism ichidagi hajm elementining nisbiy siljishi dx/dz ga teng: $V = dx/dz$. Ingliz tabiatshunosi Robert Guk qonuniga muvofiq elastik jismdagi deformatsiya, jismga ta'sir etgan siljish kuchlanishiga to'g'ri proporsionaldir:

$$\gamma = K \cdot \tau \text{ yoki } \tau = G \cdot \gamma$$

bu yerda, K — proporsionallik koeffitsiyenti. $G = \frac{\ell}{K}$ elastiklik moduli deb ataladi.

Nyuton qonuniga muvofiq tashqi kuch ta'sirida vujudga kelgan kuchlanish siljish tezligi gradiyentiga proporsional bo'lib, suyuqlik qavatlar orasidagi qovushqoqlikni yengish uchun sarflanadi:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \text{ yoki } \tau = \eta \frac{du}{dx}$$

bu yerda, $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ suyuqlikning qovushqoqligi (yoki ichki ishqalanish).

Moddalarning qovushqoqligi bir-biridan keskin farq qiladi. Masalan, Suvning qovushqoqligi $20^{\circ}C$ da 10^{-2} puazga (g/sm·Cga) yoki 10^{-3} Pa·s

ga teng. Qattiq jaslarning qovushqoqligi 10^{15} - 10^{20} Pa s ga cha katta bo'lishi mumkin.

YUMB eritmalarining qovushqoqligi harorat ko'tarilishi bilan haqiqiy eritmalarning qovushqoqligiga qaraganda tezroq pasayadi, chunki harorat ko'tarilganda eritmada ichki strukturalarning mustahkamligi zaiflashadi. YUMB eritmalarning qovushqoqligini xususiyati uchun quyidagicha kattaliklardan foydalaniladi:

η_{nisb} — polimer eritmasining nisbiy qovushqoqligi; uni xisoblash uchun polimer eritmasining qovushqoqligi η ni erituvchining qovushqoqligiga η_0 ga bo'lish kerak:

$$\eta_{\text{nisb}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

η_{sol} — solishtirma qovushqoqlik:

$$\eta_{\text{sol}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

$\eta_{\text{kelt.}}$ = “keltirilgan” qovushqoqlik — solishtirma qovushqoqlikni eritma konsentratsiyasiga nisbati:

$$\eta_{\text{kelt.}} = \frac{\eta_{\text{sol}}}{C}$$

$[\eta]$ — harakteristik qovushqoqlik. Polimer eritmasining konsentratsiyasi nolga intilayotgan sharoitdagi “keltirilgan” qovushqoqligi polimer eritmasining harakteristik qovushqoqligi deb ataladi:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sol}}}{C}$$

polimer eritmasining harakteristik qovushqoqligi bilan uning molekula massasi (M) orasida quyidagicha bog'lanish mavjud:

$$[\eta] = K M^\alpha$$

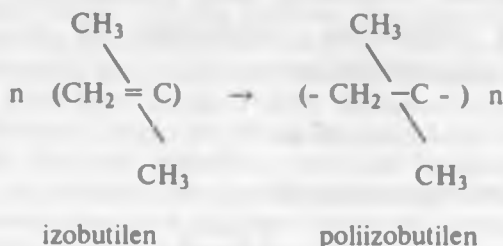
bu yerda, K — ayni polimer gomologik qatorning hamma a'zolariga xos doimiy;

α — polimer gomologik qatori uchun doimiy konstanta; uning qiyamati 0,55-0,85 oralig'ida bo'ladi.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR

1-misol. Izobutilendan molekula massasi 56280 ga teng bo'lgan poliizobutilen hosil qilingan. Polimerlanish darajasi topilsin.

Yechish. Izobutilen (monomer) polimerlanganida poliizobutilen (polimer) hosil bo'lish reaksiyasini quyidagi sxema tarzida yozish mumkin:

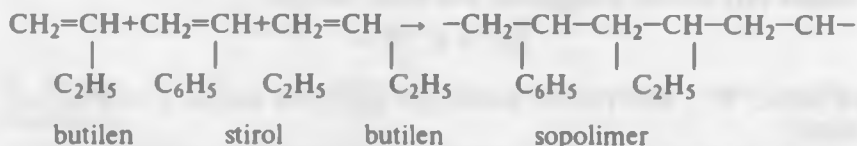


Polimerlanish darajasi n deganda polimerlanish vaqtida monomerning necha molekulasidan polimerning bitta makromolekulasi hosil bo'lishini ko'rsatuvchi son tushuniladi. Butilenning molekula massasi 56 ga teng, polimerning o'rtacha molekula massasi esa 56280. Binobarin, polimerlanish darajasi n quyidagicha topiladi:

$$n = \frac{56280}{56} = 1005$$

2-misol. Stirol va butilenni 2:1 molar nisbatda bir-biriga qo'shib, sopolimer hosil qilingan. Reaksiya tenglamasi yozilsin. Agar reaksiyaning unumi 75% bo'lsa, 125 kg sopolimer hosil qilish uchun necha kg butilen va necha kg stirol kerak bo'ladi?

Yechish. 1. Berilgan masalada butilen bilan stirolning sopolimerlanish reaksiyasining tenglamasi quyidagicha bo'ladi:



Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning molar massalari hisoblanadi:
 $M(\text{stirol}) = 104 \text{ g/mol}$; $M(\text{butilen}) = 56 \text{ g/mol}$.

Ikki mol butilen va 1 mol stiroidan iborat "zveno" ning molekula massasi: $M = 2 \cdot 56 + 104 = 216$. Nazariy jihatdan 125 kg sopolimer hosil qilish uchun kerak bo'ladigan stirol miqdori topiladi:

$$216 : 104 = 125 : x, \quad x = \frac{104 \cdot 125}{216} = 60,17 \text{ kg.}$$

Reaksiya unumi 75% bulgani uchun stiroidan nazariy miqdorga qaraganda ko'proq bo'lishi kerak:

$$60,17 \cdot \frac{100}{75} = 80,23 \text{ kg.}$$

Nazariy jihatdan butilen miqdori:

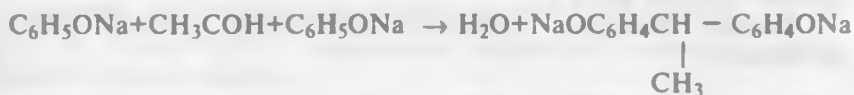
$$216 : 112 = 125 : u, \quad u = \frac{125 - 112}{216} = 64,83 \text{ kg bo'lishi kerak.}$$

Reaksiya unumi 75% ekanligi nazarga olinsa, butilendan

$$64,83 \cdot \frac{100}{75} = 86,44 \text{ kg kerak bo'ladi.}$$

3-misol Atsetaldegid va natriy fenolyat orasida sodir bo'ladigan polikondensatlanish reaksiyasining sxemasi tuzilsin. Ikki mol natriy fenolyat uchun 1 mol atsetaldegid kerakligini nazarda tutib, 30 kg smola hosil qilish uchun CH_3SON ning 35% li eritmasidan qancha kerak bo'lishini hisoblab chiqaring.

Yechish. Polikondensatlanish reaksiyasini quyidagi sxema tarzida yozish mumkin:



Hosil bo'lgan YUMB "zveno"si ikki molekula natriy fenolyat va bir molekula atsetaldegidan tashkil topadi. "Zveno" ning molekula massasini topish uchun natriy fenolyatning ikkita molekula massasiga atsetaldegidning molekula massasini qo'shib, yig'indidan suvning molekula massasini ayirib tashlash kerak. Natriy fenolyatning molekula massasi $M = 116 \text{ g/mol}$, atsetaldegidniki $M = 44 \text{ g/mol}$. Binobarin, "zveno" ning molekula massasi:

$$116 + 116 + 44 - 18 = 258.$$

Endi "zveno" lar soni topiladi:

$$n = \frac{30000}{258} = 116,1$$

C_6H_5ONa ning mol soni $2 \cdot 116,1 = 232,2$ CH_3COH ning mol soni 116,1 Atsetaldegidning miqdori $44 \cdot 116,1 = 51,08$ kg. Atsetaldegid 35% li eritma holida ekanligi uchun uning reaksiya uchun kerakli miqdori:

$$100 : 35 = x : 51,08, \quad x = \frac{100 \cdot 51,08}{35} = 145,52 \text{ kg.}$$

4-misol Stirol polimerlanganda entalpiya o'zgarishi topilsin. Masalani yechishda – C = C- bog'lanish entalpiyasi – 587,8 kJ/mol;

- $C_{sp} - C_{sp}^2$ bog'lanish entalpiyasi – 410,0 kJ/mol;

$C_{sp} - C_{(CH_2)}$ bog'lanish entalpiyasi – 423,4 kJ/mol;

$C_{sp} - H_{(CH)}$ bog'lanish entalpiyasi – 420,5 kJ/mol;

$C_{sp}^3 - C_{sp}^3$ bog'lanish entalpiyasi – 347,3 kJ/mol;

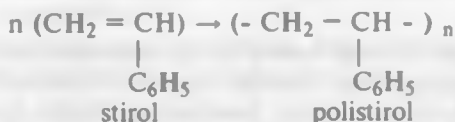
$C_{sp}^3 - C_{sp}^2$ bog'lanish entalpiyasi – 376,1 kJ/mol;

$C_{sp}^3 - H_{ikkil}$ bog'lanish entalpiyasi- 407,9 kJ/mol;

$C_{sp}^3 - H_{uchl}$ bog'lanish entalpi – 404,2 kJ/mol.

ekanligini nazarda tuting (bu yerda H_{ikkil} – ikkilamchi uglerod atomi bilan birikkan vodorod atomi, H_{uchl} – uchlamchi uglerod atomi bilan birikkan vodorod atomi).

Yechish. Stirolning (vinilbenzol) polimerlanish reaksiya sxemaci quyidagicha:



Stirol polimerlanganda uning har qaysi molekulasidagi qo'shbog'

– C = C – u'zilib, uning o'miga ikkita yangi – C – C – bog'lanish vujudga keladi.

– $C_{sp}^2 - C_{sp}^2$ bog'lanish esa – $C_{sp}^3 - C_{sp}^2$ bog'lanishga aylanadi.

$C_{sp}^2 - H_{CH}$ bog'lanish - $C_{sp}^2 - H_{uchl}$ bog'lanishga o'tadi. Shularni nazarda tutib, stirolning polimerlanishi reaksiya entalpiyasini Gess qonuni asosida quyidagicha hisoblab topiladi:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= E_{C=C} + E_{Csp^2} - C_{SP}^2 + 2E_{Csp^2} - H(CH_2) + \\ &+ E_{Csp^2} - H(CH) - 2E_{Csp^3} - C_{sp}^3 - \\ &- E_{Csp^3} - C_{sp}^2 - 2E_{Csp^3} - H_{ikkil} - E_{Csp^3} - H_{uchl} = \\ &= -587,8 + (-410,0) + 2(-423,4) + (-420,5) - \\ &- 2(-347,3) - (-376,1) - (-407,9) - (-404,2) = 25,6 \text{ kJ/mol.}\end{aligned}$$

5-misol. Sintetik kauchuk xloroformda eritilib, uning molekula massasi $M = 3 \cdot 10^5$ g/mol ekanligi topilgan. Molekula massasi $3 \cdot 10^5$ g/mol ga teng bo'lgan kauchuk namunasining xarakteristik qovushqoqligi topilsin.

Yechish. Masalani yechish uchun $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ tenglamadan foydalaniladi. Masala shartiga ko'ra $M = 3 \cdot 10^5$ g/mol. Jadvaldan sintetik kauchukning xloroformdagi eritmasi uchun $\alpha = 0,56$; $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ekanligi topiladi:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha = 1,85 \cdot 10^{-5} (3 \cdot 10^5)^{0,56} = 0,0215$$

Demak, kauchuk namunasining xarakteristik qovushqoqligi $[\eta] = 0,0215$ ekan.

6-misol. Polivinil spirtning suvdagi eritmasi uchun topilgan $[\eta] = 0,15 = 4,56 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$ tenglamadan foydalanib, polivinil spirtning molekula massasi topilsin.

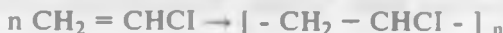
Yechish. Masalani yechish uchun $0,15 = 4,53 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$ logarifmlanadi:

$$\lg 0,15 = \lg 4,53 - 5 + 0,74 \lg M$$

bundan $\lg M = 4,7567$ va $M = 5,71 \cdot 10^4$ ekanligi topiladi.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MASALALAR

1. Vinilxloridning polimerlanishi quyidagi tenglama bo'yicha boradi:



Agar polimerlanish darajasi o'rtacha 1500 ga tengligi ma'lum bo'lsa, polimerning molekula massasi topilsin.

2. Amilaza, har xil polimerlanish darajasiga ega bo'lgan gomologlar aralashmasidan iborat. Molekula massasi 200000 bo'lgan $(C_6H_{10}O_5)_n$ amalizi gomologining polimerlanish darajasini hisoblang.

3. Polimerlar xossalari ularning molekula massalariga bog'liq bo'ladi. Izobutilen $CH_2 = C - CH_3$ oddiy sharoitda gazsimon modda. $n=500$



bo'lgan poliizobutilen quyuq — oquvchan holatda, $n = 2000$ da esa elastik holatda bo'ladi. Quyuq oquvchan va elastik poliizobutilenlarning molekula massalarini hisoblang.

4. Quyidagicha ma'lumotlardan foydalanib uglerod (IV) — xloridda bo'ktirilgan rezinaning bo'kish egri chizig'ini tuzing:

Bukish vaqti, min	5	30	90	150
Shimilgan suyuqlik miqdori, %	33	115	233	291

5. $25^{\circ}C$ da 100 g suvda 1 g oqsil eriydi. Agar oqsilning molekula massasi 10000 ni tashkil etsa, eritmaning osmos bosimi nimaga teng bo'ladi.

5. 1% li jelatina eritmasi viskozimetr orqali 29 sekundda o'tadi, shunday hajmdagi suv esa 10 sekundda o'tadi. Suvning zichligi 1 bo'lgan holda, zichligi $1,01 \text{ g/sm}^3$ bo'lgan jelatina eritmasining nisbiy qovushoqligini aniqlang.

6. $pH = 3$ bo'lgan bufer eritmaga jelatin joylashtirilgan. Izoelektrik nuqtasi $pH = 4,7$ da bo'lgan jelatin zarrachasining zaryad belgisini aniqlang.

7. Albuminning izoelektrik nuqtasi $pH = 4,8$ da kuzatiladi. Oqsil, vodorod ionlari konsentratsiyasi 10^{-6} g-ion/l bo'lgan buferli aralashmaga joylashtirilgan. Elektroforezda oqsil zarrachalarining harakat yo'nalishini aniqlang.

8. 100 g kauchukning bo'kishi natijasida 964 ml xloroform shimilgan. Hosil bo'lgan iviqning foiz tarkibini hisoblang. Xloroformning zichligi $1,9 \text{ g/sm}^3$ ra teng.

9. Iviq hosil qilish uchun 0,5; 1,0; 1,5 g li uchta jelatina namunasi olingan: birinchi namunadan iviq hosil bo'lishi uchun 15 minut vaqt, ikkinchisi uchun 10 minut, uchinchisi uchun 5 minut vaqt sarf bo'lgan. Shu ma'lumotlardan foydalanib, abssissa o'qiga iviqning konsentratsiyasini va ordinat o'qiga ivish tezligini qo'yib, egri chiziqli tuzing.

10. Formaldegidni polimerlash natijasida o'rtacha molekula massasi 45000 bo'lgan polimer hosil bo'lgan. Polimerlanish darajasini xisoblab chiqaring.

11. Butadiyen kauchuk vulkanlanishga uchratilgan, vulkanlanish tenglamasini yozib bering. Vulkanlangan kauchuk tarkibida 5% oltin-gugurt borligi aniqlangan. 200 kg kauchukni vulkanlash uchun qancha CCl_2 kerak bo'lishini hisoblab chiqaring.

Javobi: 32,18 kg.

12. Politetraftoretlen (ftorplast-4) ning hosil bo'lish reaksiya tenglamasini yozing. Agar polimerlanish darajasi 1200 ra teng bo'lsa, polimerning o'rtacha molekula massasi qanchaga teng bo'ladi.

Javobi: 120000.

13. Butadiyennitril kauchukning o'rtacha molekula massasi 395000 ga teng. Polimerlanish reaksiyasi tenglamasini yozing va polimerlanish darajasini aniqlang.

Javobi: 500.

14. Butadiyen-stirol kauchukning 0,274 g ni titrlash uchun 0,172 g brom ketgan. Bu kauchuk tarkibida necha foiz stirol zanjirlar borligini aniqlang.

Javobi: 78,6%.

15. Polixlorvinil hosil qilish uchun dastlabki modda sifatida atsetilendan foydalanilgan. Reaksiya tenglamasini yozing.

16. Formaldegidning polimerlanish reaksiyasi tenglamasini yozing. Agar reaksiya uchun formaldegidning 40% li eritmasidan 250 kg ishlatilgan bo'lsa, qancha polimer hosil bo'ladi?

Javobi: 90 kg.

