

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

**QARSHI MUHANDISLIK-IQTISODIYOT INSTITUTI
SANOAT TEXNOLOGIYASI FAKULTETI**

UMUMIY KIMYO KAFEDRASI

5321000-Oziq ovqat texnologiyasi

5320400-Kimyoviy texnologiya

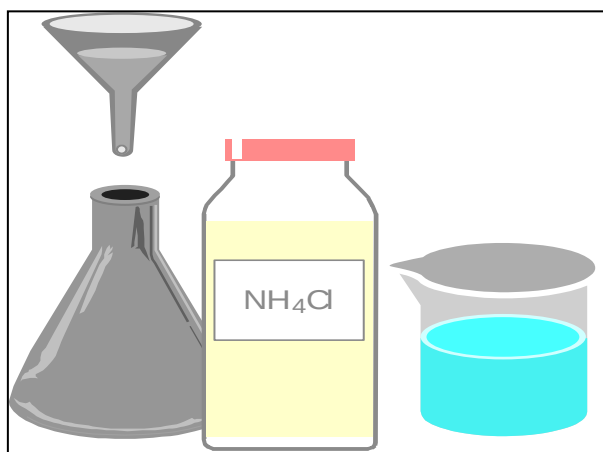
5321400-Neft gaz kimyo sanoati texnologiyasi

Yo'nalishi talabalari uchun

FIZIK KIMYO

FANIDAN AMALIY MASHG'ULOTLARI

O'TKAZISH UCHUN USLUBIY QO'LLANMA



QARSHI – 2021

Ushbu uslubiy qo'llanmada "Fizik kimyo" fani talabalarning mutaxassisligiga tegishli maxsus fanlarni o'rganish va ish faoliyatida foydalanish uchun ishlab chiqarish laboratoriyalarda jarayonlarni nazorat qilish, fizik-kimyoviy qonunlar asosida ularni borish bormasligini bilish, jarayon qanday yo'nalishda borishini oldindan aytish, jarayonlarning borishi uchun normal sharoitni matematik statistika usulli bilan hisoblab chiqarish, hamda kimyoviy fikrlash qobiliyatini shakllantirish va rivojlantirishdan iborat muammolarni yechadi.

Fizik kimyo o'zaro anorganik kimyo, analitik kimyo, organik kimyo, fizika, matematika fanlari bilan bog'liq.

Ushbu uslubiy qo'llanma QarMII ning Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha), Oziq-ovqat texnologiyasi (mahsulot turlari bo'yicha) va Neft va gaz yo'nalishlari talabalari uchun foydalanishga mo'ljallangan.

Tuzuvchi:

Tursunova. G.Q.
Norboyeva.R.N.

Taqrizchi:

"Umumiy kimyo" kafedrası v.b. dots. Jo'rayeva Sh.
QDU dotsenti. k.f.n. Kamolov L.S

Uslubiy qo'llanma «Umumiy kimyo» kafedrasining uslubiy majlisida muhokama qilingan (№ ____-sonli bayonnoma "____" _____2021 yil);

"Sanoat Texnologiyasi" fakultetining ilmiy-uslubiy kengashida muhokama qilingan (№ ____-sonli bayonnoma, "____" _____2021 yil)

Institut ilmiy-uslubiy kengashida muhokama qilingan (№ ____-sonli bayonnoma, "____" _____2021 yil)

KIRISH

Fizik kimyo fani texnikani yuksak darajada rivojlanishiga qaramay, hozirgi kunda dolzarb masalalarni yechishda jamiyatni demokratlashtirishda va iqtisodiyotni bozor tamoyillari asosida isloh qilishda katta ahamiyatga ega.

Fizik kimyo fanining maqsadi. Talabalarga fizik kimyo fanini murakkab moddalarda sodir bo'ladigan fizika qonunlari va tajribalari asosida kimyoviy jarayonlarni borishini tushuntirib beruvchi fandır. Bu fan o'z xarakteri bilan nazariy fan bo'lib, kimyoviy jarayonlarning umumlashgan qonunlari, ular orasidagi ichki bog'lanishlar, ularning mohiyatini ochib beruvchi fandır.

Fani o'rganishdan maqsad ishlab chiqarish korxonalarida jarayonlarni nazorat qilish, ularni borish bormasligini oldindan aytib berish, jarayon qanday yo'nalishda boradi, ishlab chiqarish unumi necha foizni tashkil etishini o'rganish.

Fizik kimyo talabalarining mutaxassisligiga tegishli maxsus fanlarni o'rganish va ish faoliyatida foydalanish uchun ishlab chiqarish laboratoriyalarda jarayonlarni nazorat qilish, fizik-kimyoviy qonunlar asosida ularni borish bormasligini bilish, jarayon qanday yo'nalishda borishini oldindan aytish, jarayonlarning borishi uchun normal sharoitni matematik statistika usulli bilan hisoblab chiqarish, hamda kimyoviy fikrlash qobiliyatini shakllantirish va rivojlantirishdan iborat muammolarni yechadi.

Fizik kimyo o'zaro anorganik kimyo, analitik kimyo, organik kimyo, fizika, matematika fanlari bilan bog'liq.

1- Amaliy mashg'ulot.

Kimyoviy termodinamika. Termokimyoy. Hosil bo'lish va yonish jarayonlari issiqligi. Gess qonuni. Standart issiqlik effekti. Kirxgoff qonuni.

Moddalarning kimyoviy o'zgarishi, shuningdek fizik jarayonlar (bug'lanish, kondensatlanish, suyuqlanish, erish, sublimatlanish va allotropik shakl o'zgarish va boshqalar) sistemadagi moddalar ichki energiyasining o'zgarishi bilan kechadi. Natijada shu jarayonlarning xammasi issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan sodir bo'ladi. Shunday jarayonlarning issiqlik effektini termodinamikaning termoximiya bo'limi o'rganadi.

Termoximiyaviy jarayonlardagi issiqlik qiymatlarini aniqlash uchun: a) reaksiyaning issiqlik effekti; b) bug'lanish issiqligi; v) suyuqlanish issiqligi; d) yonish issiqligi qiymatlaridan foydalaniladi. Bular xaqidagi ma'lumotlar spravochniklarda beriladi. Agar ma'lumotlar berilmagan bo'lsa, u holda ularni nazariy va empirik formulalar yordamida hisoblash mumkin.

Ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti deb, o'zgarmas bosim yoki hajmda, bir xil temperaturada, qaytmas jarayon natijasida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdoriga aytiladi.

Termoximiyada (termodinamikaning aksincha) yutilayotgan issiqlik miqdori manfiy, chiqayotgani esa musbat ishora bilan ifodalanadi; uni — $Q = \Delta H$ yoki

$Q = -\Delta H$ ko'rinishida yoziladi.

Ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti J/mol yoki kJ/mol bilan ifodalanadi. Issiqlik effekti jarayon turiga karab har xil bo'ladi; izoxorik jarayon uchun Q_v ($V = \text{const}$); izobarik jarayon uchun Q_p ($P = \text{const}$) bilan belgilanadi.

Termodinamikaning I qonuni asosida ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti:

$$Q_v = U_2 - U_1 \text{ ёки } Q_p = H_2 - H_1 = -\Delta H, \quad (1)$$

bundan esa

$$Q_p - Q_v = P\Delta V \quad (2)$$

Bunda P — jarayon sodir bo'layotgan sistemaning bosimi, Pa yoki kPa; ΔV — sistemaning o'zgargan hajmi.

Ideal gaz ishtirokida borayotgan sistemada ($R = \text{const}$ bulsa) hajm o'zgarishi, molekular sonining o'zgarishiga bog'liq, ya'ni $PV = p \cdot RT$ asosida (2) formula

$Q = Q_v - nRT$ qiymatga ega bo'ladi.

$V = \text{const}$ bo'lganda (1) formula asosida issiqlik effekti $Q_v = Q_p + nRT$ bilan belgilanadi.

Gazsimon moddalarning molekular sonini aniqlash uchun tenglamaning chap qismidagi molekular soni « — », o'ng tomondagilari esa « + » ishora bilan belgilanadi. Agar sistemadagi moddalar faqat qattiq yoki suyuq holatlarda bo'lsa, molekular sonining o'zgarishi juda oz bo'ladi, bunday hollarda $Q_v = Q_p$.

Ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti temperaturaga, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiatiga, agregat holatlariga va xokazolarga bog'liq.

Yuqorida aytib o'tilganidek, spravochniklarda reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning hosil bo'lish issiqliklari standart sharoitda berilgan bo'ladi. Lekin jadvallarda hamma moddalarning hosil bo'lish issiqliklarini ko'rsatishning iloji bo'lmaydi. Shuning uchun ko'pincha reaksiyalarning issiqlik effektini Gess qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar yoki ximiyaviy moddalar tarkibidagi atomlararo ximiyaviy bog'lanish energiyasi asosida hisoblanadi.

Gess qonuniga muvofiq, ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti ($R = \text{const}$ va $V = \text{const}$) reaksiyaning qanday yo'l bilan borishiga bog'liq bo'lmasdan, faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi.

Termoximiyaviy hisoblashlarda Gess qonunidan keltirib chiqarilgan ikkita qoidadan foydalaniladi:

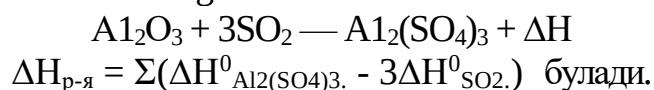
1) Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqligi yig'indisidan reaksiyaga kirishayotgan reagentlarning hosil bo'lish issiqligi yig'indisining ayirmasiga teng.

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

Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini aniqlash tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\Delta H_{p-r} = \sum \Delta H^0_{\text{maxc.}} - \sum \Delta H^0_{\text{pear.}} \quad (3)$$

Masalan, alyuminiy oksid va sulfat angidrididan alyuminiy sulfat tuzi hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effektini aniqlash zarur bo'lsa dastlab reaksiya tenglamasi yozilib, koeffitsientlar tenglashtiriladi:



2) Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan moddalarning yonish issiqligi yig'indisidan mahsulotlarning yonish issiqligi yig'indisining ayirmasiga teng bo'ladi. Bunda ham koeffitsientlar hisobga olinadi.

$$\Delta H_{p-r, \text{ ён}} = \sum \Delta H^0_{\text{maxc, ён.}} - \sum \Delta H^0_{\text{pear, ён.}} \quad (4)$$

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

Kimyoviy moddalar tarkibiga kiruvchi atomlarning ximiyaviy bog'lanish energiyasi asosida reaksiyaning issiqlik effektini aniqlashda esa tubandagi ikkita shartga amal qilinadi;

Atomlar orasidagi bog'lanish energiyasi, atomlar qanday molekula tarkibida bo'lishidan qat'iy nazar ozmi – ko'pmi doimiy energiya qiymatiga ega bo'ladi.

Atom bog'lanish additiv xususiyatga ega, ya'ni gaz xolatidagi molekular tarkibidagi atomlarning bog'lanish issiqligi yig'indisining molekularlarning ayrim qismlaridagi atom bog'lanish energiyalari yig'indisiga teng bo'ladi.

Shuning uchun molekuladagi ximiyaviy bog'lanish energiyasi asosida hisoblangan moddalarning hosil bo'lish issiqligi standart sharoitda berilgan moddalarning hosil bo'lish issiqligiga qiymat jihatdan teng bo'ladi.

Ma'lum miqdor (1 mol, 1 kg, 1 kmol va xokazo mikdor) moddaning ko'p erituvchida erishida yutilgan yoki ajralib chiqqan issiqlik miqdori ayni moddaning erish issiqligi deyiladi. Erish issiqligi J, kJ bilan ifodalanadi. Ko'p miqdordagi erituvchi deganda 300 — 400 mol miqdor suv yoki boshka erituvchi kuzda tutiladi. Erituvchining mikdori shu mo'ljaldan ortib ketsa erish issiqligining effektida o'zgarish kuzatilmaydi. Erish issiqligining effektini tajribada aniqlash mumkin. Ko'pgina moddalarning erish issiqlik effektlari spravochniklardagi jadvallarda beriladi. Agar erigan modda bilan erituvchi molekulalari o'zaro ta'sirlashib gidratlar (solvat-lar) hosil qilsa yoki erigan moddaning molekulalari ionlarga dissotsilansa, jadvalda berilgan erish issiqligining effekti qiymatiga gidratlanish (solvatlanish) xamda dissotsilanish issiqliklarining qiymatlari qo'shilgan bo'ladi.

1 mol modda sof holdagi va ko'p miqdordagi (erituvchi miklori p (∞) erituvchida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdori o'sha moddaning integral erish issiqligi deyiladi.

Erish issiqligini tajribada aniqlash uchun 1 g kg mo/ida G kg erituvchida eritiladi va termometr bilan temperaturalari aniqlanib, ular orasidagi ayirma (Δt) hisoblanadi. Erish issiqligi quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$\Delta H_{\text{эриш}} = \frac{(C_p^m + K)\Delta t \cdot M}{g}$$

Bunda t — eritma massasi ($m = G + g$); G —erituvchi miqdori, kg; g — erigan modda miqdori, kg; M — erigan moddaning molekula massasi, kg; Sr — eritmaning issiqlik sig'imi; K—kalorimetr doimiyliigi yoki asbobning issiqlik sig'imi Σx aniqlanadi.

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

a) $\text{HCl} + (n+1)\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H_{\text{эриш}}^{\text{HCl}} = \frac{50,1 \cdot n}{n+1} + 22,5 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

б) $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H_{\text{эриш}}^{\text{Cl}} = \frac{74,8 \cdot n}{n+1,7983} \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{\text{эриш}}^{\text{HNO}_3} = \frac{37,6 \cdot n}{n+1,737} \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

Tuzlarning erish issiqligi kalorimetr yordamida o'lchanadi. Dastlab erituvchi temperaturasi t_1 sung tuz erituvchiga solingandan keyingi erish paytidagi temperatura t_2 o'lchanadi. Temperaturalar farqi Δt ni xisoblab, tuzning erish issiqligi tubandagi formuladan aniklanadi:

$$Q_{\text{эриш}} = K\Delta t.$$

bunda K—kalorimetr doimiyliigi; $\Delta t = t_2 - t_1$ eritma va erituvchi temperaturalari orasidagi ayirma.

1 mol organik birikmaning kislorod oqimida yonganida ajralib chiqadigan issiqlik miqdori (kJ) usha moddaning yonish issiqligi deb ataladi (bunda uglerod oksidlanib SO₂ ga, oltingugurt SO₂, azot esa N₂ ga aylanadi). Yonish issiqligi kalorimetr yordamida aniqlanadi. Yonish issiqligini aniqlash uchun D.P.Konovalov tenglamasidan foydalaniladi:

$$\Delta H_v^{et.l} = 24,2n + 44,4m + x$$

bunda p — yonish uchun sarflangan kislorodning mol sonlari t - suvning mol sonlari; x— termik xarakteristika, uglevodorodlarning gomologik qatori uchun doimiy son.

Uglevodorodlarning to'yinmaganligi qancha ko'p bulsa, x shuncha katta bo'ladi. Atsetilen uglevodorodlar uchun $x=213,4\text{kJ/mol}$.

To'yingan uglevodorodlar uchun $x = 0$ buladi. Etilen uglevodorodlar katori uchun $x = 87,9 \text{ kJ/mol}$.