ILOVA

AYRIM SISTEMADAN TASHQARI BIRLIKLAR VA SI BIRLIKLARI ORASIDAGI NISBATLAR

1-jadval

Kattalik	Birlik	SI dagi ekvivalenti
Uzunlik	Mikron yoki makrometr (mkm) Angstrom ($\text{\AA}$)	$1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Bosim	Fizikaviy atmosfera (atm) Millimetr simob ustuni (mm. Sim. Ust.)	$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $133,322 \text{ Pa}$
Energiya, ish, issiqlik miqdori	Elektrovolt (eV) Kaloriya (kal) Kilokaloriya (kkal)	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$ $4,1868 \text{ J}$ $4186,8 \text{ J}$
Dipol momenti	Debay (D)	$3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}$

AYRIM FUNDAMENTAL FIZIKAVIY DOIMIYLIKLAR QIYMATLARI

2-jadval

Doimiylik	Belgilanishi	son qiymati
Vakuumdagi yorug'lik tezligi	c	$2,9979246 \cdot 10^8 \text{ m/S}$
Plank doimiyligi	h	$6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{S}$
Elementlar elektr zaryadi	e	$1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$
Avogadro doimiyligi	N	$6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Faradey doimiyligi	F	$9,64846 \cdot 10^4 \text{ Kl/mol}$
Gaz doimiyligi	R	$8,3144 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

20°C DA ERITMALARNING FOIZ MIQDORI
VA ZICHLIGI (g/ml)

3-jadval

Foiz miq- dori	NaOH	KOH	NH ₃	HCl	H ₂ SO ₄	CH ₃ CO OH	NaI	KCl
1	1,010	1,008	0,994	1,003	1,005	1,000	1,005	1,004
2	1,021	1,016	0,990	1,006	1,012	1,001	1,012	1,011
3	1,032	1,024	0,984	1,012	1,018	1,003	1,020	1,017
4	1,043	1,033	0,981	1,018	1,025	1,004	1,027	1,024
5	1,054	1,041	0,977	1,023	1,032	1,006	1,034	1,030
6	1,065	1,048	0,973	1,028	1,038	1,007	1,041	1,037
7	1,076	1,055	0,969	1,033	1,045	1,008	1,049	1,043
8	1,087	1,064	0,965	1,038	1,052	1,010	1,056	1,050
9	1,098	1,072	0,961	1,043	1,059	1,011	1,063	1,057
10	1,109	1,080	0,958	1,047	1,066	1,013	1,071	1,063
11	1,153	1,116	0,943	1,067	-	-	1,101	1,090
16	1,175	1,137	0,936	1,078	-	-	1,116	1,104
18	1,197	1,154	0,930	1,088	-	-	1,132	1,118
20	1,219	1,173	0,920	1,098	-	-	1,148	1,133
22	1,241	1,193	0,916	1,108	-	-	1,164	1,147
24	1,263	1,217	0,910	1,119	-	-	1,180	1,162
26	1,285	1,238	0,904	1,129	-	-	1,197	-
28	1,306	1,260	0,898	1,139	-	-	-	-
30	1,328	1,285	0,892	1,149	-	-	-	-
32	1,349	1,307	0,000	-	-	-	-	-
34	1,370	1,331	-	1,159	-	-	-	-
36	1,390	1,355	-	1,169	-	-	-	-
38	1,410	1,382	-	1,179	-	-	-	-
40	1,430	1,408	-	1,189	-	-	-	-

25° S DA AYRIM KUCHSIZ ELEKTROLITLIRNING SUVLI
ERITMALARIDAGI DISSOTSIALANISH KONSTANTALARI

4-jadval

Elektrolit	K	RK = - lg K
Azid kislota HN ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,59
Nitrit kislota HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Ammoniy gidroksid NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Ortoborat kislota H ₃ BO ₃ , K ₁	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Vodorod peroksid H ₂ O ₂ , K ₁	$2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Silikat kislota H ₂ SiO ₃ , K ₁	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
K ₂	$1,6 \cdot 10^{-12}$	1,80
Chumoli kislota HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74

FIZIK VA KOLLOID KIMYODAN MASALALAR

Selenit kislota H_2SeO_3 , K_1	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,46
K_2	$\cdot 10^{-8}$	7,3
Sulfat kislota H_2SO_4 , K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Sulfid kislota H_2SO_3 , K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Vodorod sulfid H_2S , K_1	$6 \cdot 10^{-8}$	7,22
K_2	$1 \cdot 10^{-14}$	14,0
Tellurit kislota H_2TeO_3 , K_1	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
Vodorod tellurid H_2Te , K_1	$2 \cdot 10^{-8}$	7,7
K_2	$\cdot 10^{-3}$	3,0
Karbonat kislota H_2CO_3 , K_1	$\cdot 10^{-11}$	11,0
K_2	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,36
Sirka kislota CH_3COOH	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Gipoxlorid kislota $HOCl$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Xlorsirka kislota $CH_2ClCOOH$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Ortofosfat kislota H_3PO_4 , K_1	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
K_2	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
K_3	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
Vodorod fluorid HF	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Oksalat kislota $H_2C_2O_4$, K_1	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,27

NORMAL BOSIM VA HAR XIL TEMPERATURALARDA GAZLARNING ENTALPIYA QIYMLATLARI (J/MOL)

5-jadval

$t, ^\circ C$	H_2	O_2	N_2	CO_2	CH_4	H_2O , H_2S	NH_3	NO	SO_2
100	2900	2983	2870	3920	3660	3320	3620	2900	4240
200	5820	6010	5800	8120	7940	6760	7560	5900	8700
300	6750	9160	8800	12560	12800	10330	11800	8860	13380
400	11670	12360	11820	17250	18200	14020	16340	12100	19100
500	14650	15640	14980	22200	24180	17850	21170	15300	23680
600	17620	19000	18150	27300	30540	21740	26200	18550	28600
700	20630	22400	21350	32600	37400	25800	31580	21900	33900
800	23700	25860	24820	38000	44600	29960	37100	25700	39400
900	27670	29400	28000	43700	52300	34200	-	28720	45400
1000	29800	32900	31300	49200	60100	38500	-	3200	50500
1100	33000	36600	34700	55100	68500	43000	-	35700	56400
1200	36200	40200	37900	61000	77000	47500	-	39200	62100
1300	39300	43400	41600	66800	86000	52200	-	-	67900
1400	42600	47606	45100	72700	94800	56800	-	-	73800
1500	45800	51000	48600	78600	103800	61700	-	-	79500

25^o S DA AYRIM KAM ERUVCHAN ELEKTROLITLARNING
ERUVCHANLIK KO'PAYTMASI

6 -jadval

Elektrolit	EK	Elektrolit	EK
AgBr	$6 \cdot 10^{-3}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
AgJ	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	PbJ ₂	$8,0 \cdot 10^{-9}$

NORMAL BOSIM VA 298 K DA AYRIM ELEMENTLARNING
KIMYOVIY BOG'LANISH ENERGIYASI - E

7-jadval

Bog'lanish	Bog'. energiyasi, kJ/ mol
N-N	430
N-O (suvni)	460
O-N (spirtni)	418,4
N-ON	494,0
O-O	146,5
O=O	490,4
S-O	374,0
S=O (CO ₂ dagi)	702,9
O=S (aldegidda)	660,0
O=S (ketonda)	652,7
S=S	425,0
S-S	536,4
Sgaz-Salm	524,0
Sgaz-Sgr	525,0
S-N	358,2
S=N	352,0

**298 K DA AYRIM MODDALARNING HOSIL BO'LISH
STANDART ENTALPIYASI ΔH^0_{298} , ENTROPIYASI S^0_{298}
VA HOSIL BO'LISH GIBBS ENERGIYASI ΔG^0_{298}**

8-jadval

Modda	ΔH^0_{298} kJ/mol	ΔS^0_{298} J/(mol K)	ΔG^0_{298} kJ/mol
Al ₂ O ₃	-1676,0	50,9	-1582,0
C(grafik)	0	5,7	0
CCl ₄ c	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ g	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ g	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ g	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ g	-89,7	229,5	-32,9
C ₆ H ₆ s	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH c	-277,6	160,7	-174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆	-1273,0	-	-919,5
CO g	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ g	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ k	-1207,0	88,7	-1127,7
CaOk	-635,5	39,7	-604,2
Ca(ON) ₂ k	-986,6	76,1	-896,8
CuOk	-162,0	42,6	-129,9
FeOk	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ k	-822,2	87,4	-740,3
HCl g	-92,3	186,8	-95,2
H ₂ O c	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ O r	-241,8	188,7	-228,6
NH ₃ g	-46,2	192,6	-16,7

**298 K DA SUVLI ERITMALARDA STANDART ELEKTROD
POTENSIALLAR, φ^0**

9 - jadval

Element	Elektrod jarayoni	φ^0 , V
Ag	$[\text{Ag}(\text{CN})_2] + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	-0,29 0,80
Al	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$ $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-2,35 -1,66
AU	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$ $\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$ $\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	-0,61 1,50 1,69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0, 21
Br	$\text{Br}_2(\text{c}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1, 07
Ca	$\text{HOCr} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	1,34 -2, 87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0, 40
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$ $\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1, 36 1, 49

FİZİK VA KOLLOID KİMYODAN MASALALAR

Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,81
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
Cu	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
Cu	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
F	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,04
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
H	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
Hg	$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,25
	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
I	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,79
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,85
	$2\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
K	$\text{I}_2(\text{k}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
Li	$\text{I}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2(\text{k}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
Mg	$2\text{HOI} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-2,92
Mn	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-3,04
	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-0,36
Na	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	0,56
Ni	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,60
O	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	1,23
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,51
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-2,71
P	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	0,25
Pb	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	0,40
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	1,23
R	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	-0,28
Pt	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,13
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	1,69
S		1,19
	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$	0,17
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	2,01
Se	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	-0,40
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	-0,14
Sn	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	0,15
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,72
Te	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	-1,22
	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,76
Zn	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-

18°C DA AYRIM ELEKTROLITLARNING DISSOTSIALANISH DARAJASI

10-jadval

Elektrolitning nomi	Formula	Dissotsialanish darajasi, %	
		1 N.	0,1 N.
1	2	3	4
1. Kislotalar			
Nitrat kislota	HNO_3	82	92
Xlorid kislota	HCl	78	92
Bromid kislota	HBr	-	92
Yodid kislota	HI	-	92
Florid kislota	HF	-	8,5
Sulfat kislota	H_2SO_4	51	58
Sulfid kislota	H_2S	-	0,07
Sulfit kislota	H_2SO_3	-	34
Karbonat kislota	H_2CO_3	-	0,17
Ortofosfat kislota	H_3PO_4	-	27
Ortoborat kislota	H_3BO_3	-	0,04
Sirka kislota	CH_3COOH	0,4	1,3
2. Asoslar			
Kaliy gidroksid	KOH	77	91
Natriy gidroksid	NaOH	78	91
Ammoniy gidroksid	NH_4OH	0,4	1,3
Bariy gidroksid	Ba(OH)_2	-	80
Kaltsiy gidroksid	Ca(OH)_2	-	78
3. Tuzlar			
Natriy xlorid	NaCl	67	84
Kaliy nitrat	KNO_3	64	83
Kaliy sulfat	K_2SO_4	53	71
Mis sulfati	CuSO_4	-	40
Natriy atsetat	CH_3COONa	53	79
Ammoniy xlorid	NH_4Cl	74	85
Kumush nitrat	AgNO_3	58	81
Natriy gidrokarbonat	NaHCO_3	52	-
Natriy sulfat	Na_2SO_4	46	69
Kaliy atsetat	CH_3COOK	64	-

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

ASOSIY ADABIYOTLAR:

1. X. Rustamov. Fizik kimyo T.: O'zbekiston. 2000.
2. K.S. Axmedov, X.R.Rahimov. Kolloid kimyo. T. : O'qituvchi, 1992.
3. T.M. Boboyev, X.R.Rahimov. Fizikaviy va kolloid kimyo. T.: F.G'ulom nashr. 2004, 504-bet.
4. G. Xoldorova. Fizik va kolloid kimyodan masala va mashqlar T. : O'qituvchi. 1993, 240 -bet.
5. A.G. Muftaxov. Kimyodan olimpiyada masalalari va ularning yechimlari. T.: O'qituvchi. 1993.
6. Н.Л. Глинка. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1987.
7. В.Т. Frolov. Kolloid kimyodan laboratoriya mashg'ulotlari va masalalar. M.: O. M., 1986.
8. A.S. Sulaymonov, A.Xotamov. Xalli mas'alaxo az ximiya. Do'shanbe: Maorif, 1989.
9. В.Е. Липатников, К.М. Казаков. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1975.
10. Fizik kimyo kursidan amaliy mashg'ulotlar. (B N.Afanasyev va boshqa tarjimonlar: X.I.Akbarov, R.S. Tillayev)- 4-ruscha nashr, Tarjima-T., O'zbekiston. 1994.

QO'SHIMCHA ADABIYOTLAR:

1. I. Asqarov va boshq. Anorganik va umumiy kimyodan masalalar yechish. T.: O'qituvchi, 1995.
2. 500 задач по химии. М: "Просвещение", 1977.
3. Ya.L. Goldfarb va boshq. Ximiyadan masala va mashqlar to'plami. T : O'qituvchi, 1990.

MUNDARIJA

	So'z boshi.....	3
I. bob.	Asosiy gaz qonunlari.....	4
II. bob.	Kimyodan Termodinamika. Termokimyo.....	15
2.1.	Moddalarning issiqlik sig'imi.....	15
2.2.	Termodinamikaning birinchi qonuni.....	22
2.3.	Termokimyo. Gess qonuni.....	28
2.4.	Termodinamikaning ikkinchi qonuni. Entropiya.....	39
2.5.	Termodinamik potentsiallar.....	46
III. bob.	Kimyo muvozanat.....	53
IV. bob.	Fazalar muvozanati.....	63
4.1.	Bir komponentli SISTEMALAR.....	63
4.2.	Fazalar qoidasi. Sistemalarning holat diagrammalari ida hisoblashlar.....	64
4.3.	Bir komponentli sistemalarda fazalar muvozanati.....	69
V. bob.	ERITMALAR.....	75
5.1.	Suyultirilgan noelektrolit eritmalarining osmotik bosimi.....	77
5.2.	Eritmalarning to'yingan bug' bosimi. Raul qonuni...	83
5.3.	Eritmalarda suyuqlik-qattiq modda muvozanati. Kreoskopiya	87
5.4.	Kuchsiz elektrolitlar. Dissotsiatsiya konstantasi.....	91
5.5.	Suvning ionli ko'paytmasi.....	95
VI. bob.	KIMYOVIY REAKTSIYALAR KINETIKASI.....	99
VII. bob.	ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR.	110
	ELEKTROLIZ.....	
7.1.	Электрод potentsiallar.....	110
7.2.	Elektroliz.....	118

VIII.6o6.	DISPERS SISTEMALAR BA SIRT HODISALA.	129
IX. 6o6.	KOLLOID SISTEMALARNING ELEKTROKINETIK HOSSALARI	136
X. 6o6.	KOAGULYATSIYA HODISASI.....	145
XI. 6o6.	YOKOPH MOLEKULALI BIRIKMALAR.....	153
	ILOVA.....	162
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	169

**G'. RAHMONBERDIYEV, T. DO'STMURODOV,
A. SIDIQOV**

**FIZIK VA KOLLOID KIMYODAN
MASALALAR**

Toshkent — «Fan va texnologiya» — 2006

Muharrir:	Q. Avezboyev
Tex.muharrir:	A. Moydinov
Musahhih:	M. Haitova
Kompyuterda sahifalovchi:	A. Shahamedov

**Bosishga ruxsat etildi 20.12.2006. Bichimi 60x84 ¹/₁₆
«Times Uz» garniturası. Ofset bosma uslubida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 11,5. Nashr hisob tabog'i 12,0.
Adadi 500. Buyurtma №109. Bahosi kelishilgan narxda.**

**«Fan va texnologiyalar Markazining bosmaxonasi»da chop etildi.
700003, Toshkent shahri, Olmazor ko'chasi, 171-uy.**



капиллярдан оқиб ўтиш вақти, сўнгра, ўшанча ҳажмдаги суюқликнинг оқиб ўтиш вақти ўлчанади. Пуазел қонуни иккала суюқлик учун қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$\text{Сув учун } \eta_0 = \frac{\pi \cdot \rho_0 \cdot r^4 \cdot t_0}{8 \cdot V \cdot \ell}; \text{ суюқлик учун } \eta = \frac{\pi \cdot \rho \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot \ell}$$

Бу икки тенгламани бир-бирига булиб $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0}$ тенгламасини ҳосил қиламиз: P/P_0 ни ρ/ρ_0 шаклида ёзиш мумкин (ρ —суюқликнинг зичлиги, ρ_0 —сувнинг зичлиги); у ҳолда:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \text{ бўлади; бундан } \eta = \frac{\eta_0 \cdot \rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \text{ келиб чиқади.}$$

Қовушқоқликни ўлчаш учун ишлатиладиган асбоб вискозиметр дейилади (7-расм). Вискозиметрнинг а белгисидан в белгисигача суюқликнинг оқиб тушиш вақти ўлчанади. Ўша ҳароратда суюқлик зичлиги пикнометр ёрдами билан аниқлангандан кейин, у

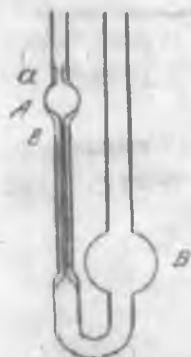
$$\eta = \eta_0 \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \quad (1.43)$$

формулага қўйилиб, η ҳисоблаб топилади.

Қовушқоқликни аниқлашнинг бошқа усули ҳам бор. Бу усул суюқликка ташланган металл шарнинг ҳаракат тезлигини аниқлашга асосланади. Суюқликка ташланган шарнинг оғирлик кучи таъсири остида тушиш тезлиги Стокс қонуни асосида топилади. Бу қонунга мувофиқ, суюқликнинг шар ҳаракатига кўрсатган қаршилик кучи (F) шарнинг ҳаракат тезлигига, шарнинг радиусига ва суюқликнинг қовушқоқлигига мутаносибдир

$$F = 6\pi \eta r u \quad (1.44)$$

бу ерда u —шарнинг суюқлик ичида ҳаракатланиш тезлиги.



7-расм. Вискозиметр.

Агар шарнинг зичлиги D , суюқлик зичлиги ρ бўлса, шарнинг суюқликдаги оғирлиги Архимед қонунига биноан

$$P = \frac{4}{3} \pi (D - \rho) r^3 \cdot g \quad (1.45)$$

булади ($g = 981 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}$) (1.46)

Суюқлик ичида шарнинг оғирлиги суюқликнинг қаршилиқ кучига баравар десак,

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - \rho) \cdot g = 6\pi \eta r u \quad (1.47)$$

булади. Бундан:

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{(D - \rho) \cdot g \cdot r^2}{u} \quad (1.48)$$

ифодаси келиб чиқади. Тажрибада шарнинг ҳаракат тезлигини ўлчаш орқали суюқликнинг қовушқоқлигини юқоридаги формула ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин.

Стокс формуласидан фойдаланиб, суюқликларнинг нисбий қовушқоқлигини ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун шарнинг ҳаракат тезлиги аввал стандарт суюқликда, сунгра синаладиган суюқликда ўлчанади. Бу икки ҳол учун шарнинг ҳаракат тезликлари орасидаги нисбат қуйидагича ёзилади:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\eta_2 (D - \rho_1)}{\eta_1 (D - \rho_2)} \quad (1.49)$$

бу ерда u_1 - шарнинг стандарт суюқликдаги ҳаракат тезлиги, u_2 шарнинг синаладиган суюқликдаги ҳаракат тезлиги, η_1 - стандарт суюқлик қовушқоқлиги, η_2 - синаладиган суюқлик қовушқоқлиги, ρ_1 ва ρ_2 - стандарт ва синаладиган суюқликларнинг зичликлари, D - шарнинг зичлиги. Бу формула-

даги η_1 , ρ_1 , ρ_2 , D-катталиклар маълум бўлгандан кейин, u_1 ва u_2 ларни ўлчаш йўли билан η_2 ни топиш мумкин.

Суюқликларнинг қовушқоқлиги ҳароратнинг пасайиши билан ортади: баъзан суюқлик ўзининг оқувчанлигини йўқотадиган даражага етади, бу вақтда суюқлик ҳатто қаттиқ жисм (масалан, шиша, смола ва х.к.) хоссаларига эга бўлиб қолади.

Суюқликларнинг қовушқоқлиги босимнинг ортиши билан ортади. Суюқликларнинг қовушқоқлигини урганиш жуда кўп назарий ва амалий муаммоларни ҳал қилишда катта аҳамиятга эга. Масалан, қовушқоқлик ва бошқа шу каби физик-кимёвий хоссалардан фойдаланиб, эритмала кимёвий жараён бор-йўқлигини билиш мумкин.

В.Моддаларнинг қаттиқ ҳолати

9-§ Моддаларнинг кристалл ҳолати. Кристаллар структураси ва пухталиги. Полиморфизм.

Моддаларнинг газсимон, суюқ, қаттиқ ва плазма ҳолатлари модда таркибидаги микрозаррачалар (молекула, атом, ион ва электронлар) ҳаракатининг айна ташқи шароитдаги сифат қуринишларидан иборат.

Моддаларнинг қаттиқ ва суюқ ҳолатлари умумий ном билан-конденсатланган модда ҳолатлари деб аталишини юқорида айтиб ўтдик. Қаттиқ жисмда заррачаларо тортишув кучлари катта қийматларга эга, заррачаларо масофалар кичик. Қаттиқ жисм ўзининг ҳажми ва шаклини сақлаш қобилиятига эга. Бу хоссаси билан у газ ва суюқликлардан фарқ қилади.

Барча қаттиқ жисмларни кристалл ва аморф моддалар деб икки гуруҳга бўлиш мумкин. Кристалл жисмлар таркибидаги микрозаррачалар геометрик жиҳатдан батартиб жойлашган бўлади. Кристалл модда заррачалари орасида тортишув кучли бўлганлиги сабабли кристалл модда бир ҳажмдан бошқа ҳажмга кўчирилганида унинг шакли ўзгармайди. Кристалл қаттиқ жисм таркибидаги атом, молекула ва ионлар фақат ўзини қўшаб олган қўшни заррачалар билан тортишибгина қолмай, балки жисм ҳажмининг ҳамма-

сидаги заррачалар билан ҳам тортишади. Бошқача айтганда, кристалл қаттиқ модда ҳам «яқин» ҳам «узоқ» тартибга эга. Аморф жисмларда заррачаларнинг батартиб жойланиши фақат «яқин» тартиб билангина чекланади. Аморф модда юқори даражада қовушқоқлик намоён қилади.

Модданинг аморф ҳолати ўзининг физикавий хоссалари (механик пишиқлиги, иссиқ ўтказувчанлиги, ёруғлик нурини синдириш коэффициентини, электр хоссалари)нинг анизотроплиги (яъни йўналишга боғлиқ бўлганлиги), ва суюқланиш ҳарорати қатъий муайян бўлмаслиги, ҳамда фақат «яқин» тартибга эга эканлиги билан кристалл ҳолатдан фарқ қилади. Аморф моддани ўта совутилган суюқликка ухшатилади. Куп ҳолларда бир модданинг ўзи ҳам кристалл, ҳам аморф шаклларда бўлиши мумкин. Масалан, кремний оксид (SiO_2) табиатда кварц (кристалл шакл) ва чақмоқтош (аморф шакл) ҳолида учрайди. Углерод ҳам олмос (кристалл ҳолат) ва кўмир (аморф шакл) ҳолатларида учрайди.

Модданинг кристалл ҳолати доимо унинг аморф ҳолатига қараганда барқарор бўлади. Шу сабабдан аморф модда аста-секин кристалл ҳолатга утиб боради. Лекин олатдаги шароитда бу жараён сустлик билан содир бўлади, модда қиздирилганда бу жараён тезланиши мумкин.

Моддалар газ ва суюқ ҳолатда бўлса, улар таркибидаги микрзаррачалар илгарилама ҳаракат қилади; кристалл ҳолатда эса модда заррачалари фақат маълум мувозанат марказлар атрофида тебранади.

Металлларнинг кристалл панжара тугунларига металлнинг мусбат зарядли ионлари жойлашган бўлиб, улар орасидаги фазони эркин электронлар банд этади. Эркин электронлар бир мусбат иондан бошқа мусбат ионга бемалол утиб туради, электронларнинг ана шундай ҳаракатлари туфайли металлларнинг кристалл панжарасида етарли даражада пишиқ боғланишлар келиб чиқади. Металлларнинг электр ўтказувчанлиги, болғаланувчанлиги, иссиқ ўтказувчанлиги ана шу электронлар ҳаракати туфайли амалга ошади. Металллар асосан уч хил панжарада кристалланади: а) Be , Mg , Zn , Cd , Ti , Cr , Co ва бошқалар зич гексагонал панжарада; б) Cu , Ag , Au , Al , $\gamma\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Co}$, Ni марказлашган куб шаклли панжарада; в) Li , Na , $\alpha\text{-Cr}$, $\alpha\text{-Fe}$, Mo , W ҳажмий марказлашган шаклдаги кристалл панжараларда кристалланади.

Тузларнинг кристалл-гидратларида тузнинг катиони аниони билан ўзаро боғланиш ҳосил қилади, анионни ташкил этувчи атомлар орасида ковалент боғланиш амалга ошади, кристалл-гидрат таркибидаги қутбли сув молекулалари билан ионлар орасида ковалент боғланиш содир бўлади.

Агар кристалл панжаранинг структуравий элементлари ўзаро ковалент боғланган атомлардан иборат бўлса, бундай кристалл панжара атомли кристалл панжара деб аталади. Атомлараро ковалент боғланишлар кучли булгани учун атомли панжара тузилишига эга бўлган моддалар қаттиқ, эритувчиларда оз эрувчан, юқори ҳароратда суюқланувчан бўлади. Атомли панжарада кристалланидиган моддалар жумласига олмос, кремний ва бор элементларини киритиш мумкин. Агар кристалл ячеяка тугунларида (учларида) мусбат ва манфий ионлар оралаб жойлашган бўлса, бундай ҳолда ионли панжаралар ҳосил бўлади. Купчилик аорганик моддатар ионли панжараларда кристалланади. Қарама-қарши ишорали ўзаро деярли катта кучлар билан тортилиб туришлари сабабли ионли панжарада кристалланидиган моддалар юқори даражада пишиқ ҳамда юқори ҳароратларда суюқланувчан бўлади. Ионли панжараларда панжаранинг координатсион сони катион радиусининг анион радиуси нисбатига боғлиқ, у 3, 4, 6, 8 ва 12 бўлиши мумкин.

Ҳар қандай қаттиқ модданинг икки ва ундан ортиқ кристалл панжарага эга бўлиши *полиморфизм* дейилади. Қаттиқ модданинг ҳар хил кристалл панжаралари полиморф шакллар ёки модификациялар деб, бир модификациядан иккинчи модификацияга ўтиши эса полиморф ўзгаришлар деб аталади. Айни модданинг ҳар хил модификациялари унинг номи ёки кимёвий белгиси олдида қўйиладиган юнон ҳарфи билан белгиланади. α ҳона ҳароратида ёки ундан паст ҳароратда барқарор бўлган модификацияни, β -ўша модданинг юқорироқ ҳароратда барқарор бўлган иккинчи полиморф шаклини, γ ва δ эса ундан ҳам юқори ҳароратда барқарор бўлган модификацияни кўрсатади. Масалан, олмосдагидек куб панжарага эга бўлган α -Sn (қуларанг қалай) $13,2^\circ$ дан пастда барқарор, аммо бундан юқори ҳароратда тетрагонал панжарали β -Sn (оқ қалай) га ўз-ўзидан ўтиб олади. β -Sn суюқланиш ҳароратига қадар барқарор-бу одатда ишлатиладиган қалай шаклидир. β -Sn нинг α -Sn га ўтишида

ҳажмининг 25,6% га ва мўртлигининг кескин ортиб кетиши билан содир бўлади. Бу қалай панжарасининг бузилишига олиб келали ва «қалай ўлати» деб аталади.

Модданинг бир модификациядан бошқа модификацияга ўгишида (паст ҳароратли шаклдан юқори ҳароратли шаклга ўтса) иссиқлик ютилади, акс ҳолда иссиқлик чиқади. Модданинг масса бирлигига нисбатан ажралган (ёки ютилган) иссиқлик миқдори полиморф ўзгариш иссиқлиги дейилади. Моддаларнинг қаттиқ кристалл ҳолати учун полиморфизм жуда кенг тарқалган ва бевосита қонуний ҳодисадир. Молекуляр, ион, ковалент ва металл кристалллар орасида полиморфизм ҳодисаси жуда кўп учрайди. Ҳамма қаттиқ jismlарда полиморф ўзгаришлар панжара даври, солиштирма ҳажм ҳамда электрўтказувчанлик, иссиқлик сифими, қаттиқлик, пухталиқ ва пластиклик каби физик ва механик хусусиятларнинг ўзгариши билан боради. Бу ўзгаришлар металл ва қотишмалар учун жуда муҳим, чунки у саноатда металл ишлаб чиқариш ва уни ишлатиш жараёнларида ҳал қилувчи омил ҳисобланади.

Ҳар қандай кристалл модда ўзига хос кристалл панжара энергияси билан тавсифланади. Кристалл панжара энергияси деганда 1 мол кристаллни таркиб қисмларига батамом парчалаб, ҳосил булган таркиб қисмларни бир-биридан чексиз узоқ масофага тарқатиб юбориш учун зарур булган энергия миқдорини тушунмоқ керак; бу катталиқ А.Ф.Капустинский формуласи:

$$U = 1071,33 \frac{n \cdot Z_1 \cdot Z_2}{R_a + R_k} \frac{\text{кЖ}}{\text{мол}} \quad (1.50)$$

билан ҳисобланиши мумкин, бунда n -модданинг кимёвий формуласидаги ионлар сони, Z_1 ва Z_2 анион ва катион валентликлари, R_a , R_k -анион ва катион радиуслари, U -панжара энергияси.

4-жадвалда баъзи моддалар учун U_{298}^0 нинг қийматлари келтирилган.

Баъзи моддаларнинг кристалл панжара энергияси

$$U_{\text{мол}} = \left(\frac{kJ}{\text{мол}} \right) \text{ хисобида}$$

Анион \ Катион	F	Cl	Br	I	OH
	лар билан ҳосил бўлган моддаларнинг қийматлари $U_{\text{мол}}$				
Li+	1024	842	802	748	854
Na+	909	774	741	694	884
K+	805	703	677	637	790
Rb+	774	678	654	618	766
Cs+	732	646	625	592	720

10-§ Тупроқ маъданлари, уларнинг тузилиши, хоссалари ва тупроқшуносликдаги аҳамияти

Тупроқ таркибининг 90% дан ортиғи маъдан компонентлардан иборат бўлиб, ўсимликлар учун асосий озуқа заҳираларини тутadi. Тупроқ полидисперс система бўлиб, мураккаб механик, маъданли ва кимёвий таркибга эга. 5-жадвалда тупроқ қаттиқ фазасининг уртача кимёвий таркиби келтирилган.

Тупроқ қаттиқ фазасининг деярли ярми кислороддан, учдан бири-кремнийдан, 10% дан ортиқ алюминий ва темирдан ва фақат 7% эса бошқа элементлардан иборат. Жадвалда келтирилган элементлардан фақат азот (қисман кислород, углерод, фосфор ва олтингурут) тупроқнинг органик қисми таркибига киради. Қолган элементлар эса тупроқнинг маъдан қисмини ташкил қилади. Тупроқдаги ҳамма маъданлар келиб чиқишига кўра бирламчи ва иккиламчи маъданларга бўлинади. Бирламчи маъданлар тупроқда кварц (кремний (IV) оксид), дача шпати, слюда ва кремнийнинг бошқа кислородли бирикмалари ҳолида тарқалган. Бу маъданлар магматик ва тупроқ ҳосил қилувчи таркибий қисмларнинг асосий массасини ташкил қилади.

Тупроқ қаттиқ фазасининг ўртача кимёвий таркиби

Элемент-нинг номи	Таркиби %	Элемент-нинг номи	Таркиби %	Элемент-нинг номи	Таркиби %
Кислород	49,0	Барий	0,05	Галлий	(10^{-3})
Кремний	33,0	Стронций	0,03	Қалай	(10^{-3})
Алюминий	7,1	Цирконий	0,03	Кобальт	$8 \cdot 10^{-4}$
Темир	3,7	Фтор	0,02	Торий	$6 \cdot 10^{-4}$
Углерод	2,0	Хром	0,02	Мишьяк	$5 \cdot 10^{-4}$
Калций	1,3	Хлор	0,01	Иод	$5 \cdot 10^{-4}$
Калий	1,3	Ванадий	0,01	Цезий	$5 \cdot 10^{-4}$
Натрий	0,6	Рубидий	$6 \cdot 10^{-3}$	Молибден	$3 \cdot 10^{-4}$
Магний	0,6	Рух	$5 \cdot 10^{-3}$	Уран	$1 \cdot 10^{-4}$
Водород	0,5		$5 \cdot 10^{-3}$	Бериллий	$1 \cdot 10^{-4}$
Титан	0,46	Никел	$4 \cdot 10^{-3}$	Германий	$1 \cdot 10^{-4}$
Азот	0,1	Литий	$3 \cdot 10^{-3}$	Кадмий	$5 \cdot 10^{-4}$
Фосфор	0,08	Мис	$2 \cdot 10^{-3}$	Селин	$1 \cdot 10^{-6}$
Олтингурут	0,08	Бор	$1 \cdot 10^{-3}$	Смоб	$1 \cdot 10^{-6}$
Марганец	0,08	Кургошин	$1 \cdot 10^{-3}$	Ридий	$8 \cdot 10^{-11}$

Бирламчи маъданлар ер сатхи шароитларида беқарор бўлиб шамол ва ҳар хил кучлар таъсирида нисбатан барқарор- иккиламчи маъданларга айланади. Булар оддий таркибга эга булган темир (II) ва (III) гидроксидлари, алюминий ва кремний гидроксидлари ҳамда бошқа бирикмалардир. Булардан ташқари юқоридаги кучлар таъсирида мураккаб тузилишга эга булган иккиламчи (алюмо-ва ферросиликат) лар ҳам ҳосил булади. Булар бирламчи маъданларга нисбатан юқоридисперс бўлгани учун тупроқнинг асосий хосса-си-ҳосилдорлигини оширишда муҳим аҳамиятга эга.

Мураккаб таркибли ҳамда иккиламчи маъданлар ясси қурилишга эга бўлиб кимёвий боғланган сувга эга. Бундай маъданлар ҳар хил таркибли лойларнинг асосий қисmini ташкил қилгани учун *лоилар* ёки *лои маъданлар* деб ҳам аталади. Лой маъданлар сони жуда кўп, лекин тупроқда энг кўп тарқалган ва ҳосилдорликда муҳим аҳамиятга эга булганлари уч *турухга* бўлинади: каолинитлар $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ ва галлуазит

$[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O]$; монтмориллонитлар гуруҳи-монтмориллонит $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$, бейделлит $[Al_2Si_3O_9(OH)_3 \cdot nH_2O]$, нонтронит $[Fe_2Si_4O_{10}(OH)_3 \cdot nH_2O]$ ва учинчиси — гидроксислюдадар гуруҳи — гидромусковит (иллит) $\{KAl_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O\}$, гидробиотит $\{K(Mg,Fe)_3[(Al, Si)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O\}$ ва вермикулит $\{(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_2[(Al, Si)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O\}$ лардир. Турли лой маъданларининг кристалл панжараси кремний ва кислород атомларидан, шунингдек алюминий, кислород ҳамда водород атомларидан иборат бир хил элементлар структуравий бириклардан тузилган.

Тупроқнинг муҳим физик-кимёвий хоссалари-сув ютиш ҳажмининг ўзгариши, гидрофиллиги, ёпишқоқлиги, мухит реакцияси ва бошқа қатор хусусиятлари тупроқнинг маъдан таркибига бевосита боғлиқ. Бундан кўрииб турибдики ўсимликларнинг тупроқдаги озуқа элементларини ўзлаштириши тупроқ таркибидаги маъданларнинг хилига ва уларнинг дисперслик даражасига боғлиқ. Тупроқдаги фосфатлар, калий ва микроэлементларнинг ўсимликлар томонидан ўзлаштирилишида ҳам лой маъданларининг хили ва таркиби муҳим аҳамиятга эга. Демак, иккиламчи маъданларнинг сифат ва миқдорий таркиби тупроқнинг асосий хоссаси-ҳосилдорлигини оширишда биринчи даражали омиллардан бирини ташкил этади.

Саволлар ва машқлар

1. Суюқликлар газлардан нимаси билан фарқланади?
2. Суюқликларнинг кам сиқилиши нимага асосланган?
3. Ҳарорат ортиши билан суюқликнинг сирт таранглиги ва қовушқоқлиги нима учун камаяди?
4. Сирт таранглик қандай усуллар билан аниқланади?
5. Қовушқоқликни аниқлаш усуллари қандай принципларга асосланган?
6. Кристалл жисмни аморф жисмдан қандай белгиларга қараб фарқлаш мумкин?
7. Кристалл ва аморф жисмлар тузилиши нима билан фарқланади?
8. Нима учун суюқлик тез совитилса, кристалл ҳолга ўтмай, аморф ҳолатга ўтади?

II боб. Кимёвий термодинамика асослари

Кириш

Термодинамика номи юнонча *therme* (иссиқлик) ва *dinamis* (куч) сўзларидан олинган бўлиб, у иссиқлик билан алоқадор бўлган қувватлар (энергия турларининг) бири-бирига айланиши туғрисидаги таълимотдир. Термодинамика физиканинг энг муҳим қонунларига асосланади. Булар асосан учта қонундан иборат бўлиб термодинамиканинг асосий қонунлари дейилади. Термодинамиканинг I қонуни энергиянинг сақланишини ифодалаб, энергия хиллари орасида эквивалент муносабатлар борлигини кўрсатади*

Термодинамиканинг II қонуни жараёнларнинг йўналиши ҳақидаги қонундир. Бу қонун ёрдамида маълум бир шароитда бирор жараён вужудга келиш-келмаслигини, вужудга келган вақтда қайси йўналишда содир бўлишини олдиндан айтиш мумкин.

Термодинамиканинг III қонуни энтропиянинг мутлоқ қиймати ҳақидаги қонундир. Бу қонун кимёвий мувозанат шароитини, ҳатто тажриба қилмай туриб ҳисоблаб аниқлашга имкон беради. Термодинамиканинг ҳар қайси қонуни инсониятнинг кўп йиллик кузатиш тажрибаларига асосланган. Уларнинг бири бошқасидан келиб чиқмайди.

Кимёвий жараёнларни термодинамика нуқтаи-назаридан текшириш масаласи кимёвий термодинамиканинг мазмунини ташкил этади.

Термодинамикани баён қилишга киришар эканмиз, бу соҳада қўлланиладиган бир неча тушунча ва атамалар билан танишмоғимиз лозим.

* Термодинамиканинг «нолинчи» қонуни ҳам бор. «Иссиқлик мувозанат ҳолатида турган системанинг ҳамма қисми бир хил ҳароратга эга»

1-§. Термодинамикадаги асосий тушунчалар

Ташқи муҳитдан ажралган деб фараз қилинадиган жисм ёки ҳақиқий жисмлар гуруҳи термодинамикада *система* деб аталади. Оламнинг айна системага қарашли бўлмаган қисми - ташқи муҳит номи билан юритилади. Агар система-нинг таркибий қисмлари чегара сиртлар билан ажралмаса, бундай система *гомоген* система дейилади. Агар системанинг таркибий қисмлари бир-биридан чегара сиртлари билан ажралса, бундай система *гетероген* система деб аталади. Гетероген системанинг бир-биридан чегара сиртлар билан ажралган қисмлари йиғиндиси *фаза* деб аталади. Масалан, ичида муз парчалари бор бўлган сув-икки фазали гетероген системадир. *Очиқ системада* система билан ташқи муҳит орасида энергия ҳам, модда ҳам алмашилиши мумкин. Агар система билан ташқи муҳит орасида модда ва энергия алмашинуви содир бўлмаса бундай система изолирланган (ажралган, яққаланган, холисланган) система дейилади. *Берк системалар* эса ташқи муҳит билан фақат энергия (иссиқлик, яъни иш кўринишида) алмашуви содир бўладиган системаларга айтилади. Изолирланган система ташқи муҳит билан ўзаро таъсир этмайди.