Termik xarakteristika x qiymati ko'pchilik grupp va bog'lar uchun jadvalda ko'rsatilgan.

Agar molekula tarkibida har xil grupp va bog'lar bo'lsa, u vaqtda termik xarakteristika qiymatining yigindisi x aniqlanadi.

1. Fizikaviy kimyo fani nimani urganadi?
2. Fizikaviy kimyo fanining boshka kimyoviy fanlardan farqi nimada?
3. Kimyoviy reakstiyalarning tekshirishda fizikaviy kimyoning roli nimada?
4. Fizikaviy kimyo fanining asosiy maksadi, vazifalari va ahamiyati.
5. Fizikaviy kimyo tushunchalarini misollarda tushuntiring.
6. Fizikaviy kimyoning tekshirish usullari.
7. Moddalarning agregat xolatlari.
8. Boyl-Mariott qonunining izohlang va uning matematik ifodasini yozing.
9. Sharl, Gey-Lyussak qonuni va uning matematik ifodasi.
10. Mendelev-Klaperon tenglamasi va uning izohi.

Kimyoviy termodinamika va uning asosiy tushunchalari

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

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

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

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

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

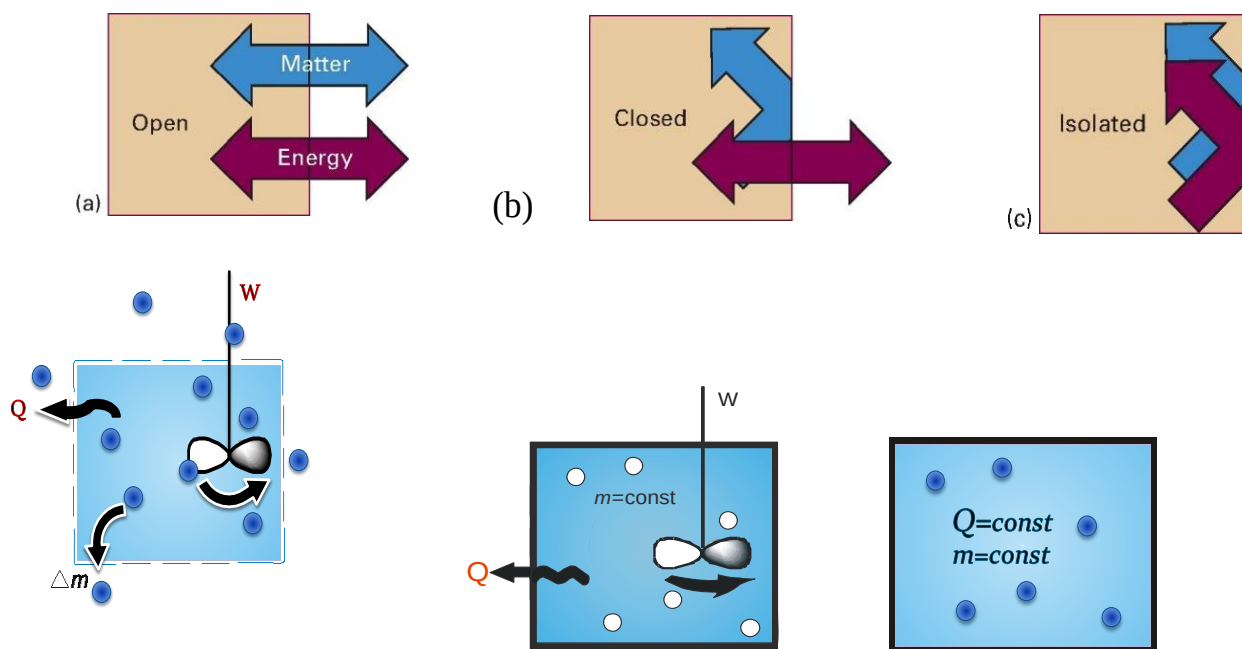
Termodinamikada quyidagi bo'limlar mavjud:

1.	Umumiy yoki fizikaviy termodinamika. Bu bo'lim energiyaning umumiy o'zgarish qonunlarini o'rganadi.
2.	Texnik termodinamika. Issiqlikning mexanik ishga aylanish qonuniyatlarini o'rganadi.
3.	Kimyoviy termodinamika. Kimyoviy reaksiyalarda, fizikaviy jarayonlarda sodir bo'ladigan energiya o'zgarishlarini o'rganadi.

Kimyoviy termodinamika umumiy termodinamikaning qonun va tushunchalarini kimyoviy jarayonlarga tadbiq etadi. Kimyoviy termodinamikaning qonuniyatlarini keltirib chiqarish uchun sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatini, shuningdek jarayon borayotgan shart – sharoitlarni (*harorat, bosim va h.k.*) bilish lozim. Kimyoviy termodinamikani kamchiligi – moddaning ichki tuzilishi va borayotgan jarayon mexanizmi haqida hech qanday xulosa qilinmaydi. Termodinamika uch bo'limdan, aniqrog'i **uch qonun** va ularning tadbiqidan iborat. Bu qonunlar postulat xarakteriga ega. Ya'ni, bu qonunlarni to'g'ridan-to'g'ri isbotlab, keltirib chiqarib bo'lmaydi, lekin odamzodning ming yillik hayotiy tajribalari ularning to'g'riligini isbotlab turibdi.

Termodinamika qonunlarini yaxshi tushunib olish uchun umumiy termodinamikadagi ba'zi bir *tushunchalar, terminlar va qiymatlar* bilan tanishib olish lozim. Termodinamikada o'rganiladigan obyekt **sistema** deyiladi.

Shunga ko'ra, borliq ikki qismga, **sistema** va uning **atrof-muhitiga** bo'lingan. *Bundan sistema dunyoning biz alohida qiziqqan qismidir.* Bu reaksiya idishi, dvigatel, elektrokimyoviy batareya, biologic hujayra va h.k.lar bo'lishi mumkin. Atrof-muhit sistemaning tashqarisidagi biz o'lchashlarni amalga oshiruvchi qismni o'z ichiga oladi. Bu turdagi sistema uni atrof-muhitdan ajratib turuvchi chegara xususiyatlariga bog'liq bo'ladi¹. (1.1-rasm).



1.1-rasm. (a) Ochiq Sistema atrof-muhit bilan modda va energiya almashinishinadi. Masalan: ochiq kolbadagi eritma; sanoat miqyosida qo‘llaniladigan nasos, issiqlik almashtirgich, yig‘gich (bunker), aralashtirgich, filtrlar ham ochiq sistemaga misol bo‘ladi.

(b) Yopiq Sistema atrof-muhit bilan energiya almashinishi mumkin, lekin modda almashmaydi. Masalan: *usti yopiq kolbadagi eritma; bosim ostida ishlovchi vakuum – qurilma, uskuna va boshqa massa almashishi sodir bo‘lmaydigan qurilmalar.*

(c) Izolyatsiyalangan Sistema atrof-muhit bilan na issiqlik va na modda almashadi. Amalda bunday sistema bo‘lmaydi.

Har ikkala ochiq va yopiq sistemalar atrof-muhit bilan energiya almashina oladi. Misol uchun, berk sistema kengayishi va atrof-muhitda og‘irligini orttirishi mumkin; berk sistema, shuningdek, pastroq haroratdagi atrof-muhitga energiya uzatishi mumkin. **Tashqi muhit** – sistema bilan to‘g‘ridan-to‘g‘ri yoki juz’iy aloqada bo‘lgan hamma narsa. U shunday katta o‘lchamga egaki, u tomondan issiqlik berilishi yoki olinishi uning haroratiga ta’sir etmaydi.

Sistemalar gomogen va geterogen bo‘ladi.

Gomogen sistema bitta fazadan, geterogen sistema bir necha fazadan iborat bo‘ladi.

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

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

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

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

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

Sistemaning **ekstensiv xossalari**, sistema qismlarining ekstensiv xossalari yig'indisiga teng (additivlik xossaga ega).

Intensiv xossalari faqat sistemaning tabiatiga bog'liq bo'lib, additivlik xususiyatiga ega emas.

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

Termodinamik jarayonlar

Jarayon sistemaning bir holatdan boshqa holatga o'tishidir. Bunda sistemada kamida bitta termodinamik parametr o'zgaradi.

Sistemaning holat parametrlaridan qaysi biri termodinamik jarayon vaqtida o'zgarishsiz qolishiga qarab quyidagilarga bo'linadi:

1. **T = const** – izotermik jarayon (*doimiy haroratdagi jarayon*)
2. **P = const** – izobarik jarayon (*ochiq kolbada boradigan jarayon*)
3. **V = const** – izoxorik jarayon (*avtoklavlarda boradigan jarayon*)
4. **Q = const** – adiabatik jarayon (*bunday jarayon vaqtida sistema tashqi muhitga issiqlik bermaydi va olmaydi ham, u o'zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi*).

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

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

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

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

Qaytar jarayonlar deganda, o'zining dastlabki holatiga hech qanday energiya o'zgarishlarisiz qaytadigan muvozanat holatidagi jarayon tushuniladi. Bunda sistema tomonidan bajariladigan *ish qiymati maksimal bo'ladi.*

Qaytmas jarayonda sistemaga tashqaridan ta'sir etilganda sodir bo'ladigan va oxirigacha boradigan jarayon tushuniladi. Bunda bajarilgan *ish qiymati minimal bo'ladi* va *sistemada muvozanat qaror topmaydi*.

Termodinamik jarayon sistemada energetik o'zgarishlar sodir bo'lishiga olib keladi. Bu o'zgarishlar sistemaning holat funksiyalari (U, H, S, Q, A)ning o'zgarishida ifodalanadi.

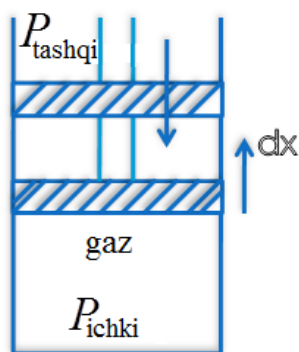
Tayanch so'zlar: modda, modda miqdori, ekstensiv kattaliklar, intensiv kattaliklar, kimyoviy jarayon, fizikaviy jarayon, kvant mexanika usuli, termodinamik usul, molekulyar-kinetik u

2- Amaliy mashg'ulot.

Kimyoviy termodinamika. Termokimyo. Hosil bo'lish va yonish jarayonlari issiqligi, Gess qonuni, Standart issiqlik effekti, Kirxgoff qonuni.

Mavzuga oid mashqlar bajarish.

Termodinamikadagi asosiy fizik xususiyat **ishdir**: ish qarama-qarshi kuchni yengishga qaratilgan harakatdir. Oddiy misol *tortishish kuchini*



yengishga qaratilgan yukni ko'tarish jarayonidir. Agar atrof-muhitda yukni qayergadir ko'tarishga yo'naltirib, boshqarilishi mumkin bo'lsa, nazariyaga ko'ra, bu jarayon **ish bajara oladi**, hisoblanadi. Ishni bajarilishiga misol gazning kengayishi hisobiga porshenning itarilishi va porshenning bu harakati yukni ko'tarishidir.

Gazning bosimi - P_{ichki}

Tashqi bosim - P_{tashqi}

Gazning porshenga beradigan bosim kuchini musbat deb qabul qilamiz:

$+P_{ichki} \cdot S$, S – porshen yuzasi.

Tashqi bosim kuchini manfiy desak:

$-P_{tashqi} \cdot S$ bo'ladi.

Agar bosimlar qiymati $P_{tashqi} < P_{ichki}$ bo'lsa, porshenni tashqariga itaradigan kuch katta bo'ladi va u dx masofaga siljiydi. Unda porshen bajargan ish

$P_{tashqi} \cdot S \cdot dx$ ga teng bo'ladi, chunki fizikada ish

$$dA = -F \cdot dx \quad \text{edi.}$$

Demak, $A = R_{\text{tashqi}} \cdot S \cdot dx$ gaz bajaragan ish $S \cdot dx = dV$ ni beradi (gaz hajmining o'zgarishi). Bundan sistemaning tashqi muhitga nisbatan bajaragan ishi

$$\boxed{dA = P_{\text{tashqi}} \cdot dV} \quad \text{ligi kelib chiqadi.}$$

Tashqi muhitning sistemaga nisbatan bajaragan ishi teskari ishora bilan olingan xuddi shu qiymatga teng:

$$\boxed{dA = -P_{\text{tashqi}} \cdot dV}$$

Agar $P_{\text{tashqi}} = 0$ bo'lsa, gaz kengayish ishini bajarmaydi.

Agar gaz xajmi V_1 dan V_2 ga kengaysa

$$W = P_{\text{tashqi}} \Delta V \text{ bo'ladi}$$

Demak, *ish sistema energiyasining tashqi muhitga berilishi bo'lib, uning miqdori berilgan energiya miqdoridir*. Ish ham holat funksiyasi emas. Jarayon bosib o'tgan yo'liga bog'liq. O'lchov birligi Joul, KJoul.

Elektr oqimini qarshilik bo'ylab harakatga keltiruvchi kimyoviy reaksiya ham ish bajaradi, chunki bu oqim motor orqali o'tkazilishi va yukni ko'tarishga xizmat qilishi mumkin.

Sistemaning energiyasi uning ish qila olish imkoniyatidir. Boshqa isolyatsiyalangan Sistema ustidan ish bajarilganda (misol uchun, gazni siqish orqali yoki prujinani burish orqali) sistemaning ish qilish imkoniyati oshadi; boshqacha qilib aytganda, sistemaning energiyasi ortadi. Sistema ish qilganda (porshen tashqariga harakatlenganda yoki prujina qaytarilganda), sistemaning energiyasi kamayadi va u ilgarigiga qaraganda kamroq ish bajaradi.

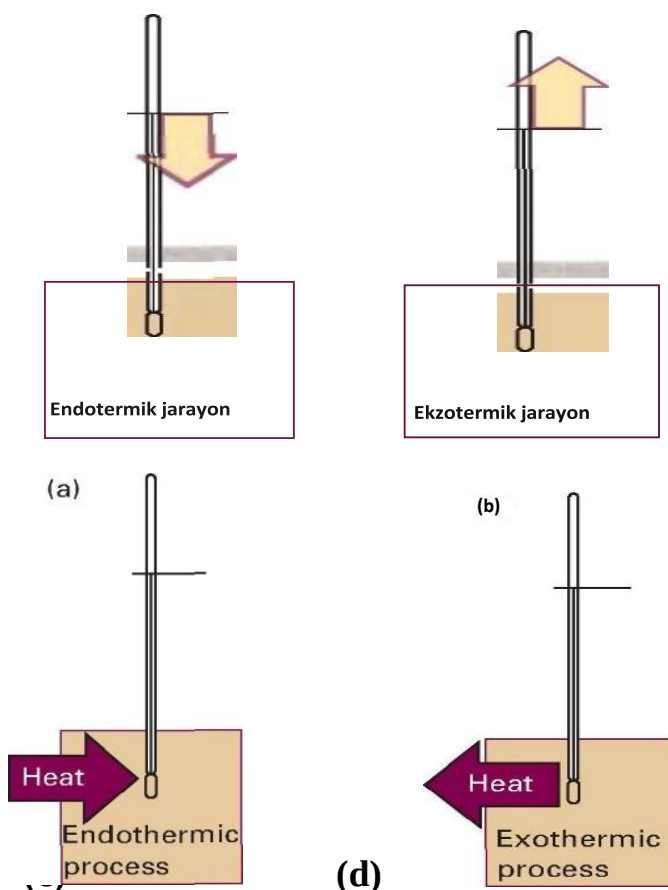
Tajribalar shuni ko'rsatadiki, sistemaning energiyasi shu ishning o'zidan tashqari vositalar bilan ham o'zgartirilishi mumkin. Sistemaning energiyasi harorat ta'sirida o'zgarganda sistema va uning atrof-muhiti o'rtasidagi farq, biz aytganimizdek energiya *issiqlik ko'rinishida uzatilgan bo'ladi*. *Isitgich suvning idishiga tushirilsa, sistemaning ish qilish imkoniyati ortadi, chunki issiq suv shuncha miqdordagi sovuq suvga nisbatan ko'proq ish bajarishi mumkin*. Hamma chegaralar ham ushbu energiyani o'tkazavermaydi, hatto Sistema va atrof-muhit o'rtasida haroratlar farqi bo'lsa ham. *Energiyani issiqlik sifatida o'tkazuvchi chegaralar **diatermik**, o'tkazmaydiganlari **adiabatik sistema**² deyiladi*.

Ekzotermik jarayonlar atrof-muhitga energiyani issiqlik sifatida chiqaruvchi jarayondir. Barcha yonish reaksiyalari ekzotermikdir.

Endotermik jarayon atrof-muhitdan issiqlik ko‘rinishida energiya yutuvchi jarayondir. Bunga misol suvning bug‘lanish jarayonidir. Tushunarsiz bo‘lmasligi uchun biz ekzotermik jarayonda energiya issiqlik sifatida atrof-muhitga uzatiladi, endotermik jarayonda esa energiya issiqlik sifatida atrof-muhitdan sistemaga uzatiladi deb aytamiz. Ammo biz shuni yoddan chiqarmasligimiz kerakki, issiqlik bu jarayon (*haroratlar farqi natijasida energiyaning uzatilishi*), borliq emas.

Diatermik idishdagi *endotermik jarayonda* energiya oqimi issiqlik ko‘rinishida atrof-muhitdan sistemaga o‘tishi uning harorati atrof-muhit haroratiga kompensatsiyalanmaguncha sodir bo‘ladi.

Ekzotermik jarayon ham shunga o‘xshash diatermik idishda energiyaning atrof-muhitga tarqalishi bilan boradi. Endotermik jarayon adiabat idishda sodir bo‘lsa bu sistemaning harorati pasayishiga olib keladi; ekzotermik jarayon haroratning ortishiga olib keladi. Ushbu ko‘rsatgichlar **2.1-rasmda** ko‘rsatilgan.



2.1-rasm.

(a) **Adiabatik** sistemada endotermik jarayon sodir bo‘lsa harorat tushadi;

(b) agar jarayon ekzotermik bo‘lsa harorat ko‘tariladi.

(c) endotermik jarayon **diatermik** idishda sodir bo‘lsa energiya atrof-muhitdan issiqlik ko‘rinishida kiradi, Sistema harorati esa o‘zgarmay qoladi.

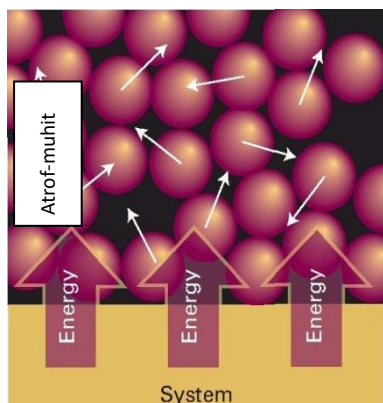
(d) Agar jarayon ekzotermik bo‘lsa, energiya issiqlik ko‘rinishida chiqadi va jarayon izotermik bo‘ladi.

(a) Issiqlik va ishning molekulyar izohi

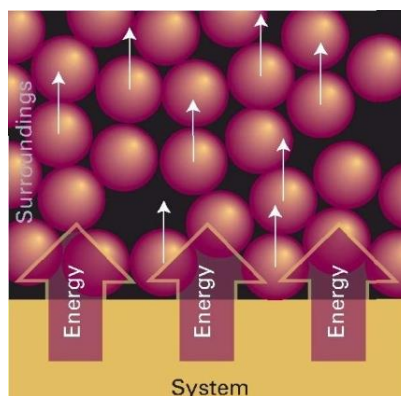
Molekulyar terminda – (issiqlik bu molekulalarning tartibsiz harakati orqali energiya uzatilishidir). Molekulalarning tartibsiz harakati natijasida energiyaning sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga berilishi **issiqlik deb ataladi**.

Ushbu molekulalarning tartibsiz harakati **termik(issiqlik) harakati** deb ataladi. Molekulalarning issiq atrof-muhitdagi termik harakati sovuqroq sistemadagi molekulalarni jadalroq harakatlantirishga undaydi, natijada sistemaning energiyasi ortadi. Sistema atrof-muhitni isitganda sistemaning molekulalari atrof-muhitdagi molekulalar harakatini jadallashtiradi

(2.2-rasm)³.



2.2-rasm. Energiya atrof-muhitga **issiqlik** ko‘rinishida uzatilganda, bu uzatma atrof-muhitdagi atomlarning tartibsiz harakatini jadallashtiradi. Energiyaning atrof-muhitdan sistemaga uzatilishi atrof-muhitning tartibsiz harakat (issiqlik harakat)ini ishlatilishidir.



2.3-rasm. Sistema **ish** bajarganda, u atrof-muhitda tartibli harakatni jadallashtiradi. Misol uchun, bu yerda ko‘rsatilgan atomlar ko‘tarilayotgan yukning bir qismi bo‘lishi mumkin. Tushayotgan yukdagi atomlarning tartibli harakati sistemaning ustida ish bajaradi.

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

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

Aksincha, **ish** - tartibli harakat orqali energiya uzatushdir **(2.3-rasm)**. Yuk ko‘tarilganda yoki tushirilganda uning atomlari tartibli tarzda (*yuqoriga yoki pastga*) harakatlanadi. Prujinadagi atomlar u buralganda tartibli tarzda harakatlanadi; elektr oqimidagi elektronlar tartibli yo‘nalishda

harakatlanadi. Sistema ish bajarganda u atomlar yoki elektronlarni tartibli tarzda atrof-muhit tomon harakatlanishiga sabab bo‘ladi. Shunga o‘xshash, sistemada ish bajarilganda atrof-muhitdagi molekulalar tartibli tarzda energiyani unga uzatadi, xuddi yukdagi atomlar pasaytirilgani va elektronlar oqimi uzatilgani kabi.

Kalit tushunchalari. Ichki energiya, sistemaning umumiy energiyasi, holat funksiyasidir. Termodinamiraning birinchi qonuni izolyatsiyalangan sistemaning ichki energiyasi o‘zgarmasligini bayon etadi.

Harakat materiyaning ajralmas hossasi hisoblanadi. Harakat o‘lchovi energiyadir.

Qisqacha izoh

Kimyoviy termodinamikada **ichki energiya tushuncha** katta ahamiyat kasb etadi. Moddalarning ko‘p xossalari ularning ichki energiyasiga bog‘liq. Termodinamikada sistemaning ichki energiyasi - uning umumiy energiya zahirasi xarakterlaydi.

Ichki energiya umumiy sistemaning harakatidan kelib chiqqan kinetik energiya (*Yerning o‘z orbitasida Quyosh atrofida aylanishi bilan bog‘liq bo‘lgan kinetik energiya kabi*)ni o‘z ichiga olmaydi. Bu degani, ichki energiya ayni shu sistemaga (“Ichki” dir) tegishlidir.

Ichki energiya sistemadagi molekulalarning jami kinetik va potensial energiyasidir. Unga energiyaning barcha turlari – *zarrachalarning ilgarilanma va aylanma harakat energiyalari, o‘zaro tortilish va itarilish energiyalari, ilgarilanma va aylanma harakat, atomlarning tebranish energiyasi, ichki molyar, elektronlarning qo‘zg‘alish energiyalari, yadro ichidagi energiyalar, nurlanish energiyalari kiradi.* Ichki energiyaning qiymati modda tabiatiga, uning massasiga, holat parametrlariga bog‘liq.

Odatda 1 mol modda uchun hisoblanadi va **molyar ichki energiya** deyiladi, **J/mol** larda o‘lchanadi. **U holat funksiyasi** bo‘lib, uni miqdorini o‘lchash ko‘pchilik hollarda murakkab, lekin kimyoviy jarayonlarga kimyoviy termodinamikani qo‘llash uchun sistemaning bir holatdan ikkinchi holatga o‘tishidagi ichki energiyani o‘zgarishini bilish kifoya: Biz ichki energiyaning o‘zgarishini (**ΔU**) deyish bilan boshlang‘ich holatdagi ichki energiya U_b dan ichki energiyaning ohirgi holatiga U_o o‘zgarishini bildiramiz:

$$\Delta U = U_{oh} - U_b$$

Ichki energiya qiymati sistemaning ayni paytdagi holatiga bog‘liq bo‘lgan *holat funksiyasidir* hamda bu holat qanday tayyorlanganligiga bog‘liq bo‘lmaydi. Boshqacha so‘z bilan aytganda, sistemaning ayni holatini belgilovchi qiymatlarning funksiyasidir. Holat funksiyalarining birortasi, misol uchun *bosimning o‘zgarishi* ichki energiyaning o‘zgarishiga olib keladi. Ko‘rinadiki, ichki energiya muhim ahamiyatga ega bo‘lgan holat funksiyasidir.

Demak, biror jarayon mobaynida ichki energiyaning o‘zgarishi, sistemaning boshlang‘ich va oxirgi holatiga bog‘liq bo‘lib, sistemaning borgan yo‘liga, ya’ni

jarayon borish sharoitiga bog'liq emas. Bunday funksiyalar **to'liq funksiyalar** deb ataladi. To'liq funksiyalar xossalari **holat funksiyalari** xossalari mos keladi. Buni quyidagi ifodalardan

$$\int_{x_1}^{x_2} dx = X_2 - X_1 \quad \text{va} \quad \oint dx = 0$$

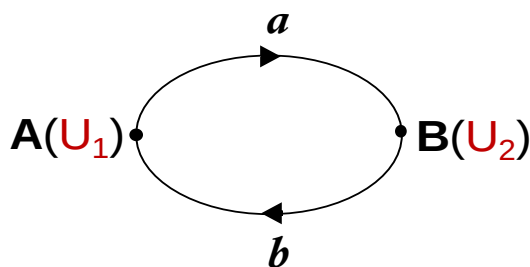
ko'rsak, bu yerda **X** funksiyaning o'zgarishi faqatgina boshlang'ich va oxirgi shartlarga (chegaralarga) bog'liq bo'lib, jarayonning borish yo'liga bog'liq emas. Termodinamikada biz $\Delta X = X_b - X_{oh}$ holatni ishlatamiz, bu yerda X sistemaning xususiyati ("**holat funksiyasi**").

Qiymatning o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatidan tashqari, jarayonning borgan yo'liga bog'liq bo'lgan fizik kimyoviy kattaliklar **-noto'liq funksiyalar** deyiladi. To'liq funksiyalar *integrallanadi*, lekin noto'liq funksiyalar umumiy holda integrallanmaydi. Agar noto'liq funksiyalarning o'zgarishida jarayon yo'li ma'lum bo'lsa (*izotermik, izobarik, izoxorik va hokazo*) u holda noto'liq funktsiya to'liq funktsiya xossasiga ega bo'ladi va integrallanadi.

Agarda rasmdagi **A** nuqtada ichki energiya U_1 bo'lsa, **B** nuqtada esa U_2 bo'lsa, **A** nuqtadan **B** nuqtachacha «a» yo'l bilan o'tilsa, **B** dan **A** ga qaytish esa «b» yo'li bilan sodir bo'lsa hamda ichki energiyaning o'zgarishi bosib o'tilgan yo'lga bog'liq bo'lsa, unda $\square U_1 > \square U_2$ bo'ladi. U holda bu halqani bir necha marotiba qaytarib, sistemada energiyani yig'ib olish mumkin bo'lardi, bu energiyani hech qanday manbai bo'lmasdi. Bu esa umumiy qonun - **energiyaning saqlanish qonuniga ziddir**.

Bundan yana bir xulosa chiqadi: *Izolirlangan sistemada boradigan har qanday jarayon natijasida sistemaning ichki energiyasi o'zgarmaydi*

$$U = \text{const}; \quad dU = 0$$



2.4-rasm. Qaytar jarayon sxemasi

Ichki energiya harorat funksiyasidir. Harorat qancha yuqori bo'lsa, ichki energiya ham shuncha ortadi $\Delta U > 0$. Ichki energiya xatto absolyut «0»da ham nulgga teng bo'lmaydi, ya'ni molekulalar harakati to'xtamaydi. Shuning uchun ham ichki energiyaning mutloq qiymatini aniqlab bo'lmaydi. Sistemaning to'liq energiyasini aniqlash uchun uni barcha energiyalardan xolis qilish lozim. Bu esa mumkin emas.

Ammo, muhim molekulyar tushuncha shuki, sistemaning harorati ortishi bilan harakatning ko'plab turlari jadallashgani bois ichki energiya ortadi

Tayanch (Kalit) tushunchalar. (a) o'zgarmas bosimda uzatilgan issiqlik ko'rinishidagi energiya sistemaning entalpiyasi o'zgarishiga teng.(b) Entalpiya o'zgarishlari o'zgarmas bosimli kolorimetrdagi o'lchanadi.(c) O'zgarmas bosimda issiqlik sig'imi harorat bilan entalpiyaning o'zgarishiga teng.

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

$$H=U+PV$$

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

$$\Delta H=\Delta U+P\Delta V$$

o'lchov birligi **J/mol**.

$$\text{Demak, } Q_r = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

doimiy bosimda borayotgan jarayonning issiqlik effekti sistema **issiqlik saqlamining(entalpiya)** o'zgarishiga tengligini ko'rsatadi.

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

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

1-misol. 298 K da oddiy moddalardan metanning xosil bo'lish issiqlik effekti ($R = \text{const}$) $Q_r = 74,95 \text{ kJ/mol}$. Shu temperaturadagi Q_v ni aniqlang.

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

Noma'lum: $Q_v = ?$

Yechimi: Reaksiya tenglamasini yozib, mol sonlari yig'indisi hisoblanadi:

$S + 2N_2 = SN_4$, bunda $\Delta n = -2 + 1 = -1$.

$Q_v = Q_p + nRT$ dan Q_v aniqlanadi.

$Q_v = Q_p + nRT = 74,95 \text{ kJ} - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = 74,95 - 2477,6 \text{ J} = 74,95 - 2,4776 = 72,47 \text{ kJ/mol}$.

2-misol. Etanning yonish issiqligi 1562, metanniki 891 va vodorodniki 285,84 kJ/mol ekanligini hisobga olib,

$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4 + \Delta H$, reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

Berilgan: $\Delta H_{CH_4}^0 = 891 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}$; $\Delta H_{C_2H_6}^0 = 1562 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}$; $\Delta H_{H_2}^0 = 285.84 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}$

Yechimi: Moddalarning yonish reaksiyalari tenglamasi yoziladi!

a) $C_2H_6 + 7/2O_2 = 2CO_2 + 3H_2O + 1562 \text{ kJ/mol}$;

б) $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 891 \text{ kJ/mol}$;

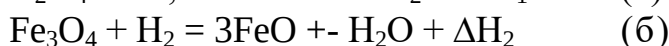
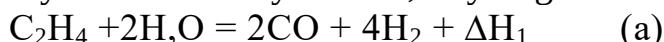
в) $H_2 + 1/2O_2 = H_2O + 285,84 \text{ kJ/mol}$.