Термодинамикада ўз-ўзича борадиган жараёнлардан ташқари яна мажбурий жараёнлар тушунчаси ҳам мавжуд. Масалан, сиқилган пружинанинг туғриланиши, аккумуляторнинг зарядланиши, кислотанинг ишқор билан нейтралланиши, портлаш, темирнинг занглаши, иссиқликнинг иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўтиш жараёнларини кўздан кечирсак, булардан фақат аккумуляторнинг зарядланишидан бошқа барча ишлар ўз-ўзича борадиган жараёнлар жумласига киради; аккумуляторни зарядлаш эса *мажбурий жараёндир*; чунки унга ташқаридан электр энергия берилади.

Термодинамик системанинг ҳолати масса, ҳажм, босим, таркиб, иссиқлик сифими каби катталиклар билан характерланади. Система ҳолатини аниқловчи катталиклар система *ҳолатининг параметрлари* деб аталади. Масалан, энг оддий ҳолат-газ ҳолатининг параметрлари-босим, ҳарорат ва ҳажмдан иборат. Системанинг *ҳолат функциялари* номли тушунчалар ҳам худди ана шу хоссаларга эга. Айланма жараёнда системанинг дастлабки ҳолати унинг охириги ҳола-

тининг айнан ўзидир. Шу сабабли ҳар қандай айланма ҳаракатда система ҳолатларининг ўзгариш параметрлари албатта нулга тенг бўлади. Системанинг ўз-ўзича узгара оладиган параметрлари мустақил ўзгарувчи параметрлар дейилади. Агар системанинг ҳолати (яъни мустақил ўзгарувчилар сони) вақт ўтиши билан ўзгармаса, бундай системани *термодинамик мувозанат система* деб аталади. Бундай системадаги параметрлар бир-бири билан алоҳида математик тенгламалар орқали боғланади. Бу боғланишлар система ҳолатининг тенгламалари деб юритилади. Масалан, идеал газ ҳолатининг тенгламаси ($PV=nRT$), реал газнинг ҳолат тенгламаси $(P+a/v^2)(V-b)=nRT$ билан ифодаланади, бу ерда n -модданинг мол сонлари.

Системанинг параметрлари ўзгарганда унинг ҳолати ҳам ўзгаради; бинобарин, системада термодинамик жараён содир бўлади. Ўзгармас ҳароратда содир бўладиган жараён *изотермик жараён* деб аталади; ўзгармас босимдагиси эса *изобарик*, ўзгармас ҳажмдаги жараён *изохорик жараён* деб юритилади. Адиабатик жараёнда система билан ташқи муҳит орасида иссиқлик алмашилиш ҳодисаси содир бўлмайди ($q=0$). Бу шароитда система узининг ички энергияси ҳисобига иш бажаради. Икки жисм ҳароратлари орасида фарқ бўлган шароитда бир жисмдан иккинчи жисмга ўтадиган энергия иссиқлик деб аталади. Энергиянинг бундай шаклда узатилиши узаро бир-бирига тегиб турган жисмлардаги заррачаларнинг тартибсиз ҳаракати туфайли амалга ошади: иссиқроқ жисм заррачалари совуқроқ жисм заррачаларига энергияни узатади. Бу жараёнда модда узатилиши содир бўлмайди. Бир жисмдан бошқа жисмга қандай бўлса-да бирор куч таъсирида модда массасининг узатилиши ҳисобига содир бўладиган энергия узатилиши иш деб юритилади. Термодинамикада системага берилган иссиқликни *мусбат*, системадан чиқиб кетган иссиқликни *манфий* ишора билан курсатилади. Термодинамикада система бажарган иш *мусбат ишора* билан олиниб, система учун бажарилган иш эса *манфий ишорага* эга бўлади. Иш ва иссиқлик фақат системанинг бир ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтиш жараёнида аҳамиятга эга. Жараён вақтида ютилган (ёки ажралиб чиққан) иссиқлик ва бажарилган ишнинг миқдорлари-жараён қандай усулда бажарилганига боғлиқ; иссиқлик ва иш-жараён бажарилган йўлнинг функциялари деб қаралади.)

Моддаларнинг иссиқлик сифимлари тушунчалари билан таънишиб ўтамиз. Модда 1 даража (1К)га қадар иситилганда ютиладиган иссиқлик миқдори, яъни модданинг иссиқлик сифими-жоуллар бирлигида ифодаланади. Моддаларнинг иссиқлик сифимлари: 1) масса ва мол сонлари билан ифодаланган миқдорларига қараб икки турга бўлинади. Биринчиси-бир кг моддани 1 даража иситиш учун зарурий иссиқлик миқдори билан ўлчанади (Кжоул/кг К). Иккинчиси-1 киломол моддани 1К га қадар иситиш учун зарурий иссиқлик миқдори билан ўлчанади (кЖоул/киломола-К). Моляр иссиқлик сифим С билан массавий иссиқлик сифим с орасида $C = c \cdot M$ боғланиш мавжуд; бу ерда М-модданинг молекуляр массаси.

1 м³ газни 1 даража (1К)га қадар иситиш учун зарур бўлган иссиқлик миқдори *ҳажмий иссиқлик сифим* дейилади. Уни (кЖоул/м³ К) шаклида ёзилади.

Газлар учун яна ўзгармас ҳажмдаги ва ўзгармас босимдаги иссиқлик сифимлар тушунчалари ҳам киритилган; улар узаро қуйидаги тенглама билан боғланган бўлади:

$$C_p = C_v + R \quad (1.51)$$

Бу ерда C_p -бир мол газнинг ўзгармас босимдаги иссиқлик сифими, C_v -бир мол газнинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сифими; R-универсал газ доимийси $R = 8,314 \frac{\text{Жоул}}{\text{мол} \cdot \text{К}}$ ёки СИ системасида $R = 8,314 \cdot 10^1 \frac{\text{Жоул}}{[\text{К} \cdot \text{мол}]}$.

Моддаларнинг иссиқлик сифими ҳарорат ўзгариши билан ўзгаради. Бу ўзгариш даражали қаторлар шаклида ифодаланади:

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad \text{ёки} \quad C = a'_0 + a'_1 T + a'_2 T^2 + \dots \quad (1.52)$$

Кимёвий термодинамикага системанинг ички энергияси деган тушунча киритилган; унинг умумий энергия захираси-(системанинг ҳолатига хос потенциал ва ҳаракатига хос кинетик энергиясидан ташқари) энергия миқдори билан ўлчанади; яъни унга модданинг потенциал ва кинетик энергиялари кирмайди, улар ҳисобга олинмайди. Демак,

системанинг ички энергияси жисмдаги молекулаларнинг илгарилама ҳаракат энергиясидир.

Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш қонунини иссиқлик ҳодисаларига татбиқ этишдан иборат. Энди биз бу қонундан келиб чиқалиган оқибатлар ҳақида баҳс юритайлик. Фараз қилайлик, поршенли цилиндр ичидаги газ ташқи муҳитдаги иситгичдан маълум миқдор иссиқлик Q ни олган бўлсин. Бунинг оқибатида газнинг ҳажми ортади, натижада иссиқлик Q нинг бир қисми цилиндри устидаги ташқи босимга қарши иш бажаради; бу ишнинг миқдорини A билан ифодалайлик. Қолган иссиқлик миқдори системанинг ички энергияси ортишига сарфланади (масалан, шу вақтда ҳарорат кутарилишига сарфланган бўлсин). Бу вақтда системадаги ҳамда ташқи муҳитдаги энергияларнинг умумий йиғиндиси ўзгармас кагталиikka эга бўлади. Шу сабабдан система томонидан бажарилган иш билан система ички энергиясининг ортиши ташқаридан берилган иссиқлик миқдoriga тенг бўлади:

$$Q = A + \Delta U$$

2-§. Термодинамиканинг биринчи қонуни

Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш қонуни эканлиги юқорида айтиб ўтилди. Бу қонунга мувофиқ, алоҳида олинган системада энергиянинг умумий миқдори ўзгармайди, энергия йўқолиб кетмайди ва иуқдан бор бўлмайди. Бу асосий қонунни биринчи марта 1748 йилда М В Ломоносов баён этган эди. Сунгра 1842 йилда Ю.Р.Мейер* аниқ таърифлади. XIX асрнинг урталарида механик ишнинг иссиқликка ва иссиқликнинг механик ишга айланиши устида Ж.П.Жоул** томонидан олиб борилган жула аниқ тажрибалар ва уларнинг натижалари ҳамда ундан кейинги текширишлар механик энер-

*Юлиус Роберт Мейер (1814-1878), немис табиатшунос олими, шифокор.

**Жеймс Прескотт Жоул (1818-1889)-инглиз физиги

гиянинг иссиқликка тамомила айланиши мумкинлигини кўрсатди; 1 ккал иссиқлик олиш учун 427 кгм ёки 4,814 Кжоул иш иссиқликка ўтиши керак ёки 4,814 Жоул механик энергия 1 кал иссиқликка эквивалентдир. Бу қиймат *иссиқликнинг механик эквиваленти* деб юритилади. Иссиқлик билан механик иш орасидаги боғланишни қуйидаги тенглама шаклида ёзиш мумкин:

$$Q = A/j \quad (1.53)$$

бу ерда Q -иссиқлик; A -иш; j -иссиқликнинг механик эквиваленти.

Гельмгольц* 1847 йилда «Энергиянинг сақланиш қонуни»ни умумий тарзда таърифлади. Изолирланган системанинг тулиқ энергияси доимо ўзгармас қийматга эга бўлади. У йўқдан бор бўлмайди ва йўқолиб ҳам кетмайди.

Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ, йўқдан энергия олиб абадий ишлайдиган машина (биринчи хил абадий двигател) қуриб бўлмайди.

Шу вақтга қадар термодинамиканинг биринчи қонунига зид келадиган бирорта ҳодиса топилган эмас. Атом ядросида бўладиган жараёнлар ҳам термодинамиканинг биринчи қонунига зид келмайди. Ҳозирги замон нисбийлик тамойилига асосан, энергия материянинг мавжудлик шакли. Атом ядролари орасида буладиган реакцияларда жуда кўп энергия чиқишининг сабаби шундаки, бу жараёнларда масса камаяди. Биринчи қонуннинг таърифларини яна қайтарамиз:

Биринчи таъриф: Берк системада бўлган барча тур энергиялар йигиндиси ўзгармас қийматга эга. Улар бир-бирига айланишида энергия йўқдан бор бўлмайди ва йўқолиб ҳам кетмайди. Бу таърифни Р.Клаузиус термодинамиканинг «биринчи қонуни» деб атаган.

Иккинчи таъриф: Энергиянинг сақланиш қонуни шуни курсатадики, ташқаридан энергия олмасдан иш бажарадиган абадий ишлайдиган машина (перпетуум мобиле) қуриш ёки биринчи тур абадий ишлайдиган машина (перпетуум мобиле)нинг амалга ошиши мумкин эмас.

*Герман Людвиг Гельмгольц (1821-1894)-немис физиги ва математиги

Учинчи таъриф. Агар бирор жараёнда энергиянинг бирор тури йуқолиб кетса, албатта эквивалент миқдорда энергиянинг бошқа тури ҳосил бўлади.

3-§. Термодинамика биринчи қонунининг математик ифодаси

Ҳар қандай жисмда маълум энергия захираси бўлади. Жисмда бўлган барча энергия миқдори *жисмнинг умумий энергияси* дейилади.

Кимёвий термодинамикада системанинг ички энергияси деган тушунча киритилади. Системанинг ички энергияси унинг умумий энергияси захираси билан ўлчанади; системанинг кинетик ва потенциал энергиясигина ҳисобга олинмайди; демак, системанинг ички энергияси ундаги молекулаларнинг ўзаро тортилиш ва итарилиш энергияси, илгарилама ҳаракат энергияси, айланма ҳаракат энергияси, молекула ичида атом ва атомлар гуруҳининг тебраниш энергияси, атомларда электронларнинг айланиш энергияси, атом ядросида бўлган энергия ва ҳоказо энергиялар йигиндисидан иборат. Ички энергия системанинг ҳолатини тавсифлайди. Системанинг ички энергияси моддаларнинг хилига, уларнинг миқдорига, босим, ҳарорат ва ҳажмга боғлиқ. Ички энергия U ҳарфи билан белгиланади. Жисмдаги ички энергиянинг мутлоқ миқдорини ўлчаб бўлмайди; масалан, кислород ёки водород молекуласи ички энергияларининг умумий миқдорини била олмаймиз, чунки модда ҳар қанча ўзгармасин, у энергиясиз бўла олмайди. Шунинг учун амалда жисмнинг ҳолати ўзгарган вақтда ички энергиянинг камайиши ёки кўпайишигина аниқланади. Масалан, 2 ҳажм водород билан 1 ҳажм кислород аралашмасининг ички энергиясини U_1 билан ифодалайлик. Аралашмани электр учкунни ёрдамида портлатиб, сув буғи ҳосил қилайлик. Унинг ички энергиясини U_2 билан ифодалайлик. Системада ички энергия U_1 дан U_2 га ўзгарди;

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.54)$$

ΔU -ички энергиянинг ўзгариши; унинг қиймати фақат U_1 ва U_2 га, яъни системанинг дастлабки ва охири ҳолатига боғлиқ, ammo система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга қай усулда ўтганига боғлиқ эмас.

Масалан, бирор маълум системани қиздирайлик ва унга берилган иссиқликни Δq билан белгилайлик. Термодинамиканинг биринчи қонунига асосан система иссиқлик ютиб, узининг ички энергиясини кўпайтиради ва ташқи кучларга қарши иш бажаради. Агар бу ишни ΔA билан ифодаласак, у ҳолда термодинамиканинг биринчи қонуни учун қуйидаги математик ифода ҳосил бўлади:

$$\Delta q = \Delta U + \Delta A \quad (1.55)$$

Демак, системага берилган иссиқлик унинг ички энергиясининг ўзгаришига ва ташқи кучларга қарши иш бажаришга сарф бўлади.

Ички энергия тушунчаси системага оид, иссиқлик ва иш тушунчалари эса фақат жараёнларга оид тушунчалардир. Иссиқлик ва иш фақат жараён оқимида намоён бўлади. Иш ва иссиқлик энергиянинг берилиши шакллари дир. Шунинг учун ҳам жараёндаги иш A ва иссиқлик q жараён қай тарзда беришига албатта боғлиқ бўлади. Ички энергиянинг ўзгариши жараённинг қай тарзда боришига боғлиқ эмас, у фақат системанинг дастлабки ва охири ҳолатларига боғлиқ. Лекин ички энергиянинг иш билан иссиқлик уртасида тақсимланиши жараён қай тарзда боришига боғлиқ. Бу тақсимоот турли жараёнлар учун турлича бўлади. Агар система жараён вақтида иш бажармаса (ҳажм ўзгармаса),

$$\Delta U = \Delta q \quad (1.56)$$

бўлади.

Демак, агар реакция ўзгармас ҳажмда олиб борилса, реакция вақтида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик миқдори моддалар системасининг ички энергияси ўзгаришига тенг бўлади; унинг математик ифодаси қуйидагича ёзилади:

$$\Delta U = \Delta q = C_v n \Delta T \quad (1.57)$$

бу ерда, C - модданинг ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сифими, n - мол сони, ΔT - ҳарорат ўзгариши.

4-§. Термодинамик жараёнлар

Жисмга берилган иссиқлик жисм ички энергиясининг



8-расм Газнинг изобарик кенгайиши

ортишига ва ташқи иш бажарилишига сарф бўлади. Бу ишнинг ифодаси система қандай термодинамик жараёнда эканлигига боғлиқ. Барча термодинамик жараёнлар 4 хил: 1) изобарик жараён; 2) изотермик жараён; 3) адиабатик жараён; 4) изохорик жараён бўлади

1. Изобарик жараён. Ўзгармас босимда содир бўладиган жараён изобарик жараён дейилади ($P = \text{Const}$).

Маълум миқдордаги газ эркин ҳаракат қиладиган поршенли цилиндрга жойланган бўлсин.

Агар газ қиздирилса, кенгайиб поршенни кутара боштайди. Бунда газ атмосфера босимини енгил учун иш бажаради. Демак, газга берилган иссиқликнинг бир қисми газ ҳароратининг кутарилишига, қолган қисми ташқи иш бажаришга сарф бўлади. Масалан, ташқи босим P , поршеннинг кутарилиш баландлиги h ва цилиндр асосинини юзи S бўлсин. Маълумки, ишнинг қийматини топиш учун кучни йулга қушатириш керак:

$$\Delta A = F \cdot h = PSh \quad (1.58)$$

Агар Sh ҳажмининг ўзгариши ΔV эканлигини ҳисобга олсак;

$$\Delta A = P \Delta V \quad (1.59)$$

ифода келиб чиқади. Бу ҳолда термодинамиканинг биринчи қонуни қуйидаги шаклни олади:

$$\Delta q = \Delta U + P\Delta V \quad (1.60)$$

ёки $\Delta q = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$ бўлади.

Бу тенгламани $\Delta q = (U_2 - PV_2) - (U_1 + PV_1)$ шаклида ёзайлик. $U + PV$ ни H билан белгилайлик, у ҳолда

$$\Delta q = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.61) \text{ бўлади.}$$

H катталиги энталпия (юнонча энталпиен-қиздираман сузидан келиб чиққан) номини олган.

Бу катталикнинг қиймати жараён қандай олиб борилганига боғлиқ эмас, фақат системанинг дастлабки ва охириги ҳолатларига боғлиқ, n мол газнинг энталпия ўзгариши билан унинг ўзгармас ҳароратдаги иссиқлик сигими орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$\Delta H = n \int_1^2 C_p dT \quad (1.62)$$

Энталпия ўзгариши ΔH сон жиҳатдан ўзгармас босимда олиб борилаётган жараённинг тескари ишора билан олинган иссиқлик эффектига тенг эканлигини инобатга олиш керак (яъни $\Delta H = -Q_p$).

II. Изотермик жараён Ўзгармас ҳароратда содир буладиган жараён изотермик жараён дейилади ($t = \text{Const}$)

Изотермик жараён вақтида системанинг ҳарорати (ички энергияси) ўзгармайди; системага берилган иссиқликнинг ҳаммаси иш бажариш учун сарф бўлади:

$$\Delta q = \Delta A \quad (1.63)$$

Агар ўзгармас ҳароратда газнинг ҳажми билан босими орасидаги боғланишни график равишда тасвирласак, газнинг *изотерма* деб аталадиган диаграммаси ҳосил бўлади.

Газнинг кенгайишида бажарган иши бу диаграммада ABV_1V_2 сатҳ билан ифодаланади.

I мол газнинг изотермик бажарган ишини ҳисоблаш учун $dA = PdV$ ва $PV = RT$ тенгламалардан фойдаланамиз:



9-расм. Идеал газнинг изотермик кенгайиш ва сиқилиш графиги

$$\int \delta A = \int P dV = \int RT \frac{dV}{V} \quad (1.65)$$

бундан:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ ёки } A = 2,303 \cdot RT \lg \frac{V_2}{V_1} \quad (1.66)$$

Агар $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ эканлигини назарда турсак,

$$A = 2,303 \cdot RT \lg \frac{P_1}{P_2} \quad (1.67)$$

ифодага эга буламиз.

III. Адиабатик жараён. Жараён вақтида системага ташқи муҳитдан иссиқлик берилмаса ва системадан иссиқлик олинмаса, бундай жараён адиабатик жараён дейилади. Адиабатик жараён вақтида система узининг ички энергияси ҳисобиға иш бажаради.

Адиабатик жараён учун термодинамиканинг биринчи қонунини ёзишда ΔQ ни нолга тенг деб оламиз:

$$0 = du + \Delta A \text{ ёки } \Delta A = -du$$

Демак, газ адиабатик кенгайганда совийди, адиабатик сиқилганда эса, аксинча исийди. Адиабатик жараён вақтида газнинг ҳажми, босими ва ҳарорати ўзгаради.

Газнинг адиабатик жараёнини адиабата деб аталадиган диаграмма шаклида тасвирлаш мумкин (10-расм). Адиабата



10-расм. Газнинг адиабатаси ва изотермаси

диаграммасида ҳар қайси нуқта изотермадаги нуқтадан ё пастда, ёки юқорида ётади, чунки изотермик жараёнда босим фақат ҳажм кўпайганлиги учунгина камаяди, лекин адиабатик жараёнда босим икки сабабдан: газнинг кенгайишидан ва ҳароратнинг пасайишидан камаяди. Шунинг учун адиабата чизиги тикроқ бўлади (10-расмда AB-адиабата, A'B'-изотерма).

IV. Изохорик жараён. Изохорик жараёнда системанинг хажми узгармайди: $V = \text{Const}$, $dV = 0$ демак $\int_1^2 P dV = 0$ ёки

$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$. Шунинг учун иш ҳам нулга тенг бўлади. Диаграммада бу жараён ординаталар (P) ўқига параллел чизиқ билан ифодаланади.

Масалан, иссиқликдан кенгаймайдиган цилиндрга газ тўлдириб, поршен бемалол ҳаракат қилаолмайдиган ҳолатга келтирилган бўлса, газ қиздирилганда иш бажарилмайди, балки босим ошиб боради, холос. Шунингдек, ўзгармас хажмга эга бўлган калориметрик бомбада ҳам изохорик жараён содир бўлади. Бундай асбоб ёрдамида моддаларнинг ёниш иссиқликлари аниқланади. Бунинг учун маълум миқдор синаладиган модда идиш ичига солиниб, идишни кислород билан 35 атм. босимда тўлдирилади. Электр разряд ёрдамида модда ёндирилиб, калориметр жойлашган сув ҳарорати ўзгаришини улчаб, модданинг ёниш иссиқлиги ҳисоблаб топилади.

Ёниш жараёни оқибатида ички энергиянинг ўзгариши: $\Delta U = Q_v + A = Q_v - P \Delta V$ ёки $-P \Delta V = 0$ бўлганлиги учун $\Delta U = Q_v$ келиб чиқади ($P \Delta V$ олдига минус қўйишнинг сабаби—ташқи муҳит бажарган ишнинг ишораси минуслик эканлигидир).

Термодинамик жараёнлар билан танишганда фақат «идеал» ҳоллар устида тўхтадик, яъни цилиндр поршенининг оғирлиги, ишқаланиш, ташқи муҳит билан энергия алмашиниши ва бошқалар ҳисобга олинмади.

Соф адиабатик жараён амалда кам учрайди; газнинг кенгайиш ёки сиқилиш жараёнларида система билан ташқи муҳит ўртасида энергия алмашиниши руй беради. Бундай жараён политропик жараён дейилади.

Шуни назарда тутиш керакки, термодинамикада система бажарган иш мусбат ишора билан, система учун бажарилган иш эса манфий ишора билан олинади. Термодинамикада системага берилган иссиқлик мусбат деб қабул қилинади, системадан ташқарига берилган иссиқлик эса манфий ҳисобланади.

5-§. Моддаларнинг иссиқлик сифими

Ҳар қандай моддани 1°C иситиш учун сарфланган иссиқлик миқдори модданинг иссиқлик сифими дейилади. 1 г мод-

дани 1°C иситиш учун сарфланган иссиқлик миқдори айна модданинг солиштирма иссиқлик сифими дейилади. 1 грамм-молекула моддани 1°C иситиш учун зарур булган иссиқлик миқдори шу модданинг моляр иссиқлик сифим деб, 1 грамм-атом моддани 1°C иситиш учун зарур булган иссиқлик миқдори эса шу модданинг атом иссиқлик сифими деб аталади.

Моддаларнинг иссиқлик сифими (худди солиштирма оғирлиги, қайнаш ҳарорати ва ҳ.к. каби) жуда муҳим физикавий хоссаларидан биридир.

Моддаларнинг иссиқлик сифимига оид иккита-Дюлонг-Пти ва Копп-Нейман эмпирик қоидалари бор.

Дюлонг-Пти қоидасига кўра, қаттиқ ҳолатда олинган элементларнинг атом иссиқлик сифими тахминан $6,4$ кал га тенг. Бу қоида ҳарорат ўзгариши билан иссиқлик сифими ўзгаришини ҳисобга олмайди; шунинг учун ҳар қайси элемент маълум ҳароратлар чегарасидагина Дюлонг-Пти қоидасига бўйсинади.

Копп-Нейман қоидасига мувофиқ, қаттиқ ҳолатдаги мураккаб моддаларнинг моляр иссиқлик сифими уларнинг молекулалари таркибидаги элементларнинг атом иссиқлик сифимлари йигиндисига тенг.

Моддаларнинг иссиқлик сифими ҳарорат ўзгариши билан ўзгаради. Паст ҳароратларда моддаларнинг иссиқлик сифими жуда тез камаяди, мутлоқ нолга яқин ҳароратларда эса нолга яқинлашади.

6-§. Газларнинг иссиқлик сифимлари

Газларнинг иссиқлик сифими, улар қандай шароитда қиздирилишига қараб, турлича бўлади. 1 мол газни маълум ва ўзгармас ҳажмда 1°C қиздирсак, сарф бўлган иссиқлик C_v билан ифодаланади. C_v газнинг ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сифими дейилади.

1 мол газни ўзгармас босимда 1° қиздирайлик. Бу вақтда газ кенгайди; бунга сарф бўлган иссиқлик миқдори C_p булсин, у қиймат жиҳатидан C_v га қараганда ортиқ. C_p газнинг ўзгармас босимдаги моляр иссиқлик сифими деб юритилади.

Иккала ҳолда ҳам газни 1° иситдик. Иккинчи сафар газни 1° иситиш билан бирга у атмосфера босимида қарши иш бажариши учун ҳам қўшимча иссиқлик бердик:

$$C_p = C_v + A \quad (1.68)$$

Босим ўзгармаганда газ кенгайишида бажарган иши:

$$A = P(V_2 - V_1) \quad (1.69)$$

бўлади; бу ерда: V_1 - газнинг T -ҳароратдаги ҳажми; V_2 - газнинг $(T+1)^\circ$ даги ҳажми.

Клапейрон-Менделеев тенгламасидан биринчи сафар V_1 ни, иккинчи сафар V_2 ни топамиз:

$$P \cdot V_1 = RT$$

$$P \cdot V_2 = R(T+1)$$

$$V_1 = \frac{RT}{P}$$

$$V_2 = \frac{R(T+1)}{P}$$

V_2 ва V_1 қийматларини иш формуласига қуйиб:

$$A = P(V_2 - V_1) = R(T+1 - T) = R \quad (1.70)$$

ни ҳосил қиламиз. Бундан фойдаланиб, C_p билан C_v орасидаги муносабатни ифодаловчи муҳим формулани чиқарамиз:

$$C_p = C_v + R \text{ ёки } C_p - C_v = R \quad (1.71)$$

Бу тенглама Мейер тенгламаси деб аталади.

Демак, 1 грамм-молекула идеал газнинг ўзгармас босимда улчанган иссиқлик сифими билан ўзгармас ҳажмда улчанган иссиқлик сифими орасидаги айирма газ константаси (R)га тенг.

Шундай қилиб, иссиқликнинг механикавий эквивалентини топиш учун C_p ва C_v ни (идеал газ учун) аниқлаш керак. Агар C_p ва C_v ларнинг қийматлари калитрад ҳисобида маълум бўлса, улар орасидаги айирмани $8,313 \cdot 10^7$ эрг билан тенглаштириб, R нинг қийматини калория ҳисобида оламиз. Бундан 1 калория неча эрг га тўғри келишини топамиз.

Текширишларнинг кўрсатишича $C_p - C_v$ айирмаси 1,987 кал/град-мол га тенг. Демак, $R = 1,987$ кал/град-мол. Иккинчи томондан, $R = 8,313 \cdot 10^7$ эрг/град-мол. Бу икки қийматни тенглаштириб, иссиқликнинг механикавий эквивалентини топамиз:

$$1,987 \text{ кал} = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг};$$

$$1 \text{ кал} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг};$$

$$1 \text{ Ккал} = 1000 \cdot 4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 4,184 \cdot 10^{10} \text{ жоул}.$$

Демак, 1 кал иссиқлик олиш учун 4,184 Жоул иш бажариш лозим.

Газларнинг молекуляр-кинетик назарияси билан танишганда газ молекулаларининг кинетик энергияси билан мутолиқ ҳарорат орасида қуйидаги боғланиш борлиги айtilган эди.

$$E = \frac{3}{2} RT$$

1 грамм-мол газ бўлиб унинг кинетик энергияси E_1 , ҳарорати T_1 бўлсин. Шу газ ўзгармас ҳажмда 1° иситилса, кинетик энергияси ўзгариб, E_2 бўлади. 1 г-м газни 1° иситиш учун C_v иссиқлик сарфланиши:

$$E_2 - E_1 = C_v$$

$$\text{Иккинчидан: } E_1 = \frac{3}{2} RT_1 \text{ ва } E_2 = \frac{3}{2} R(T_2 / T_1)$$

$$\text{Демак: } C_v = E_2 - E_1 = \frac{3}{2} RT_1 + \frac{3}{2} R - \frac{3}{2} RT_1$$

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 1,987 = 2,98 \text{ кал}$$

Бинобарин, ўзгармас ҳажмдаги 1г-м газни 1° иситиш учун 2,98 кал иссиқлик сарфланади.

Газларнинг молекуляр-кинетик назариясини ўтганимизда, молекулалар шар шаклида деб фараз қилган эдик. Агар газ молекуласи фақат бир атомдан иборат бўлса, бундай газни биз *бир атомли газ* деб юритамиз. Инерт газлар, симоб буғи, металлларнинг буғи бир атомли газларга мисол бўла олади. Бир атомли газ қиздирилганида газга берилган энергия шар шаклидаги молекулаларнинг илгариланган ҳаракат тезлигини ошириш учун сарф бўлади, лекин газ заррачаларининг айланма ҳаракати учун ҳеч қанча энергия сарф бўлмайди. Газ молекулаларининг ҳаракат тезлигини фазода x, y ва z ўқлари бўйича уч таркибий қисмга ажратиш мумкин. Бундан, бир атомли газ молекулаларининг ҳаракатланиши учун эркинлик даражаси 3 га тенг деган хулосани чиқариш мумкин. Бир мол газ 1° га қиздирилганда газ молекулаларининг ҳаракат тезлигини уччала эркинлик даражаси бўйича ошириш учун 12,47 Ж иссиқлик сарф қилиш керак бўлса, ҳар қайси эркинлик даражаси учун $12,47:3=4,157$ Ж иссиқлик сарф қилинади.

Бир атомли газларнинг молекуляр-кинетик назария асосида топилган иссиқлик сиғимларини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$C_v = \frac{3}{2} R = 12,47 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К}) = 12,5 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К})$$

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К}) = 21 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К})$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{21}{12,5} = 1,67$$

Бир атомли газлардан гелийнинг тажрибада топилган иссиқлик сиғими $12,47 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К})$ га, аргонники ҳам $12,47 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К})$ га тенг. Бунга асосланиб, бир атомли газларнинг молекуляр-кинетик назария асосида ҳисоблаб чиқарилган иссиқлик сиғими уларнинг тажрибада ўлчаб топилган иссиқлик сиғимига тенг, деган хулосага келиш мумкин.

Энди икки атомли газларнинг иссиқлик сиғимини куриб чиқайлик. Икки атомли газга водород, кислород, углерод (II)-оксид, азот ва бошқалар мисол бўла олади. Икки атомли газ молекуласи моделини бир-бири билан жуда маҳкам боғланган икки шар деб қабул қиламиз.

Бундай газни қиздиришда берилган энергия газ молекулаларининг илгарилама ва айланма ҳаракатлари учун сарф бўлади. Бу ҳолда ҳам молекуланинг илгарилама ҳаракат тезлигини фазода x , y ва z ўқлари бўйича уч таркибий қисмга ажратиш мумкин.

Икки атомли молекуланинг А ҳам В атомлари марказларини бирлаштирувчи ўқ атрофида айланиши учун ҳеч қандай энергия сарф булмайди, энергия фақат АВ ўқиға перпендикуляр бўлган икки ўқ атрофида айланиши учунгина сарф бўлади. Шу сабабдан икки атомли молекуланинг айланма ҳаракати эркинлик даражаси иккига тенгдир. Шун-



11-расм. Икки атомли газ молекуласининг модели.

дай қилиб, икки атомли молекуланинг илгарилама ва айлан-
ма ҳаракат эркинлик даражаси $2+3=5$ га тенг. Икки атомли
газнинг назарий топиладиган иссиқлик сигими қуйидагича
булади:

$$C_v = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{К)} = 21 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{К)}$$

$$C_p = \frac{7}{2} R = 29,096 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{К)} = 29,1 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{К)}$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{29,1}{21} = 1,4$$

Масалан, водороднинг тажрибада топилган иссиқлик
сигими $C_v=20,38$; азотники $C_v=20,75$; кислородники
 $C_v=20,88$; углерод (II)-оксидники $C_v=20,96$ Ж/(мол·К) дир.

Уч атомли (ва куп атомли) газ айланма ҳаракатининг
эркинлик даражаси 3 га тенг; унинг илгарилама ҳаракат
эркинлик даражаси ҳам 3 га тенг; жами бўлиб, эркинлик
даражалари сони 6 га тенгдир. Демак, уч атомли газнинг
иссиқлик сигимини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$C_v = \frac{6}{2} R = 24,94 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{К)} = 25 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{К)}$$

$$C_p = \frac{8}{2} R = 33,28 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{К)} = 33,3 \text{ Ж / (мол} \cdot \text{К)}$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{33,3}{25} = 1,33$$

Қаттиқ заррача шаклида деб фараз қилинган молекула
айланма ҳаракатининг эркинлик даражаси учдан ортиқ була
олмайди. Агар газнинг иссиқлик сигими (C_v) олтидан кат-
та булса, буни тушиниш учун молекулаларнинг илгарила-
ма, айланма ҳаракатларидан ташқари, яна тебранма ҳара-
кати мавжуд эканлигини назарда тутиш лозим.

Бир атомли газ молекулалари фақат илгарилама ҳара-
кат қила олиши сабабли, газ ҳар қанча қиздирилса ҳам унинг
эркинлик даражаси ва, демак, иссиқлик сигими ўзгармас-
лиги лозим. Дарҳақиқат, бу ҳулоса тажрибада ҳам тасдиқ-

ланади. Кўп атомли газларнинг иссиқлик сизими эса ҳарорат кутарилиши билан ортади, чунки бундай газ қиздирилганида молекуласидаги атомларнинг тебранма ҳаракати зўраяди, атомлар орасидаги боғланиш заифлашади, бунинг натижасида янги эркинлик даражалар вужудга келади. Масалан, икки атомли газларнинг иссиқлик сизими ҳарорат кутарилиши билан ортади; юқори ҳароратда икки атомли газ учун C_v қиймати $\frac{7}{2}$ га яқин.

7-§. Термокимё асослари

Газ ҳолатидаги модда учун ўзгармас босимда энталпия ўзгариши:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (1.72)$$

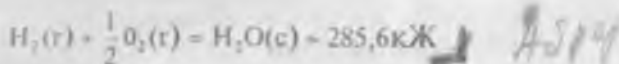
тенглама билан ифодаланади. Бу ерда $\Delta H = -Q_v$ тенгликни ёзиш мумкин. ΔU - ички энергиянинг ўзгариши, Q_v - реакциянинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти. Реакция натижасида чиқадиган иссиқлик КЖоуллар ҳисобида мусбат (+) ишора билан ифодаланади. Агар кимёвий реакция вақтида иссиқлик ютилса, бу реакциянинг иссиқлик эффекти манфий ишора билан олинади. Бу ҳолда, ютилган иссиқлик миқдори реакция тенгламасида манфий (-) ишора билан ёзилади. Азот ва кислороддан азот (II)-оксиднинг ҳосил бўлиш реакцияси термодинамик қоидага кура

$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO \quad \Delta H = 90.25 \text{ кЖ/мол}$ шакли-

да, термокимёвий қоидага кура $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = NO(g) \quad 90.25 \text{ кЖ}$ шаклида ёзилади. Бу реакция эндотермик реакцияга мисол бўла олади. Ёзилган тенглама айти реакциянинг термокимёвий тенгламаси номи билан юритилади.

Ҳар қандай экзотермик жараёнда реакция учун олинган дастлабки моддалардаги энергия миқдори реакция маҳсулотларининг энергия миқдоридан ортиқ бўлади; эндотермик жараёнда, аксинча, маҳсулотларнинг энергия миқдори кўпроқ бўлади, шунинг учун реакция вақтида ташқи муҳитдан энергия ютилади, оддий моддалардан стандарт шароитда (1 атм босим ва 298 Кда) бир мол бирикма ҳосил бўлганида ажра-

либ чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори шу бирикманинг ҳосил бўлиш иссиқлиги дейилади (ишораси ΔH_r). Термохимёвий тенгламаларни тузишда дастлабки моддалар ҳамда реакция маҳсулотларининг агрегат ҳолатларини ҳам кўрсатишга эътибор берилади, чунончи газ ҳолати (г), суюқ ҳолат (с), кристалл ҳолат (к) билан ишораланади. Масалан:



Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, оддий моддаларнинг иссиқлик чиқариш билан бирикиши (экзотермик реакция) натижасида ҳосил бўлган бирикмалар (масалан, CO_2 , H_2O) беқарорроқ, лекин эндотермик реакция натижасида ҳосил булган бирикмалар (масалан, CS_2 , C_2H_2) экзотермик бирикмаларга қараганда барқарорроқ бўлади. Агар реакция вақтида иссиқликдан ташқари бошқа хил энергия ютилмаса ёки ажралиб чиқмаса, реакциянинг иссиқлик эффекти, энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ, реакция учун олинган моддаларнинг энергия миқдори билан реакция маҳсулотларининг энергия миқдори орасидаги айирмага тенг бўлади.