2) Reaksiyaning issiqlik effekti (3) formuladan aniqlanadi:

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{этан}} + \Delta H_{\text{водор.}}) - 2$$

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

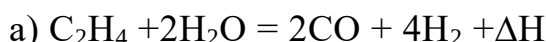
3-misol. Moddalarning standart sharoitda berilgan (ΔN°) hosil bulish entalpiya kiyamatlaridan foydalanib, quyidagi reaksiyalarning issiqlik effektlarini toping:



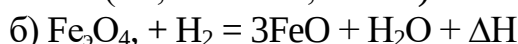
Yechimi: 8-jadvaldan larning kiyamatlari olinadi;

$$\Delta H_{C_2H_4}^0 = 52.28 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{H_2O}^0 = -285.84 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{CO}^0 = 110.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}};$$

$$\Delta H_{Fe_3O_4}^0 = -1117.71 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{FeO}^0 = -263.68 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}$$



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



$$\Delta H^0 = (3\Delta H_{FeO}^0 + \Delta H_{\text{суб}}^0) - \Delta H_{Fe_3O_4}^0$$

$$\Delta H^0 = (-3 \cdot 263,68 - (285,84 - 1117,71)) = 40,83 \text{ kJ/mol}$$

4 - misol. 9,34 - 103 kg KSI tuzi 0,4454 kg suvda eritilganda temperatura 1,12°S ga pasayadi. Hosil kilingan eritmaning solishtirma issiqlik sigimi 4,1 J/K bulib, asbob doimiyligi 122,7 J/K ekanligini xisobga olib, tuzning erish integral issikligini xisoblang.

Berilgan: $m_1 = 9,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$; $M_{KCl} = 0,074 \text{ kg}$; $m_2 = 0,4454 \text{ kg (суб)}$; $m = 9,34 \cdot 10^{-3} + 0,4454 = 0,445 \text{ kg (эритма)}$; $\Delta t = -1,12^\circ\text{C}$;

$C_p = 4,1 \text{ J/g} \cdot \text{K}$; $K = 122,7 \text{ J/K}$

Noma'lum: = ?

Yechimi: Erishniig integral issikligi $Q = \frac{(C_p \cdot m + K)\Delta t \cdot M}{g}$ dan xisoblanadi:

$$Q = \frac{(4.1 \cdot 0.4454 + 122.7)(-1.12 \cdot 0.074)}{9.34} = 17622.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}$$

Moddalarning qizdirilganda issiq yutish xususiyati issiqlik sig'imi deyiladi. Har xil moddalarda, ularning issiqlik sig'imi turlicha bo'ladi.

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

Issiqlik sigimi turlicha: solishtirma, atom, mol va xajm issiqlik sigimlaridan iborat buladi.

Solishtirma issiklik sigimi deb 1g yoki 1 kg modda massasini 1^0 C ga kizdirilganda sarflangan issiklik mikdoriga aytiladi. Solishtirma issiklik sigimi $\text{J/ kg} \cdot \text{K}$ bilan ifodalanadi.

Mol issiklik sigimi deb 1 mol modda massasining xaroratini 1^0 C ga oshirish uchun sarflangan issiklik mikdoriga aytiladi. Mol issiklik sigimi ulchov birligi $\text{J/ mol} \cdot \text{K}$ bilan ifodalanadi. Solishtirma issiklik sigimining moddaning molekulyar massasiga kupaytmasi mol issiklik sigimini ifodalaydi.

$$C_{\text{моль}} = C \cdot M \quad (1.11)$$

bu yerda $C_{\text{моль}}$ – mol issiklik sigimi;
 C – solishtirma issiklik sigimi
 M – moddaning molekulyar massasi.

Texnikaviy termodinamika kimyoviy reaksiyaning agregat xolatiga karab, xajmiy issiklik sigimi tushunchasi kiritilgan. Normal sharoitda 1 m^3 gaz xaroratini 1^0 C ga kutarish uchun sarflangan issiklik mikdori-xajmiy issiklik sigim deyiladi va u C_{xaj} bilan ishoralanadi.

Misollar yechimlaridan namunalar

1-misol. Ammiakning chin issiqlik sig'imi qiymatini ifodasi

$C_p = 5,92 + 0,008963 T - 0,000001764 T^2$ bulsa, xarorat 200 dan 300 K oraligidagi ammiakning o'rtacha mol issiklik sig'imi qiymati topilsin.

Yechish. Yuqoridagi (14.11) formuladan foydalanib:

$$\bar{C} = 5,92 + 0,004482 (300 + 200) - 0,000000588 (300^2 + 300 \cdot 200 + 200^2)$$

keltirilib chiqariladi. Undan, $S = 8,27\text{ kal/grad mol}$ buladi.

2-misol. Turgun bosimda 100 kg metil spirt buglari 200^0 C dan 100^0 C gacha sovutilganda kancha issiklik berishini aniklang.

Yechish. Ajralib chikadigan issiklik mikdorini ikki xil usulda xisoblab topish mumkin; 1) 200 va 100^0 C oraligidagi urtacha issiklik sigimi kiymati kulaniladi; 2) metil spirt buglarining 0 dan 200 va 0 dan 100^0 C gacha urtacha issiklik sigimini aniklash yuli bilan aniklanadi. Bunda, $t_1 = 200^0\text{ C}$ va $t_2 = 100^0\text{ C}$ dagi issiklikning nisbiy mikdorini xisoblab, biri ikkinchisidan ayiriladi. Bu xisoblashda ikkinchi variant kulaniladi. CH_3OH uchun turgun bosimda urtacha molyar issiklik sigimi:

$$C_1^{200^0\text{C}} = 57\text{ kJ/ (kmol} \cdot \text{K)} \text{ va } C_2^{100^0\text{C}} = 53,7\text{ kJ/ (kmol} \cdot \text{K)} \text{ buladi.}$$

(2.11) formulaga muvofik

$$C_1^{-200^0\text{C}} = C_1^{200^0\text{C}} / M = 57/32 = 1,78\text{ kJ/ (kg} \cdot \text{K)};$$

$$C_2^{-100^0\text{C}} = C_2^{100^0\text{C}} / M = 53,7/32 = 1,68\text{ kJ/ (kg} \cdot \text{K)};$$

$$Q = 100 (C_1^{-200^0\text{C}} \cdot 200 - C_2^{-100^0\text{C}} \cdot 100) = 100 (1,78 \cdot 200 - 1,68 \cdot 100) = 18800\text{ kJ.}$$

3-misol. Agar $C_p^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^{-5} T^2$ bulsa, $400 - 500^0\text{ C}$ oraligidagi vodorodning urtacha molyar issiklik sigimini xisoblang.

Yechish. Bunda (13.11) formula kulaniladi

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

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

4-misol. $C_V^{CO_2} = 27,24 + 0,00809 \text{ t J/ (mol K)}$ bulganida, turgun bosimdagi 100 g CO_2 ni 15 dan 100°C gacha kizdirilganda yutiladigan issiklikni xisoblang.

Yechish. Bu yerda (10.11) formuladan foydalaniladi, xaroratni gradus Tselsiyda olish mumkin:

$$Q = \frac{100}{44} \int_{15}^{100} (27,24 + 0,00809 t) dt = \frac{100}{44} \left[27,24(100 - 15) + \frac{0,00809}{2} (100^2 - 15^2) \right] = 5353$$

Ж.

Mustaqil yechish uchun misollar

1. Normal atmosfera bosimida, 358-388 K xarorat chegarasida benzol bugining urtacha issiklik sigimi $1,257 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ bulsa, uzgarmas bosim va xajmda benzolning mol issiklik sigimlari va ular orasidagi nisbat kanday buladi?

Javobi: $98,06 \text{ kJ / kmol} \cdot \text{K}$; $89,732 \text{ kJ / kmol K}$; $1 : 0,93$.

2. Uzgarmas bosim va 373-773 K xaroratlari chegarasida suv bugining solishtirma issiklik sigimi $2,01 \text{ kJ/kg K}$ uzgarmas bosim va xajmda suv bugining urtacha mol issiklik sigimi xajmda ular orasidagi nisbat kanday buladi?

Javobi: $36,22 \text{ kJ/kmol K}$ va $27,866 \text{ kJ/ kmol K}$; $1 : 298$.

Nazorat savollar

1. Gazlarning kinetik nazariyasi.
2. Kanday sharoitda real gaz xossalari ideal gaz xossalariiga yaqinlashadi?
3. Real gazlar, ularning ideal gazlarga uxshashligi va farqi nimada?
4. Real gazlarning xolat tenglamasi.
5. Real gaz xolat tenglamasidagi doimiy kattaliklarning fizik ma'nosini tushuntiring.
6. Van-der-Vaals izotermasini izohlang.
7. Van-der-Vaals tenglamasi kanday gazlar uchun kullaniladi?
8. Kritik xodisalar va ularning shart-sharoitlari.
9. Suyuqliklarga umumiy xarakteristika bering.
10. Suyuqliklarning gaz, kattik jismlarga uxshashligi va farqi nimada?
11. Suyuqliklarning molyar xajmi va uni ifodalash formulasi.
12. Suyuqliklar sirt tarangligi tugrisida tushuncha bering.
13. Suyuqliklar sirt tarangliklari tenglamasi va birligini kursating.
14. Sirt taranglik qanday usullar bilan aniqlanadi?
15. Suyuqliklarning qovushqoqligi nima va u qanday usullar bilan aniqlanadi?
16. Suyuqliqlar qovushqoqligiga gazsimon va qattiq moddalarning shu xossaga uxshashligi va farqi.
17. Suyuqliqlarga umumiy xarakteristika bering.
18. Suyuqliklarning gaz va kattik jismlarga uxshashligi va farqi nimada?
19. Suyuqliq va qattiq jism chegarasida bo'ladigan xodisalar.
20. Kapillyarlik xodisasi va uning fizik moxiyati.

3-Amaliy mashg'ulot.

Issiqlik effekti turlari va ularni aniqlashga doir masalalar yechish

Ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti J/mol yoki kJ/mol bilan ifodalanadi. Issiqlik effekti jarayon turiga karab har xil bo'ladi; izoxorik jarayon uchun Q_v ($V=const$); izobarik jarayon uchun Q_p ($P=const$) bilan belgilanadi.

Termodinamikaning I konuni asosida ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti:

$$Q_v = U_2 - U_1 \text{ ёки } Q_p = H_2 - H_1 = -\Delta H, \quad (1)$$

bundan esa

$$Q_p - Q_v = P\Delta V \quad (2)$$

Bunda P — jarayon sodir bulayotgan sistemaning bosimi, Pa yoki kPa; ΔV — sistemaning uzgargan xajmi.

Ideal gaz ishtirokida borayotgan sistemada ($R=const$ bulsa) xajm uzgarishi, molekulalar sonining uzgarishiga bog'liq, ya'ni $PV = p \cdot RT$ asosida (2) formula $Q_p - Q_v = nRT$ kiyamatga ega buladi

$V = const$ bulganda (1) formula asosida issiqlik effekti $Q_v = Q_p + nRT$ bilan belgilanadi.

Gazsimon moddalarning molekulalar sonini aniqlash uchun tenglamaning chap kismidagi molekulalar soni « — », ung tomondagilari esa « + » ishora bilan belgilanadi. Agar sistemadagi moddalar fakat kattik yoki suyuq xolatlarda bulsa, molekulalar sonining uzgarishi juda oz buladi, bunday xollarda $Q_v = Q_p$.

Ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti temperaturaga, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiatiga, agregat xolatlariga va xokazolarga bog'liq.

Yukorida aytib utilganidek, spravochniklarda reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning xosil bulish issikliklari standart sharoitda berilgan buladi. Lekin jadvallarda xamma moddalarning xosil bulish issikliklarini kursatishning iloji bulmaydi. Shuning uchun kupincha reaksiyalarning issiqlik effektini Gess konuni va undan kelib chikadigan xulosalar yoki ximiyaviy moddalar tarkibidagi atomlararo ximiyaviy boglanish energiyasi asosida xisoblanadi.

Gess konuniga muvofik, ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti ($R=const$ va $V=const$) reaksiyaning kaday yul bilan borishiga bog'liq. bulmasdan, fakat sistemaning dastlabki va oxirgi xolatlariga bog'liq buladi.

Termoximiyaviy xisoblashlarda Gess konunidan keltirib chikarilgan ikkita koidadan foydalaniladi:

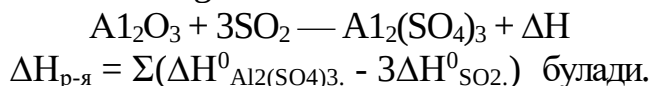
1) Ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya maxsulotlarining xosil bulish issikligi yigindisidan reaksiyaga kirishayotgan reagentlarning xosil bulish issikligi yigindisining ayirmasiga teng.

Moddalarning xosil bulish issikligini xisoblashda moddalar oldidagi stexiometrik koeffitsientlar, albatta, xisobga olinadi.

Ximiyaviy reaksiyaning issiqlik effektini aniqlash tenglamasi kuyidagicha yoziladi:

$$\Delta H_{p-r} = \sum \Delta H^0_{maxc.} - \sum \Delta H^0_{pear.} \quad (3)$$

Masalan, alyuminiy oksid va sulfat angidriddan alyuminiy sulfat tuzi xosil bulish reaksiyasining issiklik effektini aniklash zarur bulsa dastlab reaksiya tenglamasi yozilib, koeffitsientlar tenglashtiriladi:



2) Ximiyaviy reaksiyaning issiklik effekti reaksiyaga kirishayotgan moddalarning yonish issikligi yigindisidan maxsulotlarning yonish issikligi yigindisining ayirmasiga teng buladi. Bunda xam koeffitsientlar xisobga olinadi.

$$\Delta H_{\text{p-я. ён}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{maxc. ён}} - \Sigma \Delta H^0_{\text{pear. ён.}} \quad (4)$$

Gess konunidan keltirib chikarilgan shu ikkita koida asosida standart sharoitda berilgan anorganik moddalarning xosil bulish va organik moddalarning yonish issikliklaridan foydalanib, turli xil reaksiyalarning issiklik effektlarini aniklash mumkin.

Ximiyaviy moddalar tarkibiga kiruvchi atomlarning ximiyaviy boglanish energiyasi asosida reaksiyaning issiklik: effektini aniklashda esa tubandagi ikkiga shartga amal kilinadi;

Atomlar orasidagi boglanish energiyasi, atomlar kanday molekula tarkibida bulishidan kat'iy nazar ozmi – kupmi doimiy energiya kiymatiga ega buladi.

Atom boglanish additiv xususiyatga ega, ya'ni gaz xolatidagi molekulalar tarkibidagi atomlarning boglanish issikligi yigindisining molekulalarning ayrim kismlaridagi atom boglanish energiyalari yigindisiga teng buladi.

SHuning uchun molekuladagi ximiyaviy boglanish energiyasi asosida xisoblangan moddalarning xosil bulish issikligi standart sharoitda berilgan moddalarning xosil bulish issikligiga kiymat jixatdan teng buladi.