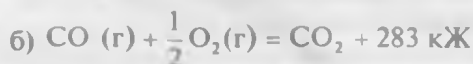
8-§. Гесс қонуни

Рус олими Г.И.Гесс 1836 йилда тажриба асосида қуйидаги қонунни таърифлади*: реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг қандай усулда олиб борилишига боғлиқ эмас, балки фақат реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг дастлабки ва охириги ҳолатига боғлиқдир.

Гесс қонуни фақат ўзгармас ҳажмда (у ҳолда $Q_v = -\Delta U$) ёки ўзгармас босимда (у ҳолда $Q_p = -\Delta H$ содир буладиган жараёнлар учун мутлақо туғри натижалар беради. Бу қонун ана шу шароитлардагина ўз кучини батамом сақлаб қолади. Гесс қонуни мазмунини тушуниш учун мисол тариқасида карбонат ангидриднинг икки усулда ҳосил бўлиш реакциясини олайлик.

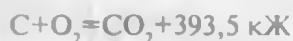
Биринчи усул қуйидаги икки босқичдан иборат бўлсин:

* Герман Иванович Гесс (1802-1850)-С Петербург тоғ институтида профессор вазифасида ишлаган, академик.

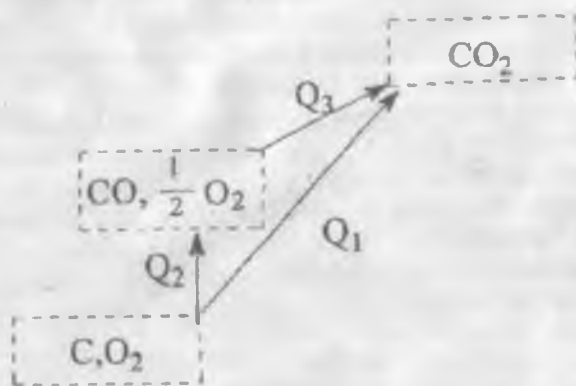


Жами 393,5 кЖ

Иккинчи усулда реакция бир босқичда утказилсин:



Бу тенгламалардан кўриниб турибдики, 12г кўмир билан 16г кислород бирикишидан ҳосил бўлган 28г CO 16г кислородда ёндириладими ёки 12г кўмир 32г кислород билан тўғридан-тўғри бириктириладими, барибир, иккала усулда ҳам карбонат ангидриднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги бир хил қийматга тенгдир. Гесс қонуни-реакция иссиқликлари йиғиндиси қонуни деб ҳам аталади. Агар COнинг 12г кўмир ва 1мол кислороддан ҳосил бўлиш иссиқлигини ΔH_1 билан, 12г кўмир ҳамда 0,5 мол кислороддан COнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ΔH_2 билан, COнинг 0,5 мол кислородда ёниш иссиқлигини эса ΔH_3 билан ифодаласак, Гесс қонунига мувофиқ: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ бўлади. Демак, айрим босқичларнинг иссиқлик эффектлари йиғиндиси умумий жараённинг иссиқлик эффектига тенг бўлиб чиқади.



12-расм. CO₂нинг ҳосил бўлишига доир термохимёвий схемаси.

Лавуазье-Лаплас қонуни. Бу қонунга мувофиқ, маълум бир модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатидан уша модданинг элементлардан ҳосил булиш иссиқлигига тенг булиб, ишора жиҳатидан қарама-қаршидир. Бу қонун Гесс қонунидан келиб чиқадиган I-хулосанинг айнан ўзи булиб, Гесс қонунидан бир неча йил илгари (1780 йилда) таърифланган.

12-расмда бу реакциялар схематик равишда тасвирланган.

Масалан, 2г газсимон водород 160г суюқ бром билан бирикиб, 2 мол HBr ҳосил қилганда 70,71 кЖ иссиқлик чиқади; 2 мол HBr ни газсимон водород ва суюқ бромга ажратиш учун 70,71 кЖ иссиқлик сарф қилиш лозим. Гесс ва Лавуазье-Лаплас қонунлари энергия сақланиш қонунининг хусусий қуринишидир.

Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги паст ҳароратларда кимёвий бирикманинг барқарорлигини характерловчи катталик була олади. Купроқ иссиқлик чиқариш билан ҳосил булган моддалар барқарорроқ бўлади. Масалан, Al_2O_3 нинг Al ва кислороддан ҳосил булиш иссиқлиги 1548,1 кЖ молга тенг бўлгани учун модда жуда барқарор моддадир.

Гесс қонуни кимёвий реакцияни тажриба қилиб курмасдан ҳам айни реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб чиқаришга имкон беради.

9-§. Стандарт иссиқлик эффектлар (стандарт энталпиялар)

Турли реакцияларнинг иссиқлик эффектларини бир-бири билан таққослаб кўриш мумкин бўлсин учун стандарт иссиқлик эффектлари ёки стандарт энталпиялар тушунчаси киритилган. Стандарт иссиқлик эффект деганда айни реакциянинг 1 атм босим ва 25° (298K) ҳароратга мувофиқ келадиган иссиқлик эффектини тушунмоқ керак (7-жадвал). Оддий модда қандай ҳолатда энг барқарор булса, ана шу ҳолат унинг *стандарт ҳолати* деб қабул қилинади, унинг шу ҳолатига мувофиқ келадиган иссиқлик эффектини *стандарт иссиқлик эффекти* деб олинади; стандарт ҳолатда бу қиймат оддий моддалар учун нолга тенг (масалан, углерод учун стандарт ҳолат сифатида графит ҳолати, олтингугурт учун ромбик олтингугурт ҳолати қабул қилинган, чунки 25°C да гра-

фит ва ромбик олтингугурт шу олдий моддалар (углерод ва олтингугурт) учун энг барқарор ҳолатлардир).

Стандарт иссиқлик эффектлар жадвалидан фойдаланиб ҳар қандай реакциянинг стандарт шароитдаги иссиқлигини ҳисоблаб топиш мумкин. Бунинг учун реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисини айириб ташлаш керак. Масалан, $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаш учун CaC_2 ва CO ларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан CaO ва 3C нинг ҳосил бўлиш стандарт иссиқликлари йиғиндисини айириб ташлаш керак:

$$\Delta H_{\text{реак}}^0 = -62.8 + (-110.32) - (635.5) = 462.18 \text{ Кж}$$

Ҳозирги кунда уч минг хил модданинг ҳосил бўлиш энталпиялари аниқланган.

10-§. Реакция иссиқлик эффектнинг ҳароратга боғлиқлиги

Кирхгоф қонуни. Ҳар қандай реакциянинг энталпияси $\Delta H_{\text{реак}}$ — реакция маҳсулотлари ва дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш энталпиялари йиғиндилари орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$\Delta H_{\text{реак}} = \Delta H_{\text{маҳс}} - \Delta H_{\text{даст.модда}} \quad (1.73)$$

Агар бу тенгламани узгармас босимда ҳарорат буйича дифференциласак қуйидаги ифодани оламиз:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{реак}}}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{маҳс}}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{даст.модда}}}{\partial T} \right)_P \quad (1.74)$$

$$= \sum \nu_i C_p(\text{маҳс}) - \sum \nu_j C_p(\text{даст.модда}) = \Delta C_p(\text{реакция})$$

Бу тенглама Кирхгоф қонунининг ифодасидир. Юқоридаги тенгламани интеграллаш натижасида қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (1.75)$$

Бу ерда ΔH_1 ва ΔH_2 реакция энталпиясининг T_1 ва T_2 даги қийматлари. Агар дастлабки ҳолат стандарт ҳолатдан бошланадиган бўлса ва C_p лар ҳарорат узгариши билан узгармаса, у ҳолда Кирхгоф формуласи қуйидаги курилишни олади:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T - 298) \quad (1.76)$$

Купчилик моддаларнинг иссиқлик сизимлари ҳарорат билан узгаради. Бундай ҳолларда C_p учун қуйидаги эмпирик формулалардан фойдаланиш мумкин:

$$C_p = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + \dots$$

$$\text{ёки } C_p = a'_0 + a'_1 \cdot T + Q'_2 \cdot T^2 + \dots \quad (1.77)$$

бу ерда a_0, a_1, a_2 - коэффициентлар. Масалан, α -кварц учун бу формула $C = 10.8 + 0.0087 \cdot T$ курилишга эга.

Паст ҳароратларда моддаларнинг иссиқлик сизими жуда пасаяди; мутлоқ нулга яқинлашган ҳароратларда нулга яқинлашади.

Мисол: 500°C да аммиакнинг ҳосил булиш энталпияси ҳисоблаб топилсин. Масалани ечишда иссиқлик сизимларининг ҳарорат узгариши билан узгаришини эътиборга олинмасин. Масалани ечишда қуйидаги қийматлардан фойдаланилсин:

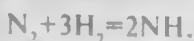
$$C_p(\text{N}_2) = 29.13 \text{ Жоул}/(\text{мол} \cdot \text{K});$$

$$C_p(\text{H}_2) = 28.88 \text{ Жоул}/(\text{мол} \cdot \text{K});$$

$$C_p(\text{NH}_3) = 35.58 \text{ Жоул}/(\text{мол} \cdot \text{K})$$

$$H_f^0(\text{NH}_3) = -46.19 \text{ кЖ/мол}$$

Ечиш: Реакция тенгламаси:



асосида 2 мол NH_3 нинг ҳосил бўлиш стандарт энталпиясини реакция учун $\text{H}_{\text{св}}^0 = -92,38 \text{ Кж/2 мол}$ га тенг (чунки эркин водород ва эркин азотнинг стандарт энталпиялари нолга тенгдир).

Реакция учун

$$\Delta C_p = (2 \cdot 35,58 - 3 \cdot 28,88 - 1 \cdot 29,13) = -44,62 \text{ Ж/мол} \cdot \text{К}$$

Топилган қийматларни Кирхгоф* қонунининг тенгламаси

$$\Delta \text{H}_r^0 = \Delta \text{H}_{\text{св}}^0 + \Delta C_p \cdot (T - 298)$$

га қўйсак, қуйидаги қиймат келиб чиқади:

$$\Delta \text{H}_{\text{св}}(\text{NH}_3) = - (92,38 - \frac{44,62}{1000} \cdot (773 - 298)) = -113,58 \frac{\text{Кж}}{\text{мол}}$$

Демак, бу реакциянинг 500°C даги энталпияси 25°C даги энталпиясидан $21,20 \text{ Кж}$ кичикдир.

11-§. Эриш иссиқлиги

Газ, суюқ ва қаттиқ жисм бирор суюқликда эритилганда иссиқлик ютилиши ёки ажралиб чиқиши мумкин. Бу иссиқлик тажрибада компонентларни калориметрда бевоcита аралаштириш йўли билан аниқланади; уни яна бошқа термодинамик катталиклардан ҳисоблаб топиш ҳам мумкин. Одатда эриш иссиқлиги 1 мол модда учун кўрсатилади. Лекин суюқ ҳолатдаги компонентлар учун 1 мол эритмага нисбатан ҳисобланади.

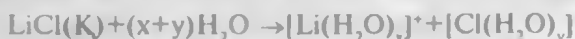
Тоza моддаларнинг бир-бири билан аралашганида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик миқдори *интеграл эриш*

* Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764-1833)-Россия олими, академик. У 1811 йилда крахмалнинг каталитик реакция натижасида қандга айланишини кашф қилган. Ундан ташқари, Кирхгоф оптика ва электр соҳаларида ҳам муҳим қондалар яратган.

иссиқлиги деб аталади. Бир мол модданинг интеграл эриш иссиқлиги Q_n билан шу модда, неча мол (n) эритувчида эриши орасида маълум боғланишлар мавжуд; одатда бу боғланишлар эмпирик формулалар билан ифодаланади; бундай формулалар турли моддалар бир бири билан аралаштирилганда турлича кўринишга эга.

Кўпчилик ҳолларда, аниқ концентрацияга эга бўлган эритма тайёрлашда бир мол модда эриши учун зарур бўлган эритувчи миқдори қўшилганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори аини модданинг эриш иссиқлиги деб қабул қилинади. Масалан, 1 мол KCl 200 мол сувда эриганида ютиладиган иссиқлик миқдори $Q = -17,77$ кЖ/молга тенг; бинобарин, аини мисолда KCl нинг эриш энталпияси $\Delta H = 17,77$ кЖ/молдир.

Ҳозирги замон тасаввурларига кура туз сувда эриганида унинг кристал (ион) панжараси эритувчи таъсирдан емирилади. Натижада эритувчининг қутбли молекулалари катион ва анионларни қўшаб олади. Ниҳоят эритувчи молекулалари ионнинг ҳамма томонидан келиб ион билан бириқади. Дипол молекулалар ионга бирикиши натижасида комплекслар ҳосил бўлиш реакциялари содир бўлади. Бунда битта ион билан бириккан эритувчи молекулаларининг сони (яъни солватланиш сони) турли омилларга боғлиқ бўлади. Масалан, LiCl нинг сувда эриш жараёнини:



тенглама билан ифодалаш мумкин. Қаттиқ модда сувда эриш вақтида унинг кристалл панжараси бузилиб, модда заррачалари эритма ҳажмига текис тарқалади. Бу жараён вақтида иссиқлик ютилади, модда эриган вақтда унинг заррачалари эритмада солватланади (яъни эритувчи молекулалари билан кимёвий таъсирлашади). Бу ҳодисада иссиқлик чиқади.

Демак, эриш иссиқлиги икки қисмдан иборат бўлиб, булардан бири солватланиш иссиқлиги, иккинчиси эса модданинг қаттиқ, суюқ ва газсимон ҳолатдан эритма ҳолатига ўтиш иссиқлигидир.

Моддаларнинг эриш иссиқлиги эритувчининг миқдorigа ҳам боғлиқ бўлади. Агар эритувчидан жуда кўп миқдорда олинса, модданинг эриш иссиқлиги узгармас қийматга эга бўлади.

Қаттиқ модданинг эриш энталпиясини топиш учун унинг суюқланиш энталпиясига ёки панжара емирилиш энергиясига солватланиш энталпиясини қушиш керак

$$\Delta H_{\text{эриш}} = \Delta H_{\text{панж}} + \Delta H_{\text{солв}} \quad (1.78)$$

Агар модда солватланмаса (ёки кам даражада солватланса), унинг эриш иссиқлиги манфий қийматга эга бўлади (яъни эритма совийди). Агар солватланиш кучли бўлса, эритма исиб кетиши мумкин. 6-жадвалда баъзи моддаларнинг эриш энталпиялари курсатилган ($\Delta H_{298}^0 = -Q_{\text{эриш}}$)

Юқоридаги тенгламадан:

$$\Delta H(\text{гидратланиш}) = \Delta H(\text{эриш}) - \Delta H(\text{панж}) \quad (1.79)$$

тенглама келиб чиқади.

Агар модда солватланмаса (ёки кучсиз солватланса), унинг эриш иссиқлиги манфий қийматга эга бўлади (яъни эритма совийди). Агар солватланиш кучли бўлса, эритма эриб кетади. 6-жадвалда баъзи моддаларнинг эриш иссиқлиги курсатилган. Бу жадвалдан кўриниб турибдики КОН, Na_2CO_3 каби кучли солватланувчи моддаларнинг эриш иссиқлиги катта. Na_2CO_3 ва $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нинг эриш иссиқлигини (Гесс қонуни асосида) солиштириб куриб, Na_2CO_3 нинг гидратланиш иссиқлиги $25,10 - (-66,94) = 92,04$ кЖ/мол эканлигини ҳисоблаб чиқарса бўлади.

Тузларнинг гидратланиш энергиясини ҳисоблашда туз эритилганда икки жараён (кристалл панжаранинг емирилиши ва ҳосил бўлган анион ва катионларнинг сув молекулалари билан бирикиши) содир бўлганлиги учун Гесс қонунини қўлаб қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{эриш}} - U_0 \quad (1.80)$$

Бунда $\Delta H_{\text{гидр}}$ - сувсиз тузнинг эриш энталпияси; U_0 - кристалл панжаранинг емирилиш энергияси, ΔH_f - тузнинг ка-

тион ва анионлари гидратланиш энталпияси. Кристалл панжаранинг емирилиш энергиясини ҳисоблаш учун Борн-Хабер циклидан фойдаланиш мумкин. 1 мол кристалл модда емирилиб бир атомли газсимон ионлар ҳосил қилганида ютиладиган энергия миқдори уша модданинг кристалл панжара энергияси деб аталади. Кристалл панжара энергиясини ҳисоблаб топиш учун Борн-Хабер циклини фикран амалга ошириб қунида келтирилган жараёнларни (NaCl мисолида) кетма-кет бажарамиз.

6-жадвал

Баъзи моддаларнинг эриш энталпиялари

Модданинг формуласи	Эриш энталпияси $\Delta H_{\text{эриш}}^0$ кЖ/мол ҳисобида
KNO_3	25,65
NaNO_3	26,44
Na_2SO_4	-2,30
H_2SO_4	-74,67
KOH	-55,61
Na_2CO_3	25,10
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-66,94
NH_4Cl	-16,30

I. Натрийни буглатиш (сублиматлаш), Cl_2 ни атомларга парчалаш:



$$\Delta H_{\text{ионланиш}}^0 = \Delta H_{\text{буглатиш}}^0 + \Delta H_{\text{парчалан.}}^0 = 230,1 \text{ кЖ}$$

II. Натрий ва хлор атомларининг ионланиши:



$$\Delta H_{\text{ионланиш}}^0 = +\Delta H_{\text{ионланиш}}^0 + \Delta H_{\text{ионланиш}}^0 = 130,96 \text{ кЖ}$$

III. Газсимон натрий ва хлор ионлари узаро бирикиб кристалл натрий хлорид ҳосил қилади:

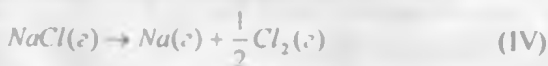


$$H_{III} = ? \quad (III)$$

Тескари реакция иссиқлиги кристал панжара энергияси U_0 га тенг:

$$U_0 = -\Delta H_{III}^{\circ}$$

IV. Бир мол кристал NaCl нинг дастлабки кристал натрий ва молекуляр хлорга парчаланиши. Бу жараённинг иссиқлиги кристал NaCl нинг ҳосил булиш стандарт иссиқлигининг тескари ишора билан олинган қийматига ($-Q_p$) тенг.



$$\Delta H_{II}^{\circ} = -Q_p = 411.0 \text{ кЖ}$$

цикл берк булганлиги учун энталпиялар ўзгаришларининг йигиндиси нолга тенг булади, яъни:

$$\sum \Delta H = 230.1 + 130.26 - U_0 + 411 = 0$$

Бундан кристал панжара энергияси келиб чиқади:

$$U_0 = \frac{772 \text{ кЖ}}{\text{мол}}$$

Мисол: Сувсиз натрий карбонатнинг сувда эриш энталпияси $\Delta H(\text{эриш}) = -25.1 \text{ кЖ} / \text{мол}$. Унинг кристал-гидрати $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нинг эриш энталпияси $-66.94 \text{ кЖ} / \text{мол}$ га тенг. Na_2CO_3 нинг гидратланиш иссиқлиги топилинсин.

Ечиш: $\Delta H(\text{гидратланиш}) = \Delta H(\text{эриш}) - \Delta H_{\text{кристал}}$ асосида топамиз: $\Delta H(\text{гидрат}) = -25.1 - 66.94 = -92.04 \text{ кЖ} / \text{мол}$

12-§. Моддаларнинг ёниш иссиқликлари

Модданинг бир мол миқдори тулиқ ёнганида ажратиб чиқадиган иссиқтик унинг ёниш иссиқлиги деб аталади. Бунда модда таркибидаги углеводород карбонат ангидрилга, водород сувга, олгингугурт сульфат ангидрилга ўтиши, бошқа элементлар (азот, галогенлар, кумуш, ва ҳ.к.) эса эркин ҳолатга айланиши шарт.

Моддаларнинг ёниш иссиқликлари маълум миқдор моддани калориметрик бомбада ёндириш орқали топилади. Ёниш жараёни старли даражада шиддатли бориши учун калориметрик бомбага босим остида тоза кислород киритилади.

Органик моддаларнинг ёниш иссиқликларини текшириш натижасида бир неча қонуният топилган. 1) Органик моддаларнинг гомологик қаторида таркиб бир метил гуруҳга ўзгариши натижасида модданинг ёниш иссиқлиги қандай қаторда бўлишидан қатъий назар 657 кЖ га ортади. Масалан, этаннинг ёниш иссиқлиги 1560 кЖ, пропаннинг ёниш иссиқлиги эса 2220 кЖ дир; 2) Органик модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги Гесс қонуни асосида ҳисоблаб топилади: органик модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги унинг таркибидаги элементларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисидан уша молда ёниш иссиқлигини айириб ташланган қиймаг а тенг:

$$Q_{\text{с}} = \sum Q_{\text{э}} - Q_{\text{м}} \quad (1.81)$$

Бу ерда: $Q_{\text{с}}$ - аини органик модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги; $Q_{\text{м}}$ - унинг ёниш иссиқлиги. $\sum Q_{\text{э}}$ - унинг таркибида кирган элементларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндиси.

7-жадвал

Баъзи органик моддаларнинг стандарт ёниш иссиқликлари

Бирикма номи	Формулasi (ҳолати)	$\Delta H^{\circ}_{\text{с}}$ кЖ/мол
Метан	$\text{CH}_4 (\text{г})$	-890.31
Ацетилен	$\text{C}_2\text{H}_2 (\text{г})$	-1299.63
Этилен	$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{г})$	-1410.97
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{г})$	-1559.88
Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{с})$	-3267.70
Толуол	$\text{C}_7\text{H}_8 (\text{с})$	-3910.28
Метил спирти	$\text{CH}_3\text{OH} (\text{с})$	-726.64
Этил спирти	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{с})$	-1366.91
Этиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 (\text{с})$	-1192.86
Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3 (\text{с})$	-1664.40
Этилацетат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 (\text{с})$	-2254.21
Диэтил эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} (\text{с})$	-2730.90
Сирка кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{с})$	-879.79
Бензой кислота	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 (\text{к})$	-3227.54
Глюкоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{к})$	-2815.8
Сахароза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} (\text{к})$	-5648.0

(Бунда г-газ, с-суюқлик, к-кристал)

3) Органик модда (масалан, ёқилғи) ёнганида содир бўладиган реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб топиш учун дастлабки моддаларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисидан маҳсулотларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисини айлариб ташлаш керак:

$$Q = \sum Q_{\text{иссиқлик}} - \sum Q_{\text{иссиқлик}} \quad (1.82)$$

7-жадвалда баъзи органик моддаларнинг стандарт шайроитдаги ёниш энталпиялари келтирилган.

13-§. Нейтралланиш иссиқлиги

Бир мол-эквивалент кислота бир мол-эквивалент ишқор билан ўзаро таъсир этганида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори *нейтралланиш иссиқлиги* деб аталади.

Кучли кислотанинг кучли асос билан нейтралланиш иссиқлиги моддаларнинг хилига боғлиқ эмас, масалан:



Бу реакцияларнинг ҳаммасида ҳам гидроксил ионлари водород ионлари билан бирикиб H_2O ҳосил қилади:



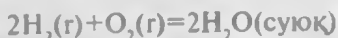
Кислота ёки асос кучсиз булса, бир мол сув учун олинган нейтралланиш иссиқлиги 57,32 кЖ/молдан кам ёки кўп бўлади, чунки иссиқликнинг бир қисми кучсиз кислота ёки кучли асос молекуласининг ионларга ажралиши учун сарфланади (диссоциланиш иссиқлиги мусбат ёки манфий бўлиши мумкин). Масалан, кучсиз кислота HClO нинг кучли асос NaOH билан нейтралланиш иссиқлиги 41,84 кЖ/молга тенг.



1-мисол. Калориметрик бомбада ўзгармас ҳажмда водород ёндирилиб, суёқ ҳолатдаги сув олинган. Бу реакциянинг иссиқлик эффекти $Q_v = 564,67$ кЖ га тенг эканлиги маълум. Ўша реакция учун ўзгармас босимда ва 291 К да топилган иссиқлик эффекти $Q_p = 571,70$ кЖ га тенг. Бу амалий Q_p ни

$$Q_p - Q_v = -\Delta n \cdot RT$$

формуласи асосида топилган Q_p билан солиштириб кўринг. Ечиш. Реакцияни



шаклида ёзамиз. Бу реакция учун Δn ни топамиз:

$$\Delta n = -3$$

чунки бу реакцияда 3 мол газдан икки мол сув буғи ҳосил бўлади, лекин сув суёқ ҳолатга ўтганидан ҳажми ғоят кичик булганлиги учун уни нол деб қабул қилиш мумкин; бунда:

$$Q_p = Q_v - \Delta n \cdot RT = 564,7 + \frac{3 \cdot 8,314 \cdot 291}{1000} = 571,96 \text{ кЖ}$$

бўлади. Демак, назария билан тажриба орасида катта фарқ йўқ экан (айирма 0,26 кЖ га тенг).

2-мисол. 10г NaOH 250 г сувда эриганида сувнинг ҳарорати 9,5° кўтарилди. Эритманинг солиштирма иссиқлик сифимини 4,184 га тенг деб олиб, NaOH нинг сувда эриш иссиқлигини топинг.

Ечиш. Эритманинг иссиқлик сифимини 4,184 га тенг деб, эриш вақтида ажралиб чиққан иссиқликни топамиз:

$$Q = \frac{4,184 \cdot 260 \cdot 9,5}{1000} = 10,33 \text{ кЖ}$$

1мол NaOH 40 г бўлгани учун NaOH нинг эриш иссиқлиги (Q) ни қуйидаги пропорциядан топамиз:

10 г NaOH эриганда 10,33 кЖ иссиқлик чиқса

40 г _____ II _____ x _____ II _____

Бундан:

$$x = \frac{40 \cdot 10,33}{10} = 41,32 \text{ кЖ}$$

Бу ерда $x\text{-NaOH}$ нинг моляр эриш иссиқлиги.

Саволлар ва машқлар

1. Термодинамикада иссиқлик ва иш қандай ишора билан олинади? Термохимияда қандай ишора қўлланилади?
2. Кимёвий бирикманинг ҳосил бўлиш энталпиясини қандай аниқлаш мумкин?
3. Қандай ҳолда органик моддаларнинг ҳосил бўлиш энталпиялари манфий қийматга эга бўлади?
4. Қандай шароитда реакцияда ички энергия ўзгариши реакция энталпиясига тенг бўлади?
5. Гесс қонуни қандай таърифланади ва ундан қандай ҳулосалар келиб чиқади?
6. Модданинг эриш иссиқлиги нима?
7. Эриш иссиқлиги билан солватланиш иссиқлиги уртасида қандай боғланиш бор?

III боб. Термодинамиканинг иккинчи ва учинчи қонунлари

1-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни

Табиатда содир буладиган ҳодисаларни кузатиш натижасида бу ҳодисалар маълум йуналишга эга деган хулоса чиқариш мумкин. Масалан, иссиқлик ҳамма вақт иссиқроқ жисмдан совуқроқ жисмга утади; сув баланд жойдан паст жойга оқади; бир газга бошқа газ қушилса, бу газлар ўзаро аралашиб кетади; электр юқори потенциалдан паст потенциалга кучади. Иш иссиқликка бевосита айланади (масалан, ишқаланиш), лекин иссиқликни ишга айлантириш учун қушимча механизм керак, шунда ҳам, иссиқликнинг бир қисми ишга айланмай қолади ва ҳоказо. Бу ҳодисаларнинг ҳаммаси ҳам ўз-ўзича содир булади, лекин улар тескари томонга бормайди. Бу ҳодисаларнинг ҳаммаси *қайтмас ҳодисалардир*. Масалан, сув пастдан баландга оқмайди, иссиқлик совуқ жисмдан иссиқ жисмга утмайди; ваҳоланки иссиқликнинг совуқ жисмдан иссиқ жисмга утиши термодинамиканинг биринчи қонунига ҳилоф эмас, чунки бу ҳодиса энергиянинг сақланиш қонунига зид келмайди. Демак, термодинамиканинг биринчи қонунига асосланиб, ҳодисаларнинг йуналиши ҳақида фикр юритиб бўлмайди. Бу масалани термодинамиканинг иккинчи қонунигина ҳал қилаолади.

Бу қонунни баён қилишда энергиянинг ҳамма хиллари ҳам икки купайтирувчидан иборат купайтма орқали ифодалана олишини назарда тутишимиз керак. Бу купайтирувчилардан бири *интенсивлик омили* ва иккинчиси *сигим* (*миқдор*) омилдир. Масалан, механик энергия $A = F S$ билан ифодаланиши мумкин. Бу ерда интенсивлик омили куч $-F$ ва миқдор омили масофа $-S$ дир. Электр энергиясининг интенсивлик омили кучланиш, яъни потенциаллар айирмаси, иссиқлик энергиясининг интенсивлик омили эса ҳароратдир. Иссиқлик ҳамма вақт юқори ҳароратли жисм-

дан паст ҳароратли жисмга ўтади ва бу жараён иккала жисмининг ҳарорати бараварлашгунча давом этади. Энергиянинг бошқа турларида ҳам шу ҳодисанинг худди ўзини куриш мумкин. Бу ҳолларда жисмлардаги энергияларнинг интенсивлик омиллари бир-бирига тенглашади. Шундан сўнг система термодинамик мувозанатга келади. Демак, изолирланган ҳар қандай система ўз-ўзича мувозанат ҳолатга ўтиш учун интилади. Бу хулоса термодинамиканинг иккинчи қонуни учун умумий таъриф бўла олади.

Мувозанатга келган система ўз-ўзича ҳаракат қила олмайди; шу сабабли ундан иш олиш учун (бошқа энергия сарф қилмай туриб) фойдаланиб бўлмайди. Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ ўз-ўзича ишлайдиган абадий машина (биринчи хил абадий двигател) куриш мумкин бўлмаганидек, иккинчи қонунига мувофиқ, бир хил ҳароратга эга бўлган мухит иссиқлиги ҳисобига узлуксиз ишлайдиган машина (иккинчи хил абадий двигател) куриш ҳам мумкин эмас.

2-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни учун турли таърифлар

Иккинчи қонуннинг иккита классик яна 3 та замонавий таърифи маълум. 1) Р.Клаузиус таърифига кўра бажарадиган иши фақат иссиқликни совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтказишдан иборат бўлган машинани айланма жараён ёрдами билан яратиш мумкин эмас. 2) Кельвин (Уильям Томсон) таърифига кўра, иссиқликни бирор резервуардан (иссиқлик манбаидан) олиб уни совутгичсиз, эквивалент миқдор ишга айлантирадиган машинани айланма жараён ёрдамида тузиш мумкин эмас. 3) Иккинчи қонун «энергиянинг минимумга интилиш принципи» тарзида таърифланади: айни шароитда системанинг энергияси минимал қийматга эга бўлганидагина система барқарор мувозанат ҳолатни эгаллайди. 4) Льюис таърифига мувофиқ, ўз ҳолатига ташлаб қўйилган ҳар қандай система ўз ҳолатини максимал эҳтимолликка эга бўлган йўналиш томон ўзгартиради. 5) Иккинчи қонун энтропия тушунчаси асосида қуйидагича таърифланади: изолирланган системада фақат энтропия ошиб борадиган жараёнларгина ўз-ўзича содир бўла олади

ва жараён энтропия айна шароит учун максимал қийматга эришгунча давом этади. Учинчи, туртинчи ва бешинчи таърифлар замонавий таърифлар жумласига киради.

3-§. Қайтар ва қайтмас жараёнлар. Карно цикли

Термодинамиканинг иккинчи қонунига математик таъриф бериш учун аввал қайтар жараён ва термодинамик цикл тушунчаларини қараб чиқамиз.

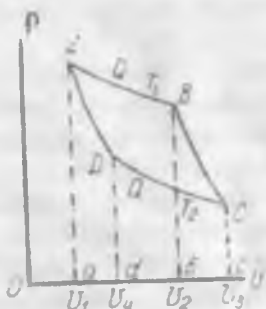
1. Агар айна жараён босиб ўтаётган кетма-кет оралиқ ҳолатларнинг ҳар бири мувозанат ҳолатдан иборат (ёки бу ҳолатга чексиз яқин) бўлса, бундай жараён *қайтар жараён* деб аталади. Қайтар жараён тескари йуналишга (орқага) қайтганида аввал босиб ўтган барча ҳолатларнинг айнан узини босиб ўтади (9-расм). Буни идеал газнинг изобарик кенгайиши ва сиқилиши жараёни мисолида кўриб чиқамиз. Газ босими P_1 дан P_2 гача камайтирилганда унинг ҳажми V_1 дан V_2 гача кенгайди деб фараз қилайлик. Газ поршенли цилиндрда бўлиб, поршен устида юк бор дейлик. Бу юкни маълум бўлаклар ҳолида кетма-кет олиш билан газни кенгайтириб бораёйлик. Бунда газ маълум тезлик билан кенгайди ва янги мувозанат ҳажми эгаллайди. Бу жараён 9-расмда курсатилган босқичли график билан тасвирланади. Энди юкни оз-оздан поршенга қўйиб бориш билан газ сиқилади. Ҳар сафар поршенга оз-оздан юк қўйиб, газни дастлабки ҳолатга қайтарганимизда, у кенгайётганда босиб ўтган барча кетма-кет оралиқ ҳолатларни босиб ўтмайди. Газнинг кенгайиш жараёнида босиб ўтган барча оралиқ ҳолатларини сиқилиш жараёнида қайтадан босиб ўтиш учун поршен устидаги юкни кетма-кет чексиз кичик бўлакларда юк қўйиб борилади. Натижада жараён қайтар тарзда содир бўлади. Газ қайтмас тарзда кенгайганида унинг бажарадиган иши босқичли график остидаги юзанинг катталиги билан ўлчанади, қайтар тарзда кенгайганида бажарадиган иши АВ чизиғи остидаги юзанинг катталигига тенг. Демак, газнинг қайтар жараёндаги кенгайиш иши унинг қайтмас жараёндаги кенгайиш ишидан каттадир. Газ сиқилганида эса қайтмас жараён учун сарфланган иш қайтар жараён учун сарфланган ишдан ортиқ бўлади.

II. Система ўзининг дастлабки ҳолатига қайтиб келади-
ган ҳар қандай айланма жараён цикл дейилади. Агар систе-
ма бир неча кетма-кет қайтар жараёнларни босиб ўтиб,
ўзининг дастлабки ҳолатига қайтса, бундай жараён қайтар
цикл деб юритилади.

Энди Карно* циклини куриб чиқамиз. Бир мол идеал
газни поршенли цилиндрга жойлаб у билан қуйида тав-
сифланган тўртта муолажа утказайлик (13-расм).

Бошланғич ҳолатда (А нуктада)
газнинг ҳарорати T , босими P ва
ҳажми V_1 бўлсин.

1 Ҳарорати T_1 бўлган иситгичдан
олинаётган иссиқлик ҳисобига газ V_1
дан V_2 гача изотермик кенгайсин. Кен-
гайиш изотермик бўлганлиги учун
газнинг ички энергияси ўзгармайди,
кенгайиш иши (A_1) эса иситгичдан
олинаётган иссиқлик (Q_1) ҳисобига
бажарилади ва у:



13-расм. Карно цикли

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.84)$$

бўлади. Расмда бу иш ABV_1V_2 юзага тенг. Жараён AB изотер-
ма билан кўрсатилган.

2. Биринчи жараён натижасида В нуктага келган газни
иситгичдан ажратиб, адиабатик кенгайтирилади. Бунда газ
ташқи муҳитдан ажратилган бўлгани учун иссиқлик олол-
майди ва барча иш газ ички энергиясининг камайиши ҳисо-
бига бажарилади. Ички энергиянинг камайиши оқибатида
газнинг ҳарорати T_1 га тушади, ҳажми эса V_2 бўлиб қолади.
Ҳарорат камайиши унча катта бўлмагани учун бу ораликда
иссиқлик сизими C_v ни ўзгармас деб олиш мумкин. Бунда
ички энергиянинг ўзгариши:

$$\Delta U = C_v(T_2 - T_1) \quad (1.85)$$

* Садн Карно (1837-1894) француз олими

ва бажарилган иши:

$$A_2 = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad (1.86)$$

булади. 13-расмда бу иш BCV_1V_2 юзага тенг ва жараён BC адиабата билан ифодаланган.

3. Газни CD буйича T_2 ҳароратда изотермик сиқилади. Сиқиш газ ҳажми V_4 га қадар камайгунча, яъни D нуктага-ча давом эттирилади. Бунда газ изотермик сиқилганлиги туфайли унинг ички энергияси ўзгармай қолади ва сиқиш-га сарф қилинган A_3 иш бутунлай иссиқликка айланади ва совутгичга ютилади. Унинг миқдори эса:

$$-Q_2 = AT_2 \ln \frac{V_3}{V_1} = A_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (1.87)$$

булади, 13-расмда бу ишнинг миқдори CDV_1V_2 юзага тенг, CD изотерма эса ушбу жараённи ифодалайди.

4. D нуктада совутгич системадан ажратилади ва газ V_2 дан V_1 га қадар адиабатик сиқилади. Бунда газ узининг дастлабки ҳолатига қайтади (бунда газ T_1 гача исийди). Бу жараёнда сарфланган иш (A_4) газнинг ички энергиясини оширишга кетди:

$$A_4 = \Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad (1.88)$$

Бу иш 13-расмда DAV_1V_2 юзага тенг.