Ma'lum mikdor (1 mol, 1 kg, 1 kmol va xokazo mikdor) moddaning kup mikdordagi erituvchida erishida yutilgan yoki ajralib chikkan issiklik mikdori ayni moddaning erish issikligi deyiladi. Erish issikligi J, kJ bilan ifodalanadi. Kup mikdordagi erituvchi deganda 300 — 400 mol mikdor suv yoki boshka erituvchi kuzda tutiladi. Erituvchining mikdori shu muljaldan ortib ketsa erish issikligining effektida uzgarish kuzatilmaydi. Erish issikligining effektini tajribada aniklash mumkin. Kupgina moddalarning erish issiklik effektlari spravochniklardagi jadvallarda beriladi. Agar erigan modda bilan erituvchi molekulalari uzaro ta'sirlashib gidratlar (solvat-lar) xosil kilsa yoki erigan moddaning molekulalari ionlarga dissotsilansa, jadvalda berilgan erish issikligining effekti kiymatiga gidratlanish (solvatlanish) xamda dissotsilanish issikliklarining kiymatlari kushilgan buladi.

1 mol modda sof xoldagi va kup mikdordagi (erituvchi miklori $p \rightarrow \infty$) erituvchida ajralib chikkan yoki yutilgan issiklik mikdori usha moddaning integral erish issikligi deyiladi.

Erish issikligini tajribada aniklash uchun g kg mo/ida G kg erituvchida eritiladi va termometr bilan temperaturalari aniklanib, ular orasidagi ayirma (Δt) xisoblanadi. Erish issikligi kuyidagi formula asosida xisoblanadi:

$$\Delta H_{\text{эриш}} = \frac{(C_p^m + K)\Delta t \cdot M}{g}$$

Bunda t — eritma massasi ($m = G + g$); G — erituvchi miqdori, kg; g — erigan modda miqdori, kg; M — erigan moddaning molekula massasi, kg; S_r — eritmaning issiqlik sigimi; K — kalorimetr doimiyligi yoki asbobning issiqlik sigimi Σx aniklanadi.

1 mol mineral kislota va p mol suvda eritilgandagi erish issikligi quyidagi empirik formula bilan xisoblanadi:

a) $\text{HCl} + (n+1)\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H_{\text{эриш}}^{\text{HCl}} = \frac{50,1 \cdot n}{n+1} + 22,5 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

б) $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H_{\text{эриш}}^{\text{Cl}} = \frac{74,8 \cdot n}{n+1,7983} \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{\text{эриш}}^{\text{HNO}_3} = \frac{37,6 \cdot n}{n+1,737} \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

Tuzlarning erish issikligi kalorimetr yordamida ulchanadi. Dastlab erituvchi temperaturasi t_1 sung tuz erituvchiga solingandan keyingi erish paytidagi temperatura t_2 ulchanadi. Temperaturalar farki Δt ni xisoblab, tuzning erish issikligi tubandagi formuladan aniklanadi:

$$Q_{\text{эриш}} = K\Delta t.$$

bunda K — kalorimetr doimiyligi; $\Delta t = t_2 - t_1$ eritma va erituvchi temperaturalari orasidagi ayirma.

1 mol organik birikmaning kislorod okimida yonganida ajralib chikadigan issiqlik miqdori (kJ) usha moddaning yonish issikligi deb ataladi (bunda uglerod oksidlanib SO_2 ga, oltingugurt SO_2 , azot esa N_2 ga aylanadi). Yonish issikligi kalorimetr yordamida aniklanadi. Yonish issikligini aniklash uchun D.P.Konovalov tenglamasidan foydalaniladi:

$$\Delta H_V^{\text{эи.л}} = 24,2n + 44,4m + x$$

bunda p — yonish uchun sarflangan kislorodning mol sonlari t - suvning mol sonlari; x — termik xarakteristika, uglevodorodlarning gomologik katori uchun doimiy son.

Uglevodorodlarning tuyinmaganligi kancha kup bulsa, x shuncha katta buladi. Atsetilen uglevodorodlar uchun $x = 213,4 \text{ kJ/mol}$.

Tuyingan uglevodorodlar uchun $x = 0$ buladi. Etilen uglevodorodlar katori uchun $x = 87,9 \text{ kJ/mol}$.

Termik xarakteristika x kiymati kupchilik grupp va boglar uchun jadvalda kursatilgan.

Agar molekula tarkibida xar xil grupp va boglar bulsa, u vaktida termik xarakteristika kiymatining yigindisi Σx aniklanadi.

Masalalar.

1-misol. 298 K da oddiy moddalardan metanning xosil bo'lish issiqlik effekti ($R = \text{const}$) $Q_r = 74,95 \text{ kJ/mol}$. Shu temperaturadagi Q_v ni aniqlang.

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

Noma'lum: $Q_v = ?$

Yechimi: Reaksiya tenglamasini yozib, mol sonlari yigindisi xisoblanadi:

$\text{S} + 2\text{N}_2 = \text{SN}_4$, bunda $\Delta n = -2 + 1 = -1$.

$Q_v = Q_p + nRT$ dan Q_v aniklanadi.

$Q_v = Q_p + nRT = 74,95 \text{ kJ} - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = 74,95 - 2477,6 \text{ J} = 74,95 - 2,4776 = 72,47 \text{ kJ/mol}$.

2-misol. Etanning yonish issikligi 1562, metanniki 891 va vodorodniki 285,84 kJ/mol ekanligini xisobga olib,

$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4 + \Delta H$, reaksiyaning issiqlik effektini xisoblang.

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

Yechimi: Moddalarning yonish reaksiyalari tenglamasi yoziladi!

a) $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 1562 \text{ kJ/mol}$;

b) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 891 \text{ kJ/mol}$;

b) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 285,84 \text{ kJ/mol}$.

2) Reaksiyaning issiqlik effekti (3) formuladan aniklanadi:

$\Delta H = (\Delta H_{\text{этан}} + \Delta H_{\text{водор.}}^0) - 2$

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

4-Amaliy mashg'ulot.

Issiqlik effektiga haroratning ta'siri qonunlarini o'rganishga doir masalalar yechish.

Entalpiya izobarik jarayonlarda termodinamik sistemaning holatini ko'rsatuvchi kattalikdir. Entalpiya jarayonning borish yo'liga bog'liq bo'lmay, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq. U ichki energiya bilan quyidagicha bog'langan:

$$H = U + PV$$

Bu erda P - bosim, V - sistemaning hajmi.

Termodinamik tenglamalar yordamida entalpiyaning absolyut qiymatini aniqlab bo'lmaydi. Shuning uchun amalda sistema entalpiyasining o'zgarishi ΔH aniqlanadi:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Bu erda H_1 va H_2 sistemaning tegishli dastlabki va oxirgi xolatdagi entalpiyalari. Demak, entalpiyaning iymati anda zgarishiga arab sistemaning kimyoviy energiyasi ortadi yoki kamayadi.

Issiqlik mashinalarida issiqlikning ancha qismi bekorga sarflanadi. Boshqa turdagi energiyalardan foydalanilganda ham energiya ham ma'lum qismi issiqlikka aylanib, bir

qismi bekorga isrof bo'ladi. Masalan, elektr lampochkasida elektr energiyasining faqat ozgina qismi yorug'likka, qolgan qismi esa issiklikka aylanadi. Issiqlikka aylangan energiya atrofidagi muxitga tarqalib ketadi va undan foydalanib bo'lmaydi; demak, energiya miqdori o'zgarmasa ham, uning sifati o'zgaradi, ya'ni energiya o'z qiymatini yo'qotadi. Qiymatini yo'qotgan bunday energiya miqdorini ifodalash uchun termodinamikaga entropiya tushunchasi kiritilgan.

Izotermik (o'zgarmas temperaturada) jarayonda yutilgan issiqliklar yig'indisining mutlaq temperaturaga nisbati sistemaning entropiyasining o'zgarishi deb ataladi va quyidagi qiymatga ega bo'ladi:

$$\Delta S = Q/T$$

Muvozanat holatidagi har qanday sistema "entropiya" nomli o'ziga xos holat funksiyasiga ega bo'lib entropiyaning qaytar jarayonlarda o'zgarishi ($S = S_2 - S_1 = Q/T$ tenglama asosida hisoblanadi (bu erda, Q - mazkur temperatura T da yutiladigan yoki ajralib chiqadigan issiqlik miqdori).

Agar jarayon o'zgaruvchan temperaturada sodir bo'lsa, entropiya o'zgarishini hisoblash uchun barcha temperaturalardagi Q/T larning yig'indisini olish kerak. Entropiyaning haqiqiy ma'nosini quyidagicha tushunish mumkin. Entropiya moddada yuz berishi mumkin bo'lgan va uzluksiz o'zgarib turadigan holatlarini aks ettiruvchi funksiyadir. Moddaning ayni sharoitdagi holati juda ko'p turli-tuman mikroholatlar tufayli yuzaga chiqadi, chunki modda zarrachalari doimo uzluksiz to'lqinsimon harakatda bo'lib, bir mikroholatdan boshqa mikroholatga o'tib turadi.

Bolsman nazariyasiga muvofiq holatlar soni bilan entropiya orasida quyidagi bog'lanish mavjud:

$$S = R/N \cdot \ln W$$

N - Avogadro soni, R - universal gaz doimiysi, W - mikroholatlar soni.

Uzluksiz o'zgarib turadigan mikroholatlar soni qancha ko'p bo'lsa, modda holatining tartibsizlik darajasi ham shunchalik katta bo'ladi. Modda tartibli holatdan tartibsiz holatga o'tganda uning entropiyasi ortadi.

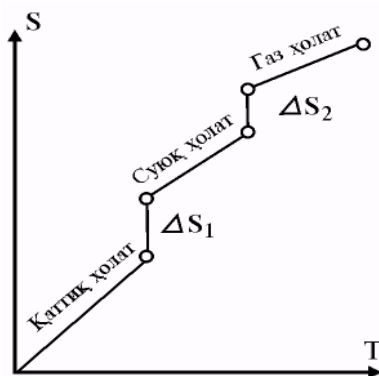
Entropiya o'zgarishi quyidagi formula bilan ifodalanasi:

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{ikkinchi holatdagi tartibsizlik}}{\text{birinchi holatdagi tartibsizlik}}$$

Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.

Modda yuqori temperaturali holatda bo'lsa, uning entropiyasi yuqori bo'ladi. Masalan, bir mol suvning entropiyasi bir mol muzning entropiyasidan 21,0 kJ ortiq buladi.

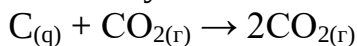
Qizdirilganda moddalarning entropiyasi ortadi, hajm o'zgarganda gazlarda ham shunday bo'ladi. Bosim ham gazlarning entropiyasiga keskin ta'sir etadi. Bosimning ortishi gazning entropiyasini oshiradi. Modda holatining o'zgarishi entropiyaning o'zgarishiga katta ta'sir etadi. V.1.-rasmda keltirilgan grafikda temperatura oshganda entropiyaning modda holati o'zgargandagiga nisbatan deyarli o'zgarmasligi ko'rsatilgan. Grafikda modda holatining o'zgarishi entropiyaning keskin o'zgarishiga sabab bo'lishini ko'ramiz.



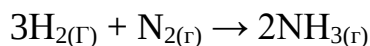
V.1.- расм. Entropiyaning temperaturaga bog'liqligi.

Demak, entropiyaning o'zgarishi moddaning tartibsizlik darajasiga to'g'ri proporsionalsir.

Entropiya qiymati J/mol-grad bilan o'lchanadi. Suyuqlik bug' holatiga o'tganida, kristall modda suvda eriganda, ya'ni modda bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tganida sistema entropiyasi ortadi. Agar bug' kondensasiyalanib, suyuq yoki kristall holatga o'tsa, modda entropiyasi kamayadi. Shuningdek, kimyoviy jaraen vaqtida ham entropiya ortishi yoki kamayishi mumkin. Masalan:



reaksiyasida sistema entropiyasi ortadi.

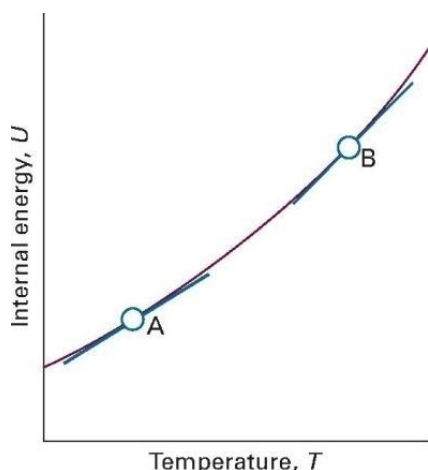


Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar, fizikaviy jarayonlar issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan boradi.

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

ISSIQLIK SIG'IMI

Sistemaning ichki energiyasi uning harorati ko'tarilishi bilan ortadi. Bu ko'tarilish isitish sodir bo'ladigan holatlar ta'siri ostida va bu uchun sistema o'zgarmas hajmli deb qaraymiz. Misol uchun, bu o'zgarmas hajmli idishdagi gaz bo'lishi mumkin. Agar ichki energiyani harorat bilan bog'liqlik diagrammasi tuzilsa, 2.5-rasmdagidek⁴ egri chiziq shaklga ega bo'lamiz. *Har qanday haroratdagi egri chiziqqa urinma qiyaligi ayni shu haroratdagi sistemaning issiqlik sig'imi deyiladi.*



2.5-rasm.

Sistemaning ichki energiyasi harorat ko'tarilishi bilan ortadi; bu grafik sistema o'zgaras hajmda qizdirilishi bilan o'zgarishini ko'rsatadi. Har qanday haroratda egri chiziqqa urinma qiyaligi o'sha haroratda o'zgaras hajmdagi issiqlik sig'imi. Shuni yodda tutingki, ko'rsatilgan sistemada B da issiqlik sig'imi A dagiga nisbatan kattaroqdir.

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

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

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

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

Issiqlik sig'imi issiqlikning sistemaga berilish sharoitlariga (holatlariga) bog'liqdir. Agarda sistemadagi o'zgarish o'zgaras hajmda borayotgan bo'lsa, issiqlik sig'imi **C_v** bilan belgilanadi va rasmiy tarzda quyidagicha aniqlanadi:

$$C_v = \left[\frac{\delta Q}{dT} \right]_v$$

O'zgaras hajmda issiqlik sig'imining ifodalanishi

Issiqlik sig'implari ekstensiv xususiyatlardir, misol uchun 100 g suvning issiqlik sig'imi 1 g suvnikidan 100 marta katta, shuning uchun uni bir xil haroratga keltirish uchun 100 marta ko'p issiqlik ko'rinishidagi energiya talab qilinadi. O'zgaras hajmda molar issiqlik sig'imi, **$C_{v,m} = C_p/n$** , bir mol moddaning issiqlik sig'imi va intensiv xususiyatidir (barcha molar miqdorlar intensivdir). Poliatom gazlar uchun **$C_{v,m}$** ning tipik qiymati **25J K⁻¹ mol⁻¹** hisoblanadi. Aniq qo'llanilishlar uchun aniq issiqlik sig'imi (norasmiy tarzda "aniq issiqlik") ya'ni og'irlik bo'yicha (odatda grammlarda: **$C_{v,s} = C_v/m$**) bo'lingan na'munaning issiqlik sig'imini bilish kerak. Xona haroratidagi suvning issiqlik sig'imi **4.2J K⁻¹ g⁻¹** ga yaqin bo'ladi. Umuman olganda, issiqlik sig'implari haroratga bog'liq bo'ladi va harorat tushishi bilan pasayadi. Ammo xona harorati va undan yuqoriroq haroratlarda o'zgarishlar *anchagina kichik* va taxminiy hisoblashlar uchun issiqlik sig'implariga deyarli harorattan mustaqil sifatida munosabatda bo'lish mumkin.

haroratining ortishi, yani dT miqdorga ko'payishi $C_v dT$ – qiymatga teng bo'gan issiqlik hisobidan amalga oshadi. *Kengayish jarayonida* esa haroratini dT qiymatga orttirish uchun $C_p dT$ – issiqlik sarflanishi lozimdir. Shunga ko'ra jarayon $V=\text{const}$ yoki $P=\text{const}$ bo'lganida amalga oshsa uning issiqlik sig'imi teng bo'ladi:

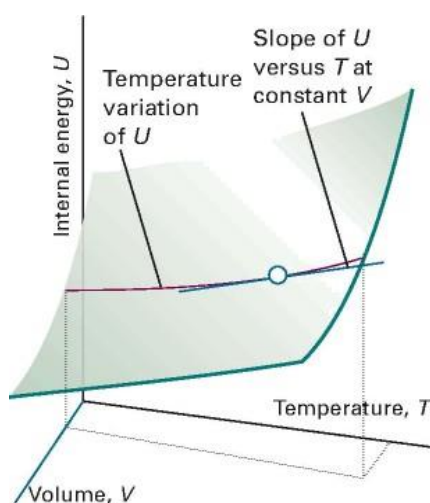
$$C_p = \left[\frac{\delta Q_p}{dT} \right]_p \quad (2.1)$$

Izoxor ($V = \text{const}$) jarayonlar uchun yuqorida $\delta Q = dU$ ga teng ekanligi ma'lum edi va shu sababli (2.1) ni

$$C_v = \left[\frac{dU}{dT} \right]_v \quad \text{deb yozish mumkin.}$$

Bu holda, ichki energiya harorat va na'muna hajmi bilan o'zgaradi, lekin biz faqatgina uning harorat bilan o'zgarishini e'tiborga olamiz, hajm o'zgarmas saqlanadi (**2.6-rasm**)⁵.

Demak, $C_p - C_v$ ning ayirmasi izobarik ravishda kengayayotgan 1 mol ideal gazni haroratini bir gradusga oshirilganida bajarilgan ish miqdorini tashkil qiladi. Suyuqliklar va qattiq moddalar qaynatilganida ularning hajmi sezilarli darajada o'zgaradi. Shu sababli kondensirlangan sistemalarda $C_p \approx C_v$ ga teng deb qabul qilinadi.



2.6-rasm. Sistemaning ichki energiyasi shu yerda ko'rsatilgandek yuza orqali hajm va harorat bilan o'zgaradi. O'zgarmas ayni hajmda harorat bilan ichki energiya o'zgarishi T ga parallel chizilgan egri chiziq bilan ifodalangan.

Bu egri chiziqning har qanday nuqtada og'ishi yarim yasamadi

Demak, $C_p - C_v$ ning ayirmasi izobarik ravishda kengayayotgan 1 mol ideal gazni haroratini bir gradusga oshirilganida bajarilgan ish miqdorini tashkil qiladi. Suyuqliklar va qattiq moddalar qaynatilganida ularning hajmi sezilarli darajada

o'zgaradi. Shu sababli kondensirlangan sistemalarda $C_p \approx C_v$ ga teng deb qabul qilinadi.

O'RTACHA VA CHIN ISSIQLIK SIG'IMI

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

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

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

Bundan o'rtacha issiqlik sig'imi:

$$\bar{C}_v = \frac{Q_v}{n(T_2 - T_1)} = \frac{dU}{n(T_2 - T_1)} \quad (2.2)$$

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{m(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2 - T_1)} \quad \text{ga teng} \quad (2.3)$$

m - moddaning massasi; n - mol soni

$$\text{va } Q = m\bar{C}(T_2 - T_1); Q_v = n\bar{C}_v(T_2 - T_1); Q_p = n\bar{C}_p(T_2 - T_1)$$

Demak, $T_2 - T_1$ chegarasida issiqlik sig'imi *haroratga bog'liq bo'lmasdan*, o'rtacha **C**, **C_v**, **C_p** qiymatga ega.

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

$$C = \frac{dQ}{mdT} \quad \text{bundan} \quad C_v = \left[\frac{dQ_v}{dT} \right]_v \quad C_p = \left[\frac{dQ_p}{dT} \right]_p$$

$$\text{va} \quad dQ = mCdT; \quad dQ_v = nC_vdT; \quad dQ_p = nC_pdT$$

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} CdT; \quad Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_vdT; \quad Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_pdT \quad (2.4)$$

kelib chiqadi. (2.3) va (2.4) tenglamalarni bir-biriga tenglashtirib, quyidagi tenglamani olamiz:

$$\bar{C}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} CdT$$

$$\text{bundan:} \quad \bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} CdT \quad (2.5)$$

va

$$C = \frac{d}{dT} [\bar{C}(T_2 - T_1)] \quad (2.6)$$

kelib chiqadi.

Bu tenglamalar o'rtacha va chin issiqlik sig'implari *orasidagi bog'lanishni* ifodalaydi. Tenglama (2.3) dan

$$dQ = mc dT; \quad dQ_v = dU = nC_v dT; \quad dQ_p = dH = nC_p dT$$

yoki integral ko'rinishida:

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C dT; \quad Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT; \quad Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Bu tenglamalardan ko'ramizki, issiqlik sig'imi bilan harorat orasidagi bog'lanishni yechish uchun chin issiqlik sig'imining harorat bilan o'zgarishi ma'lum bo'lishi kerak. Odatda, issiqlik sig'imini haroratga bog'lanishi ko'p hadli empirik formula ko'rinishida beriladi:

$$c = a + bT + dT^2 + \dots$$

$$\bar{c} = a_1 + b_1T + d_1T^2 + \dots \quad (2.7)$$

Ko'p moddalar uchun a , b , ... larning qiymati ma'lumotnomalar jadvalida berilgan.

Misol va masala.

1. 1 mol suv 100°C da bug'latildi. Suvning solishtirma qaynash issiqligi $225,8 \text{ kJ bo'lsa}$, 1 mol suv 100°C da bug'langanda uning entropiyasi qanchaga ortadi?

YE ch i sh. Suvning qaynash temperaturasida bug'lanish izotermik jaraen bo'lgani uchun suv entropiyasining ortishi $S = Q/T$ formula bilan hisoblab topiladi.

$$Q = 539,8 \cdot 18 = 9716,4 \text{ кал};$$

$$T = 273,2 + 100 = 373,2^\circ;$$

$$\Delta S = \frac{9716,4}{373,2} = 26,04 \frac{\text{кал}}{\text{град.моль}} \text{ ёки } 108,85 \frac{\text{Ж}}{\text{град.моль}}$$

Demak, entropiya $108,85 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$ ga ortar ekan.

2. Normal sharoitda 100 l metan yondirilganda qancha issiqlik ajralib chiqadi?

YE ch i sh. Gess qonuniga asosan reaksiyaning issiqlik effekti $\Delta H = (\Delta H_{\text{CO}_2} + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{\text{CH}_4} + 2\Delta H_{\text{O}_2})$ ga teng bo'ladi. Jadvaldan CH_4 , CO_2 va $\text{H}_2\text{O}(c)$ larning hosil bo'lish issiqliklarining qiymatlarini topamiz:

$$\Delta H_{\text{CH}_4} = -74,85 \text{ кЖ/моль}, \quad \Delta H_{\text{CO}_2} = -393,51 \text{ кЖ/моль}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(c)} = -285,84 \text{ кЖ/моль}.$$

Standart sharoitda oddiy moddalarning (elementlarning) hosil bo'lish issiqliklarining qiymati nolga teng deb qabul qilingan. Shunga kura, $(\Delta H_{\text{O}_2} = 0)$ bo'ladi. Jadvalda topilgan qiymatlarni tenglamaga qo'yib, reaksiyaning issiqlik effektini hisblaymiz:

$$\Delta H_p = [-393,6 + 2 \cdot (-285,91)] - (-74,87) = -890,57 \text{ кЖ}.$$

Reaksiya tenglamasiga asosan proporsiya tuzib, 100 l metan yonganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdorini hisoblab topamiz:

22,4l CH_4 yonganda $890,57 \text{ kJ}$ issiqlik chiqsa, 100 l CH_4 yonganda $x \text{ kJ}$ issiqlik chiqadi, bundan:

$$x = \frac{890,57 \cdot 100}{22,4} = 3976,2 \text{ кЖ}$$

3. Ammiakli bufer eritmaga ozroq miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilganda uning vodorod ko'rsatgichi pH ning o'zgarmasligini tushuntirib bering.

4. Quyida keltirilgan eritmalarning har birida erigan modda mollar sonini hisoblang:

a) 0,358 M li $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eritmasining 256 ml da;

6) 0,0567 M li HBr eritmaning $400 \cdot 10^4$ ml da;

b) 0,565% NaCl saqlovchi NaCl suvli eritmasining 450 g da.

5. CuO_2 suvda eriganda issiqlik ajraladi ($46,4 \text{ kJ/mol CuCl}_2$). Le-Shatele prinsipidan foydalanib, temperaturaning shu tuz eruvchanligiga ta'sirini aniqlang.

Kirxgoff qonuniga doir masalalar yechish.

1-misol. Turgun bosimda 100 kg metil spirt buglari 200°C dan 100°C gacha sovitilganda kancha issiklik berishini aniklang.

Yechish. Ajralib chikadigan issiklik mikdorini ikki xil usulda xisoblab topish mumkin; 1) 200 va 100°C oraligidagi urtacha issiklik sigimi kiymati kulaniladi; 2) metil spirt buglarining 0 dan 200 va 0 dan 100°C gacha urtacha issiklik sigimini aniklash yuli bilan aniklanadi. Bunda, $t_1 = 200^\circ \text{C}$ va $t_2 = 100^\circ \text{C}$ dagi issiklikning nisbiy mikdorini xisoblab, biri ikkinchisidan ayiriladi. Bu xisoblashda ikkinchi variant kulaniladi. CH_3OH uchun turgun bosimda urtacha molyar issiklik sigimi:

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

(2.11) formulaga muvofik

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

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

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

2-misol. Agar $C_p^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^{-5} T^2$ bulsa, $400 - 500^\circ \text{C}$ oraligidagi vodorodning urtacha molyar issiklik sigimini xisoblang.

Yechish. Bunda (13.11) formula kulaniladi

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

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

3-misol. $C_V^{CO_2} = 27,24 + 0,00809 t \text{ J/ (mol K)}$ bulganida, turgun bosimdagi 100 g CO_2 ni 15 dan 100°C gacha kizdirilganda yutiladigan issiklikni xisoblang.

Yechish. Bu yerda (10.11) formuladan foydalaniladi, xaroratni gradus Tselsiyda olish mumkin:

$$Q = \frac{100}{44} \int_{15}^{100} (27,24 + 0,00809 t) dt = \frac{100}{44} \left[27,24(100 - 15) + \frac{0,00809}{2} (100^2 - 15^2) \right] = 5353$$

Ж.

Mustaqil yechish uchun misollar

4. Normal atmosfera bosimida, $358-388 \text{ K}$ xarorat chegarasida benzol bugining urtacha issiklik sigimi $1,257 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ bulsa, uzgarmas bosim va xajmda benzolning mol issiklik sigimlari va ular orasidagi nisbat kanday buladi?

Javobi: $98,06 \text{ kJ/ kmol} \cdot \text{K}$; $89,732 \text{ kJ/ kmol K}$; $1 : 0,93$.

5. Uzgarmas bosim va $373-773 \text{ K}$ xaroratlar chegarasida suv bugining solishtirma issiklik sigimi $2,01 \text{ kJ/kg K}$ uzgarmas bosim va xajmda suv bugining urtacha mol issiklik sigimi xamda ular orasidagi nisbat kanday buladi?

Javobi: $36,22 \text{ kJ/kmol K}$ va $27,866 \text{ kJ/ kmol K}$; $1 : 298$.

5-Amaliy mashg'ulot.

Termodinamikaning 2-qonuni. Entropiya. Termokimyo. Hosil bo'lish va yonish jarayonlari issiqligi. Standart issiqlik effekti.

Entalpiya izobarik jarayonlarda termodinamik sistemaning holatini ko'rsatuvchi kattalikdir. Entalpiya jarayonning borish yo'lga bog'lik bo'lmay, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq. U ichki energiya bilan quyidagicha bog'langan:

$$H=U+PV$$

Bu erda P- bosim, V- sistemaning hajmi.

Termodinamik tenglamalar yordamida entalpiyaning absolyut qiymatini aniqlab bo'lmaydi. Shuning uchun amalda sistema entalpiyasining o'zgarishi ΔH aniqlanadi:

$$\Delta H=H_2 - H_1$$

Bu erda H_1 va H_2 sistemaning tegishli dastlabki va oxirgi xolatdagi entalpiyalari. Demak, entalpiyaning qiymati unda o'zgarishiga arab sistemaning kimyoviy energiyasi ortadi yoki kamayadi. Issiklik mashinalarida issiqlikning ancha qismi bekorga sarflanadi. Boshqa turdagi energiyalardan foydalanilganda ham energiyaning ma'lum qismi issiqlikka aylanib, bir qismi bekorga isrof bo'ladi. Masalan, elektr lampochkasida elektr energiyasining faqat ozgina qismi yorug'likka, qolgan qismi esa issiklikka aylanadi. Issiqlikka aylangan energiya atrofidagi muxitga tarqalib ketadi va undan foydalanib bo'lmaydi; demak, energiya miqdori o'zgarmasa ham, uning sifati o'zgaradi, ya'ni energiya o'z qiymatini yo'qotadi. Qiymatini yo'qotgan bunday energiya miqdorini ifodalash uchun termodinamikaga entropiya tushunchasi kiritilgan.

Izotermik (o'zgarmas temperaturada) jarayonda yutilgan issiqliklar yig'indisining mutlaq temperaturaga nisbati sistemaning entropiyasining o'zgarishi deb ataladi va quyidagi qiymatga ega bo'ladi:

$$\Delta S = Q/T$$

Muvozanat holatidagi har qanday sistema "entropiya" nomli o'ziga xos holat funksiyasiga ega bo'lib entropiyaning qaytar jarayonlarda o'zgarishi ($S = S_2 - S_1 = Q/T$ tenglama asosida hisoblanadi (bu erda, Q - mazkur temperatura T da yutiladigan yoki ajralib chiqadigan issiqlik miqdori).

Agar jarayon o'zgaruvchan temperaturada sodir bo'lsa, entropiya o'zgarishini hisoblash uchun barcha temperaturalardagi Q/T larning yig'indisini olish kerak. Entropiyaning haqiqiy ma'nosini quyidagicha tushunish mumkin. Entropiya moddada yuz berishi mumkin bo'lgan va uzluksiz o'zgarib turadigan holatlarini aks ettiruvchi funksiyadir. Moddaning ayni sharoitdagi holati juda ko'p turli-tuman mikroholatlar tufayli yuzaga chiqadi, chunki modda zarrachalari doimo uzluksiz to'lqinsimon harakatda bo'lib, bir mikroholatdan boshqa mikroholatga o'tib turadi.