Туртала жараён тўлиқ айланма жараённи ташкил этгани учун газнинг ички энергияси ўзгармайди. Цикл натижа-сида газ иситгичдан Q_1 миқдорда иссиқлик олиб Q_2 миқдор иссиқликни совутгичга беради. Умумий иш:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (1.89)$$

билан ифодаланган. Бу иш иситгичдан совутгичга ўтган иссиқликнинг бир қисми, яъни $Q_1 - Q_2$ ҳисобига бажарилади. Мазкур жараёнларда бажарилган ишларнинг алгебраик йиғиндисини олишда A_2 ва A_4 ўзаро тенг бўлгани учун қисқа-риб кетади. Демак:

$$Q_1 - Q_2 = A = A_1 - A_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (1.90)$$

13-расмда максимал ишнинг қиймати ABV_2V_1 ва CDV_3V_4 юзларнинг айирмасига тенг бўлиб, ABCD юза билан ифодаланади.

Системанинг фойдали иш коэффициентини (η) ишга айланган иссиқлик ($Q_1 - Q_2 = A$)нинг иситгичдан олинган иссиқлик (Q_1) нисбатига тенг:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.91)$$

Адиабатик жараёнлар натижасида ҳосил қилинган ва сарфланган ишлар қиймат жиҳатидан бир-бирига тенг, аммо ишора жиҳатидан бир-бирига қарама-қарши бўлганлиги учун, адиабатик жараёнда бажарилган бу ишлар қисқариб кетади ($A_2 = C_V(T_1 - T_2)$ ва $A_4 = -C_V(T_1 - T_2)$ бўлганлиги учун A_2 билан A_4 қисқаради).

Адиабаталарнинг бошланиши ($V_2 - V_1$) ва тугаши ($V_1 - V_4$) га Пуассон тенгламасини оралаб қўлаш натижасида:

$$T_1 \cdot V_1^{k-1} = T_2 \cdot V_1^{k-1} \quad (1.92) \text{ ҳамда } T_1 \cdot V_1^{k-1} = T_2 \cdot V_4^{k-1} \dots \quad (1.93)$$

ни ҳосил қиламиз. Тенглама (1.92) ни тенглама (3.93) га бўлиб $k-1$ даражали илдишдан чиқарсак:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.94)$$

ни ҳосил қиламиз; бундан ҳажмда (1.91) тенгламадан

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.95) \text{ келиб чиқади. (1.95) тенглама термодинамика}$$

иккинчи қонунининг математик ифодасидир. Бундан келиб чиқадиган энг муҳим хулоса шуни, иссиқликнинг ишга айланишида 100% ли фойдали иш коэффициентига эришиш мумкин эмас, аммо совутгич билан иситгич ҳароратлари орасидаги фарқ катта бўлгани сари иссиқлик манбаидан фойдаланиш тулароқ бўлади. Иссиқлик манбаидан фойдаланиш

ва уни ишга айлантириш фақат совутгич бўлган тақдирдагина амалга ошади. Демак, биринчи тур абдий двигател қуриш мумкин бўлмаганидек, узининг ҳароратидан паст ҳароратга эга бўлган манбаъ ҳисобига ишлайдиган иккинчи хил абдий двигател ҳам қуриш мумкин эмас экан.

Мисол. Иссиқлик машинанинг ичида ёқилгининг максимал ёниш ҳарорати 1800°C га тенг. Машина цилиндридан чиқадиган газларнинг минимал ҳарорати 300°C . Агар машина Карно цикли бўйича ишлайди деб фараз қилсак, унинг максимал фойдали иш коэффициенти топилисин.

Ечиш: Масалани ечиш учун $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$ формуладан фойдаланамиз:

$$T_1 = 1800 + 273 = 2073\text{K}; \quad T_2 = 300 + 273 = 573\text{K}. \quad \text{Бундан:}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{2073 - 573}{2073} = \frac{1500}{2073} \cdot 100\% = 72,36\%.$$

ми; $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$ формула.

Табиатда содир буладиган купчилик жараёнлар қайтмас турда бўлгани учун бу жараёнларда иштирок қилган моддаларнинг энтропияси (агар табиат изолирланган система деб қаралса) энтропия борган сари ортиши керак.

Клаузиус бунга асосланиб, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларини қуйидагича таърифлади:

1. Биринчи қонун—«Оламнинг энергияси узгармасдир».
2. Иккинчи қонун—«Оламнинг энтропияси доимо ортишга интилади».

Клаузиус иккинчи қонунни таърифлашда масаланинг фақат бир томонинигина назарда тутган. У оламни изолирланган система деб қаради. Унинг фикрича, оламнинг энтропияси ортиб бориб, жуда узоқ вақт ўтгандан кейин, оламдаги барча жисмларнинг ҳароратлари бир-бириникига тенглашиб қолади; шу пайтдан бошлаб оламда иссиқликнинг ишга айланиш жараёни содир бўлмайди ва олам «иссиқлик ҳалокати»га учрайди; шундан кейин, табиатда барча ҳаёт тўхтаб қолади, деган қарорга келган.

Клаузиуснинг оламда «иссиқлик ҳалокати» булади деган хулосасини жуда кўп олимлар илмий жиҳатдан рад қилдилар. Бу ерда шу ҳолни назарда тутиш керакки, «иссиқлик ҳалокати» бўлиши керак, деган фикр термодинамика-

дан жараёнларнинг қайтмаслик мезони булиб, жисмнинг ёки системанинг энергиясини тарқалиш даражасини кўрсатадиган S катталиқдир.

Изотермик жараёнда жисмга ютилган иссиқликлар йиғиндисининг жисм мутлоқ ҳароратига нисбати шу жисмнинг энтропияси деб аталади:

$$S = \frac{\sum Q}{T} \quad (1.96)$$

Агар система A ҳолатдан B ҳолатга ўтса, энтропиянинг ўзгариши.

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (1.97)$$

ёки

$$S_B - S_A = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \quad (1.98)$$

кетди ($A_2 = C_v(T_1 - T_2)$ ва $A_4 = -C_v(T_1 - T_2)$ бўлганлиги учун A_1 билан A_4 қисқаради).

Адиабаталарнинг бошланиши ($V_2 - V_1$) ва тугаши ($V_1 - V_4$) га Пуассон тенгламасини оралаб қўлаш натижасида:

$$T_1 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_1^{\gamma-1} \quad (1.92) \text{ ҳамда } T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_4^{\gamma-1} \dots \quad (1.93)$$

ни ҳосил қиламиз. Тенглама (1.92) ни тенглама (3.93) га бўлиб $\kappa - 1$ даражали илдиждан чиқарсак:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_1}{V_4} \quad (1.94)$$

ни ҳосил қиламиз; бундан ҳажмда (1.91) тенгламадан

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.95) \text{ келиб чиқади. (1.95) тенглама термодинамика}$$

иккинчи қонунининг математик ифодасидир. Бундан келиб чиқадиган энг муҳим хулоса шуни, иссиқликнинг ишга айланишида 100% ли фойдали иш коэффициентига эришиш мумкин эмас, аммо совутгич билан иситгич ҳароратлари орасидаги фарқ катта бўлгани сари иссиқлик манбаидан фойдаланиш тўлароқ бўлади. Иссиқлик манбаидан фойдаланиш

$Q = TS$ ифодаси билан белгитанади. Энтропия ана шу боғланган энергиянинг улчов бирлигидир. Содда қилиб айтганда 1°C га туғри келган боғланган энергиянинг улчов бирлигидир. Шунинг учун энтропия кал/мол-град ёки жоул/мол-град улчов бирлигида ҳисобланади.

Идеал қайтар жараёнда (Карно цикли каби) иштирок этган модданинг энтропияси ўзгармай қолади, чунки бу жараёнда модданинг иситгичдан олган иссиқлигининг иситгич мутлоқ ҳароратига бўлган нисбати ўша модданинг совутгичга берган иссиқлигининг совутгич мутлоқ ҳароратига бўлган нисбатига тенгдир:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (1.100)$$

Демак, қайтар жараёнда модда энтропиясининг ўзгариши $\Delta S = 0$ бўлади. Қайтмас жараёнларда модданинг энтропияси ортади; яъни $\Delta S > 0$ бўлади.

Табиатда содир буладиган купчилик жараёнлар қайтмас турда бўлгани учун бу жараёнларда иштирок қилган моддаларнинг энтропияси (агар табиат изолирланган система деб қаралса) энтропия борган сари ортиши керак.

Клаузиус бунга асосланиб, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларини қуйидагича таърифлади:

1. Биринчи қонун—»Оламнинг энергияси ўзгармасдир».
2. Иккинчи қонун—»Оламнинг энтропияси доимо ортишга интилади».

Клаузиус иккинчи қонунни таърифлашда масаланинг фақат бир томонинигина назарда тутган. У оламни изолирланган система деб қаради. Унинг фикрича, оламнинг энтропияси ортиб бориб, жуда узоқ вақт ўтгандан кейин, оламдаги барча жисмларнинг ҳароратлари бир-бириникига тенглашиб қолади; шу пайтдан бошлаб оламда иссиқликнинг ишга айланиш жараёни содир бўлмайди ва олам «иссиқлик ҳалокати»га учрайди; шундан кейин, табиатда барча ҳаёт тухтаб қолади, деган қарорга келган.

Клаузиуснинг оламда «иссиқлик ҳалокати» бўлади деган хулосасини жуда кўп олимлар илмий жиҳатдан рад қилдилар. Бу ерда шу ҳолни назарда тутиш керакки, «иссиқлик ҳалокати» бўлиши керак, деган фикр термодинамика-

нинг иккинчи қонунини нотўғри татбиқ этишдан келиб чиқади. Термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, қайтмас жараёнларда энтропиянинг ортиш тамойили фақат изолирланган системаларгагина оид бўлиб, изолирланмаган системалар учун татбиқ этилмайди, чунки олам изолирланган система эмас, у чексиз ва бепаёндир. Ундан ташқари, термодинамиканинг иккинчи қонуни статистик тавсифга эга бўлиб, у айти жараённинг содир бўлиш ёки содир бўлмаслик эҳтимоллигини кўрсатади.

Ҳозирги замон статистик термодинамиканинг маълумотларига кўра, энтропиянинг ортиш жараёнлари эҳтимоллиги энг кўп бўлган йўллари кўрсатади. Демак, энтропияси ошиб борувчи ҳодисаларга қарама-қарши ҳодисаларнинг содир бўлиши ҳам эҳтимолдан ҳоли эмас.

Модда ҳолатининг содир бўлиши билан унинг энтропияси орасидаги боғланишни дастлаб Л.Больцман* ўзининг иссиқлик флуктуацияси назариясида кўрсата олди.

Л.Больцман кўрсатишича, энтропия модда ҳолатлари эҳтимолликларининг логарифмига мутаносиб функциядир.

$$S = k \ln W \quad \text{ёки} \quad S = R \ln W \quad (1.101) \quad (1 \text{ мол модда учун})$$

Бунда $k = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг / К}$

W-ҳолатнинг термодинамик эҳтимоллиги, W ни айти системанинг *микроҳолатлар сони* деб ҳам аталади. У айти система макроҳолатини яратиш учун қанча имконият (микроҳолатлар) борлигини кўрсатади. Система эҳтимоллиги кичик ҳолатдан эҳтимоллиги каттароқ ҳолатга ўтганида унинг энтропияси ҳам ортади: $\Delta S > 0$. Энтропия ҳарорат ортиб бориши билан катталашиб боради, чунки ҳарорат ортганида модда заррачаларининг ҳаракати кучаяди, энтропия ҳам ортади.

Мутлоқ нулга яқинлашганда модданинг энтропияси нулга интилади. Бунинг асосида термодинамиканинг учинчи қонуни таърифланган.

* Людвиг Больцман (1844-1906) Австриялик физик.

Модданинг стандарт энтропияси (S_{298}^0) деганда 1 мол айни модданинг стандарт ҳолат ($t = 298^\circ\text{C}$ ва $P = 101,328 \text{ кПа}$) даги энтропиясини тушунмоқ керак. Масалан, сувнинг стандарт энтропияси $S_{298}^0 = 70,8 \text{ Ж/мол} \cdot \text{К}$. Сув буғининг стандарт энтропияси $S_{298}^0 = 188,72 \text{ Ж/мол} \cdot \text{К}$. Энтропиянинг қийматлари қаттиқ жисмлар учун 40-60 Ж/(мол К), суюқлик ва газлар учун 60-380 Ж/(мол К) атрофида бўлади. Масалан, олмоснинг мутлоқ энтропияси 2,4 Ж/(мол К)га тенг. Бу қиймат олмос жуда қаттиқ ва жуда батартиб тузилишга эга бўлган жисм эканлигини кўрсатади.

Модданинг таркиби ва агрегат ҳолати ўзгаришига қараб кимёвий реакциянинг энтропияси ортиши, камайиши ва ўзгармай қолиши мумкин. Энтропия ҳеч қачон манфий қийматга эга бўлмайди.

5-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ва тирик организмлар.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни тажрибалар натижаларини умумлаштириш натижасида келиб чиққан ва энтропия деб аталувчи функциянинг таҳлил қилишини талаб қилади. Ёпиқ системада (ҳарорат ҳамма нуқтада бирхил) бундай S-ҳолат функцияни аниқлаш мумкин. У барча қайтар жараёнлар учун $ds = dQ/T$ қайтмас жараёнлар учун эса

$$ds > dQ/T \quad (1.102)$$

бўлади. (1.102) тенгсизликнинг чап ва ўнг томонлари фарқини иссиқликнинг ҳароратга нисбати деб қараш мумкин, яъни

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{dQ'}{T} \quad (1.103)$$

бу ерда dQ' -компенсацияланмаган иссиқлик. Агар $dQ' = 0$ бўлса, жараён қайтар бўлиши лозим; акс ҳолда эса жараён қайтмас бўлади. Қайтар жараённи туғри ва тескари йуналишларда олиб бориш мумкин, бунда тескари жараёндаги барча ўзгарувчилар туғри жараёндаги кетма-кетликларнинг

барчасини тескари йўналишда қайтара борали. Бу вақтда тескари йўналишда ураб турган дунё (муҳит) билан модда, иссиқлик ва иш алмашинуви содир бўлади. Бу жараён кинотасмани навбатма-навбат одатдаги ва тескари тартибда айлантиргандаги манзарани эслатади. Реал шароитлардаги жараёнлар ҳамавақт у ёки бу даражада қайтар бўлади ва dQ' нулга интилганда юқоридаги қайтар жараён ҳақиқий жараёнларнинг фақатгина ниҳоясидан иборат бўлади.

И. Пригожин «компенсацияланмаган иссиқлик»ни нотўғри атама деб ҳисоблаб шундай таъкидлайди: компенсацияланмаган иссиқлик dQ' айна системанинг ичида кетадиган қайтмас жараёнлар туфайли вужудга келади, аслида dQ ташқи муҳит билан энергия алмашишга тааллуқли. Системанинг энтропияси айна системани ташқи дунё билан ажратиб турувчи чегара орқали ўтиши ва ички қайтмас жараёнлар ҳисобига ўзгариши мумкин десак,

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1.104)$$

деб ёзиш мумкин, бунда i индекси кучирилган энтропияга, e эса системанинг ўзида вужудга келган энтропияга тегишли. Компенсацияланмаган иссиқликнинг T га нисбати системада энтропия вужудга келиш қийматини беради. Изолирланган система учун $d_e S$ нулга айланади, демак бундай системада энтропия фақат ортади.

Энди биологик объектларга ўтсак. Бунда маълум бир қийинчиликларга дуч келинади. Биологик системаларни тадқиқ қилишда системанинг чегарасини, яъни унинг «изолирланганлик» мезонини аниқлаш жуда жиддий масала ҳисобланади. Термодинамиканинг иккинчи қонуни изолирланган системалар учун қайтмас жараёнлар натижасида ортиб боровчи ҳолат функцияси-энтропия мавжудлигини кўрсатиб беради, аммо очиқ системалар учун бундай функциянинг мавжудлиги, демак, унинг қайтмас ўзгаришда ортиши қўшимча далиллар талаб қилади. И. Пригожин катта система (II) ичида жойлашган қандайдир система (I) ни ва I ҳамда II қисмлардан иборат умумий системани куриб чиқиб қуйидаги тенгсизликни таклиф қилади: $d_e S_i \geq 0$ ва $d_i S_{ii} \geq 0$, яъни I ва II қисмлар ичида ўзаро содир бўладиган қайтмас жараёнлар натижасида унинг энтропияси ортади деб тахмин қилади. Биологик системаларни изолирланган деб қараш мумкин эмас. Биологик объектларда содир бўла-

диган жараёнлар очик системалар деб аталувчи системалар қаторига киради. Бундай системаларда ташқи муҳит билан модда ҳамда энергия алмашинуви содир булиб туради

Ҳаёт жараёнларининг асосий мезони биологик ва кимёвий очик системалар уртасидаги ўзига хос фарқлардир. Биологик системаларда ўзини тиклай олиш, агроф муҳит билан алмашинуви ва узаро мувофиқлашиш бўлади.

Тирик организмларда биоэнергетик жиҳатдан фақат эркин энергия аҳамиятга эга бўлиб, биокимёвий жараёнларда дастлабки моддаларда бўладиган эркин энергиядан тўлиқ фойдаланилмайди, чунки унинг бир қисми янгидан ҳосил бўладиган бирикмаларда қолади.

Юқорида таъкидланганидек биологик системаларни изолирланган эмас, балки очик системалар сифатида таҳлил қилиш лозим. Ҳаёт шакллари очик система сифатида таҳлил қилиш эса организм ва муҳит нисбатига алоҳида эътибор беришни тақозо қилади. Кейинги йилларда, яқингинада ҳаёлга ҳам келтириш мумкин бўлмаган, тирик организм ва ўлик материя орасидаги боғлиқлик ҳақида янгидан-янги далиллар очилмоқда.

Гравитацион майдон организмда кальцийли алмашув динамикасини белгилайди, магнит майдони эса шунчалик таъсир қиладики, инсонни Ернинг магнит майдонидан ажратиш (изолирлаш) қатор хасталиклар пайдо бўлишига сабаб бўлади. Қуёшнинг муътадил (нормал) фаолиятининг бузилиши тиббиёт статистикасининг гувоҳлик беришича, юрак-томир хасталиклари ва қон ивиш системаси бошқарилишининг бузилиши ортиб кетишига ва ҳ.к.ларга сабаб бўлади.

Тирик организмлар табиатнинг барча асосий қонунларига бўйсунади. Уларга энергия бир турдан иккинчи турга ўтиш ва сақланиш қонуни ҳамда термодинамиканинг иккинчи қонунини татбиқ қилиш мумкин. Ҳар қандай организм, хоҳ ўсимлик, хоҳ ҳайвонот дунёси бўлсин, ҳаёт фаолияти жараёнида доимо агроф муҳит билан модда алмашиб туради. У озуқа қурилишида ҳар хил моддаларни истеъмол қилади, уларни ўзлаштиради ва организм таркибига киритади, сунгра диссимилияция жараёнида парчаланиб чиқинди маҳсулотлар сифатида ташқи муҳитга чиқариб ташлайди. Кўплаб тажрибалар бу жараёнларнинг материянинг сақта-