Bolsman nazariyasiga muvofiq holatlar soni bilan entropiya orasida quyidagi bog'lanish mavjud:

$$S=R/N \cdot \ln W$$

N - Avogadro soni, R - universal gaz doimiysi, W -mikroholatlar soni.

Uzluksiz o'zgarib turadigan mikroholatlar soni qancha ko'p bo'lsa, modda holatining tartibsizlik darajasi ham shunchalik katta bo'ladi. Modda tartibli holatdan tartibsiz holatga o'tganda uning entropiyasi ortadi.

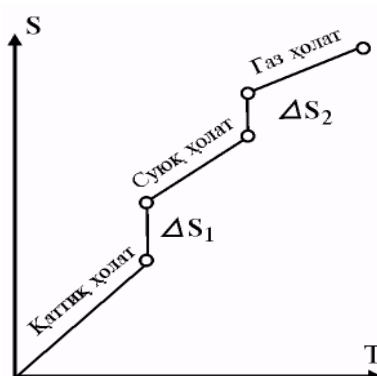
Entropiya o'zgarishi quyidagi formula bilan ifodalanasi:

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{ikkinchi holatdagi tartibsizlik}}{\text{birinchi holatdagi tartibsizlik}}$$

Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.

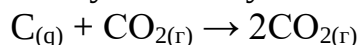
Modda yuqori temperaturali holatda bo'lsa, uning entropiyasi yuqori bo'ladi. Masalan, bir mol suvning entropiyasi bir mol muzning entropiyasidan 21,0 kJ ortiq buladi.

Qizdirilganda moddalarning entropiyasi ortadi, hajm o'zgarganda gazlarda ham shunday bo'ladi. Bosim ham gazlarning entropiyasiga keskin ta'sir etadi. Bosimning ortishi gazning entropiyasini oshiradi. Modda holatining o'zgarishi entropiyaning o'zgarishiga katta ta'sir etadi. V.1.-rasmda keltirilgan grafikda temperatura oshganda entropiyaning modda holati o'zgargandagiga nisbatan deyarli o'zgarmasligi ko'rsatilgan. Grafikda modda holatining o'zgarishi entropiyaning keskin o'zgarishiga sabab bo'lishini ko'ramiz.

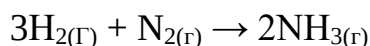


V.1.- rasм. Entropiyaning temperaturaga bog'liqligi.

Demak, entropiyaning o'zgarishi moddaning tartibsizlik darajasiga to'g'ri proporsionalsir. Entropiya qiymati J/mol-grad bilan o'lchanadi. Suyuqlik bug' holatiga o'tganida, kristall modda suvda eriganda, ya'ni modda bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tganida sistema entropiyasi ortadi. Agar bug' kondensasiyalanib, suyuq yoki kristall holatga o'tsa, modda entropiyasi kamayadi. Shuningdek, kimyoviy jaraen vaqtida ham entropiya ortishi yoki kamayishi mumkin. Masalan:



reaksiyasida sistema entropiyasi ortadi.



Nima uchun bir jarayonni borishi mumkinu, boshqasi mumkin emas?

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

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

Agar biror jarayonning tashqi belgilariga qarab, u qaysi jarayonga mansubligi aniqlansa, **termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini oldindan aytish mumkin**. Buni aniqlashda **termodinamik funksiyalar** deb atalgan kattaliklar – **entropiya, Gel'mgol'ts funksiyasi, Gibbs funksiyasi, kimyoviy potentsial** qiymatlarining o'zgarishidan foydalaniladi. Bu funksiyalarning o'zgarishi kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini

ko'rsatadi, ya'ni **muvozanatning termodinamik shartlarini aniqlab beradi**. Shunga ko'ra, termodinamikaning II qonuni asosan, yuqorida nomlari keltirilgan funksiyalarning turli jarayonlardagi o'zgarishini o'rganadi.

TERMODINAMIK JARAYONLAR

Tabiatda sodir bo'layotgan hamma jarayonlarni

- **o'z-o'zidan sodir bo'ladigan (*tabiiy*)** va
- **o'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan (*notabiiy*) jarayonlarga bo'lish** mumkin.

Kimyoviy termodinamikada **muvozanat holat, muvozanatsiz holat, qaytar va qaytmas jarayonlar** tushunchalari mavjud.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflamasdan sodir bo'ladigan jarayonlardir (m: issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tishi, gazlarning aralashib ketishi, suvning yuqoridan pastga oqishi; turli bosimdagi gazlar o'z bosimini tenglashtirishga intilishi; tutash idishlarga solingan suyuqlikning sirlari tenglashishi, ishqalanish jarayonida ish issiqlikka aylanadi, moddalarni yuqori konsentratsiyali sohadan past konsentratsiyali sohaga diffuziyasi va bo'shqlar shular jumlasidandir). Bu jarayonlar **izolirlangan** yoki **izolirlanmagan sistemalarda** borishi mumkin va bu jarayonlar sistemaning **ichki energiyasi kamayishi** va tashqi muhitga energiyani **issiqlik yoki ish** ko'rinishida uzatilishi, yoki aksincha tashqi muhitdan olingan **ish yoki issiqlik hisobiga ichki energiyasi ortishi bilan** borishi mumkin.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarda muvozanat yuzaga keladi. Ular «o'z-o'zicha» boradigan yoki musbat jarayonlar deyiladi. *Bu xil jarayonlarda sistema ish bajaradi, ya'ni energiya ajraladi.*

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

Bu ta'sir **tashqi muhitdan** energiyani **ish yoki issiqlik** ko'rinishida uzatilishi bilan amalga oshirilishi mumkin.

Tabiatda mavjud jarayonlar ma'lum tomonga yo'nalgan bo'lib, ularni «orqaga» qaytarish uchun **energiya sarflash kerak** bo'ladi. Yuqoridagi jarayonlar teskari yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunday jarayonlar ko'p. Masalan, **issiqlikni sovuq jismdan issiq jismga o'tkazib (masalan, muzlatgichlarda) issiqlikni ishga aylantirish mumkin**. Bu xildagi jarayonlar energetika sanoatida keng qo'llaniladi. Ular **manfiy jarayonlar deyiladi**.

O'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning sodir bo'lishi uchun ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birgalikda olib borilishi kerak. Shunday qilib, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun **kompensatsiya zarur**, ya'ni ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birlashtirilishi, tashqaridan energiya sarf qilinishi kerak.

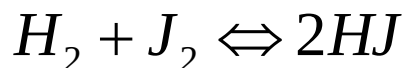
TERMODINAMIK QAYTAR JARAYONLAR

Fizikaviy kimyo faniga ideal gaz, ideal eritma tushunchalari kiritilgan. Termodinamikada ham **ideal jarayon** tushunchasi ishlatiladi.

Ideal holat tushunchasini qo'llash va ularning qonuniyatlarini o'rganish amaliy va nazariy ahamiyatga egadir. Nazariy ahamiyati shundan iboratki, ideal holat real holat qonunlarini aniqlashga yordam beradi. Masalan, ideal gazlarning holat tenglamasi - **Klapeyron-Mendeleev** tenglamasi - $PV=nRT$ asosida holat tenglamasi, yani - **Van-der-Vaals** $(P + \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b) = nRT$ a – molekulalararo ta'sir kuchi; b – barcha molekulalarning hajmi) tenglamasi keltirib chiqarilgan. Amaliy ahamiyati - ba'zan, ma'lum sharoitda real holat ideal holatga yaqinlashadi (masalan, siyraklashgan gazlar), aniq hisoblash talab qilinmaganda esa real holatga ideal holatning oddiy qonunlarini qo'llash mumkin. Shunday qilib, «ideal» tushunchasining kiritilishi bir qancha afzalliklarga ega. Termodinamik qaytar jarayon ideal bo'lib, haqiqatda u tabiatda uchramaydigan jarayon, lekin unga ma'lum aniqlik bilan yondoshish mumkin.

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

Kimyoviy jarayonlarni **termodinamik qaytar ravishda** olib borish usullari bilan tanishaylik.



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

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

Muvozanat jarayon sistema bilan tashqi ta'sir o'rtasida boradi va sistemaning holatini belgilovchi tashqi ta'sirlar o'zgargan vaqtda sodir bo'ladi. Tashqi ta'sir o'zgarganda, sistema shu ta'sirga mos ravishda muvozanat holatiga keladi, demak, har qaysi vaqtda sistemaning parametrlari tashqi ta'sir bilan muvozanatda turadi. Agar

tashqi ta'sirning o'zgarishi to'xtatilsa, shu zahoti sistemadagi muvozanat jarayoni ham to'xtaydi. Bu xil jarayonlar *qaytar va qaytmas holatda* borishi mumkin.

Demak, termodinamikaning II qonuni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishini belgilab beradi. Bu qonun bir necha xil postulatlar yordamida ta'riflanadi. Bu postulatlar hammasi bir xil natijaga olib keladi. Xohlagan postulatdan boshqa postulatlar ni mantiqiy keltirib chiqarish mumkin. Amaliyotda ko'p amalga oshiriladigan energetik o'zgarishlarning bo'lishi, ya'ni *issiqlikning ishga aylanish jarayoni* **Klauzius postulati** asosida amalga oshadi. Klauzius postulatiga muvofiq - *issiqlik issiq jismdan sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi*; «o'z-o'zicha» so'zi teskari jarayonning qandaydir sharoitda, o'z-o'zicha bo'lmasa ham sodir bo'lishi mumkinligi ma'nosini beradi. Agar shu so'z bo'lmaganda edi, faqat shu jarayon sodir bo'ladi, teskari jarayon hech qachon sodir bo'lmaydi, degan ma'no chiqardi.

Issiqlik manbaining o'zida issiqlik ishga aylanmaydi. Buning uchun issiqlikni issiqlik manбайдan olib, ishga aylantiradigan **ishchi jism** bo'lishi kerak.

Masalan, issiqlik gazga (*ishchi jism*) berilsa, u kengayib ish bajaradi. Davomli ish qilish uchun gazni uzluksiz kengaytirish kerak, lekin bu mumkin emas. Demak, gaz yana kengayib ish bajarishi uchun, u *siqilishi kerak*, ya'ni ishchi jism **davriy ravishda kengayib-siqilib o'zgarishi kerak**. Agar gaz biror haroratda kengaytirilsa va natijada ish bajarsa, u yana shu haroratda siqilishi, kengaytirilganda bajarilgan ishga teng ish sarflanishi kerak. *Demak, hech qanday foydali ish bajarilmaydi. Foydali ish bajarilishi uchun siqilishda bajarilgan ish gazning kengayib bajargan ishidan kam bo'lishi kerak*. Buning uchun siqilish jarayonini kengayishdagiga nisbatan **pastroq haroratda** olib borish kerak. Demak, **ishchi jism sovitilishi kerak**⁶, ya'ni issiqlik manbaining issiqligini ishga aylantirish uchun **sovitkich ham bo'lishi shart**.

Misol va masala.

1. 1 mol suv 100°C da bug'latildi. Suvning solishtirma qaynash issiqligi 225,8 kJ bo'lsa, 1 mol suv 100°C da bug'langanda uning entropiyasi qanchaga ortadi?

YE ch i sh. Suvning qaynash temperaturasida bug'lanish izotermik jaraen bo'lgani uchun suv entropiyasining ortishi $S = Q/T$ formula bilan hisoblab topiladi.

$$Q = 539,8 \cdot 18 = 9716,4 \text{ кал};$$

$$T = 273,2 + 100 = 373,2^\circ;$$

$$\Delta S = \frac{9716,4}{373,2} = 26,04 \frac{\text{кал}}{\text{град.моль}} \approx 108,85 \frac{\text{Ж}}{\text{град.моль}}$$

Demak, entropiya 108,85 J/grad·molga ortar ekan.

2. Normal sharoitda 100 l metan yondirilganda qancha issiqlik ajralib chiqadi?

YE ch i sh. Gess qonuniga asosan reaksiyaning issiqlik effekti $\Delta H = (\Delta H_{\text{CO}_2} + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{\text{CH}_4} + 2\Delta H_{\text{O}_2})$ ga teng bo'ladi. Jadvaldan CH_4 , CO_2 va $\text{H}_2\text{O}(c)$ larning hosil bo'lish issiqliklarining qiymatlarini topamiz:

$$\Delta H_{\text{CH}_4} = -74,85 \text{ kJ/mol}, \Delta H_{\text{CO}_2} = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(c)} = -285,84 \text{ kJ/mol}.$$

Standart sharoitda oddiy moddalarning (elementlarning) hosil bo'lish issiqliklarining qiymati nolga teng deb qabul qilingan. Shunga kura, $(\Delta H_{\text{O}_2} = 0)$ bo'ladi. Jadvalda topilgan qiymatlarni tenglamaga qo'yib, reaksiyaning issiqlik effektini hisblaymiz:

$$\Delta H_p = [-393,6 + 2 \cdot (-285,91)] - (-74,87) = -890,57 \text{ kJ}.$$

Reaksiya tenglamasiga asosan proporsiya tuzib, 100 l metan yonganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdorini hisoblab topamiz:

22,4l CH_4 yonganda 890,57 kJ issiqlik chiqsa, 100 l CH_4 yonganda x kJ issiqlik chiqadi, bundan:

$$x = \frac{890,57 \cdot 100}{22,4} = 3976,2 \text{ kJ}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MASALALAR.

1. Ichki yonuv dvigatelining maksimal xarorati 1800°C , mashina tsilindridan chikayotgan gazlarning minimal xarorati esa 300°C . Agar dvigatel Karno tsikli buyicha ishlasa, foydali ish koefitsientining maksimal imkoniyatini aniklang.

Javobi: 72, 36 %

2. Karno tsiklidagi 1 kg xavo 800 K da 50,28 kJ issiklikka ega bulsa, mashinaning issiklik kabul kiluvchi kismi 273 K da kancha issiklik olgan va uning foydali ish koefitsienti kanchaga teng buladi?

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 $C_p^{N_2} = 1,039 \text{ J / (g. K)}$ bulsa, bu jarayondagi entropiya uzgarishini xisoblang.

Javobi: -36, 11 J/K.

3. Ammiakli bufer eritmaga ozroq miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilganda uning vodorod ko'rsatgichi pH ning o'zgarishini tushuntirib bering.

4. Quyida keltirilgan eritmalar har birida erigan modda mollar sonini hisoblang:

a) 0,358 M li $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eritmasining 256 ml da;

b) 0,0567 M li HBr eritmaning $400 \cdot 10^4$ mlda;

b) 0,565% NaCl saqllovchi NaCl suvli eritmasining 450 g da.

5. CuO suvda eriganda issiqlik ajraladi (46,4 kJ/mol CuCl_2). Le-Shatele prinsipidan foydalanib, temperaturaning shu tuz eruvchanligiga ta'sirini aniqlang.

Nazorat savollar.

1. Termodinamikaning birinchi qonuni va uning matematik ifodasi.

2. Termodinamika nimalarni urganadi?

3. Termodinamik tushunchalarni izohlang.
4. Termodinamika nimalarni uz ichiga oladi?
5. Sistema, tashki muxit, gomogen sistema, geterogen sistema, izolastiyalangan sistema, ochik va epik sistemalar tushunchalariga ta'rif bering?
6. Sistemaning ichki energiyasi.
7. Sistema ichki energiyasi bilan entalpiya va entropiya orasidagi boglanish.
8. Sistemaning xolati, ekstensiv va intensiv parametrlar, energiya, ish tushunchalariga ta'rif bering?
9. Termodinamik jaraenlar necha tur bo'ladi? Ularga ta'rif bering.
10. Termodinamik funktsiya nima?
11. Ichki energiya, entalpiya, entropiya, izobar potentsial tushunchalariga ta'rif bering.
12. Termodinamikaning birinchi qonunini izohlang. Uning matematik ifodasi nimadan iborat?
13. Birinchi xil abadiy divigatel nima?
14. Issiklik sigimi nima?
15. Moddalarning issiglik sigimi.
15. Uzgarmas bosim va uzgarmas xajmdagi issiklik sigimlari.
16. Uzgarmas bosim va uzgarmas xajmdagi issiklik sigimlarini ifodalovchi formulalari.
17. Issiklik sigimini xarorat uzgarishi bilan uzgarishi.
18. Gazlarning issiklik sigimi va ular orasidagi boglanish.
19. Suyuqlanish va buglanish solishtirma issiklik nima?
20. Termodinamik jaraenlarni izohlang.
21. Termodinamika birinchi qonunining tadbiki: bir mol gazning izohorik jaraenda bajargan ishi.
22. Termodinamika birinchi qonunining tadbiki: bir mol gazning izobarik jaraenda bajargan ishi.
23. Termodinamika birinchi qonunining tadbiki: bir mol gazning izotermik jaraenda bajargan ishi.
24. Termodinamika birinchi qonunining tadbiki: bir mol gazning adiabatik jaraenda bajargan ishini xisoblash formulasi.
25. Bir atomli va ikki atomli - ikk xil gaz adiabatik kengaygan. Agar ikkala gazdagi molekulalar soni bir xil bo'lib, ularning xarorati bir xil kiymatga kamaytirilgan bo'lsa, bu ikki gazdan qaysi birining kengayishidagi bajarilgan ish katta?
26. Termodinamikaning ikkinchi qonuni kanday ta'riflanadi?
27. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va uning matematik ifodasi.
28. Entropiya va uning uzgarishini izohlang.
29. Entropiya xakida tushuncha.
30. Erkin va boglangan energiya.
31. Termodinamik funktsiya nima?
32. Termodinamik jaraenlar sinflarini tushuntiring.
33. Termodinamikaning ikkinchi qonuni kanday jaraenlarga tadbik kilinadi?
34. Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan tenglamasi.
35. Sistemaning erkin energiyasi bilan entripiyasi orasidagi boglanish va uning ifodasi.
36. Termodinamik qaytar va qaytmas jaraenlarni izohlang.

Termodinamikaga oid test savollari

- 1. Gidratlar nazariyasini quyidagi olimlardan qaysi biri yaratgan?**
A) Kablukov B) Butlerov S) Lomonosov D) Mendeleev
- 2. Motorning elektr oqimi yordamida ishlashiga elektr energiya qaysi tur energiyaga aylanadi?**
A) Kinetikaviy energiyaga B) Issiqlik energiyaga
S) Mexanikaviy energiyaga D) Potentsial energiyaga
- 3. Jismning harakatdagi ish bajarish energiyasi qaysi tur energiyaga mansub?**
A) Issiqlik energiyasi B) Elektr energiyaga S) Mexanikaviy energiyaga
D) Kinetikaviy energiyaga
- 4. Bir turdagi energiyaning boshqa turdagi energiyaga aylanishini kimyoning qaysi bo'limini o'rganadi?**
A) Kinetika B) Fotokimyo S) Termodinamika D) Termokimyo
- 5. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektini fiz kimyoning qaysi bo'limini o'rganadi?**
A) Termodinamika B) Fotokimyo S) Elektrkimyo
D) Termokimyo
- 6. Oddiy moddalardan bir mol murakkab modda olishda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik qanday issiqlik deyiladi?**
A) Erish issiqligi B) Neytrallanish issiqligi S) Yonish issiqligi D) Hosil bo'lish issiqligi
- 7. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlaridagina bog'liq, lekin boshlang'ich holatdan oxirga holatga qanday yo'l bilan o'tilganligiga bog'liq emas – degan ta'rif qaysi qonunga ta'luqli.**
A) Avagadroning qonuni B) Massalar ta'siri qonuni
S) Gess qonuni D) Gey – Lyussak qonuni
- 8. Oziq – ovqat texnologiyasida ovqat kaloriyaliligi hamda tuyimlilik qaysi qonunga asosan aniqlanadi?**
A) Massalar ta'siri qonuni B) Energiyaning saqlanish qonuni
S) Gey – Lyussak qonuni D) Gess qonuni
- 9. Har qanday sistema umumiy energiyaning o'zgarmas haroratda foydali ishga aylana oladigan qismiga qanday energiya deyiladi?**
A) Elektr energiya B) Bog'langan energiya
S) Kinetikaviy energiya D) Erkin energiya

10. Ichki energiyaning hech qanday sharoitda foydali ishga aylantirib bo'lmaydigan va faqat issiqlikka aylanib, tarqalib ketishi mumkin bo'lgan qismiga qanday energiya deyiladi?

- A) Potentsial energiya B) erkin energiya S) Bog'langan energiya
D) issiqlik energiya

6-AMALIY MASHG'ULOT. TERMOKIMYO

Kalit so'zlar: (a) Entalpiyaning standart qiymati (ΔH_{298}°), Standart sharoitda 1 mol moddani hosil bo'lishida ajralgan yoki yutilgan miqdorini ko'rsatadi. (b) Termokimyoviy tenglama – kimyoviy reaksiyani jarayon davomida entalpiya o'zgarishini ham hisobga olingan reaksiya tenglamasidir. (s) Gess qonuni reaksiyani to'liq standart entalpiya o'zgarishi uni tashkil etuvchi barcha reaksiyalarni standart entalpiyalarni o'zgarishining yig'indisiga tengdir.

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

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

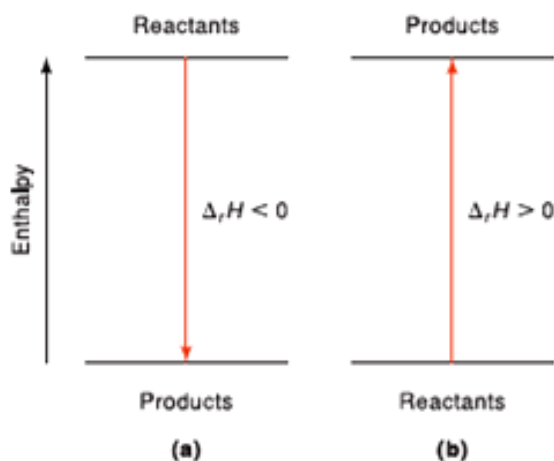


Figure 3.11

Enthalpy changes for (a) an exothermic reaction and (b) an endothermic reaction.

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

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

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

Doimiy hajmdagi jarayonlarning issiqlik effekti ichki energiya «U» ning kamayish o'lchovidir. Doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlardagi ajralgan issiqlik entalpiya «H» ning kamayish o'lchovidir. Demak, issiqlik effekti o'zgarish bosim

$$Q_r = \Delta H$$

va o'zgarish hajmda o'rganiladi

$$Q_v = \Delta U$$

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

$$+Q = -\Delta H$$

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

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

Termokimyoviy hisoblar uchun turli *issiqlik effektlari* bir xil sharoitga moslangan bo'lishi kerak. Turli reaksiyalarning issiqlik effektini bir - biri bilan solishtirish qulay bo'lishi uchun issiqlik effektlari **standart sharoitda (harorat 298K va bosim 101,325 kPa yoki 25°C va P=1atm) 1mol** modda uchun o'lchanadi va **standart issiqlik effekti** deyiladi – ular ΔH^0 yoki ΔH_{298}^0 va ΔU_{298}^0 ko'rinishida beriladi.

Bu qiymatlar ba'zi moddalar uchun ma'lumotnomalarda berilgan. Agar ma'lumotnoma jadvallarida kerakli qiymatlari berilgan bo'lmasa, ularni ma'lum usullar bilan turli aniqlikda hisoblab topish mumkin.

1-misol. 298 K da oddiy moddalardan metanning xosil bulish issiklik effekti ($R = \text{const}$) $Q_r = 74,95 \text{ kJ/mol}$. Shu temperaturadagi Q_v ni aniklang.

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

Noma'lum: $Q_v = ?$

Yechimi: Reaksiya tenglamasini yozib, mol sonlari yigindisi xisoblanadi:

$\text{S} + 2\text{N}_2 = \text{SN}_4$, bunda $\Delta n = -2 + 1 = -1$.

$Q_v = Q_p + nRT$ dan Q_v aniklanadi.

$Q_v = Q_p + nRT = 74,95 \text{ kJ} - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = 74,95 - 2477,6 \text{ J} = 74,95 - 2,4776 = 72,47 \text{ kJ/mol}$.

2-misol. Etanning yonish issikligi 1562, metanniki 891 va vodorodniki 285,84 kJ/mol ekanligini xisobga olib,

$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4 + \Delta H$, reaksiyaning issiklik effektini xisoblang.

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

Yechimi: Moddalarning yonish reaksiyalari tenglamasi yoziladi!

a) $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 1562 \text{ kJ/mol}$;

b) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 891 \text{ kJ/mol}$;

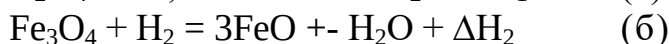
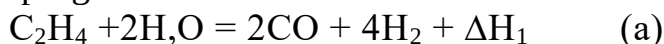
в) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 285,84 \text{ kJ/mol}$.

2) Reaksiyaning issiklik effekti (3) formuladan aniklanadi:

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{этан}} + \Delta H_{\text{водор.}}^0) - 2$$

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

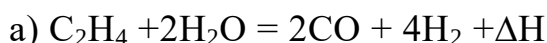
3-misol. Moddalarning standart sharoitda berilgan (ΔH°) xosil bulish entalpiya kiymatlaridan foydalanib, quyidagi reaksiyalarning issiklik effektlarini toping:



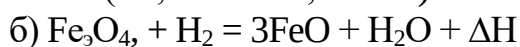
Yechimi: 8-jadvaldan larning kiymatlari olinadi;

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 = 52,28 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -285,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{\text{CO}}^0 = 110,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}};$$

$$\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = -1117,71 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{\text{FeO}}^0 = -263,68 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}$$



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



$$\Delta H^0 = (3\Delta H_{\text{FeO}}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0) - \Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0$$

$$\Delta H^0 = (-3 \cdot 263,68 - (285,84 - 1117,71)) = 40,83 \text{ kJ/mol}$$

4 - misol. 9,34 - 103 kg KCl tuzi 0,4454 kg suvda eritilganda temperatura 1,12°S ga pasayadi. Xosil kilingan eritmaning solishtirma issiklik sigimi 4,1 J/K bulib, asbob doimiyliigi 122,7 J/K ekanligini xisobga olib, tuzning erish integral issikligini xisoblang.

Berilgan: $m_1 = 9,34 \cdot 10^{-3}$ кг; $M_{KCl} = 0,074$ кг; $m_2 = 0,4454$ кг (суб); $m = 9,34 \cdot 10^{-3} + 0,4454 = 0,445$ кг (эритма); $\Delta t = -1,12^\circ\text{C}$;

$C_p = 4,1 \text{ Ж/г} \cdot \text{K}$; $K = 122,7 \text{ Ж/К}$

Noma'lum: = ?

Yechimi: Erishniig integral issikligi $Q = \frac{(C_p \cdot m + K)\Delta t \cdot M}{g}$ dan xisoblanadi:

$$Q = \frac{(4,1 \cdot 0,4454 + 122,7)(-1,12 \cdot 0,074)}{9,34} = 176223 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

5-misol. Etanning yonish issikligi 1562, metanniki 891 va vodorodniki 285,84 kJ/mol ekanligini xisobga olib,

$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4 + \Delta H$, reaksiyaning issiklik effektini xisoblang.

Berilgan: $\Delta H_{\text{CH}_4}^0 = 891 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$; $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = 1562 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$; $\Delta H_{\text{H}_2}^0 = 285,84 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$

Yechimi: Moddalarng yonish reaksiyalari tenglamasi yoziladi!

a) $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 1562 \text{ кЖ/моль}$;

б) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 891 \text{ кЖ/моль}$;

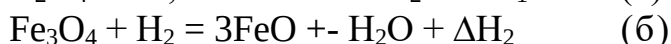
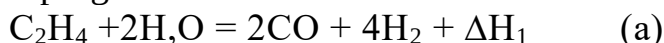
в) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 285,84 \text{ кЖ/моль}$.

2) Reaksiyaning issiklik effekti (3) formuladan aniklanadi:

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{этан}} + \Delta H_{\text{водор.}}) - 2$$

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

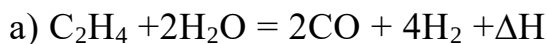
6-misol. Moddalarng standart sharoitda berilgan (ΔH^0) xosil bulish entalpiya kiymatlaridan foydalanib, kuyidagi reaksiyalarning issiklik effektlarini toping:



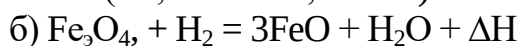
Yechimi: 8-jadvaldan larning kiymatlari olinadi;

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 = 52,28 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}; \quad \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -285,84 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}; \quad \Delta H_{\text{CO}}^0 = 110,5 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}};$$

$$\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = -1117,71 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}; \quad \Delta H_{\text{FeO}}^0 = -263,68 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$



$$\Delta H = (52,28 + 285,84 \cdot 2) + 2 \cdot 110,5 = 298,4 \text{ кЖ/моль}$$



$$\Delta H^0 = (3\Delta H_{\text{FeO}}^0 + \Delta H_{\text{суб}}^0) - \Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0$$

$$\Delta H^0 = (-3 \cdot 263,68 - (285,84 - 1117,71)) = 40,83 \text{ кЖ/моль}$$

7- Amaliy mashg'ulot

Kimyoviy muvozanat. Muvozanat konstantasini amalda hisoblash.

Hamma kimyoviy reaksiyalar unumiga karab ikki sinfga bulinadi – bir tomonlama (tugri reaksiya) va ikki tomonlama (kaytar reaksiyalar) boruvchi reaksiyalar.

Ikki tomonlama boruvchi reaksiyalarda, bir vaktning uzida reaksiya ikki tomonga boradi – dastlabki moddalardan maxsulot va maxsulotlardan dastlabki moddalar xosil bo'lishi mumkin. Bu xil reaksiyalarda dastlabki moddalarning bir kismigina maxsulotga aylanadi, demak reaksiya unumi 100 % dan kam buladi.

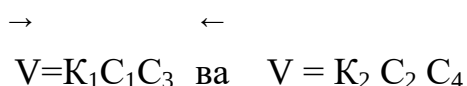
Reaksiya unumini muvozanat konstantasi (K) deb atalgan kattalik bilan qayd etiladi. Sistemaning tabiatiga qarab bu kattalikning ifodasi turli xil kurinishda buladi:

a) sistema gomogen bulib, u suyuqliklardan iborat bulsa, muvozanat konstantasi, odatda K_C bilan ifodalanadi;

b) sistema fakat gazlardan iborat bulsa, muvozanat konstantasi, K_p bilan ifoda etiladi.

Kupgina reaksiyalar bir xil sharoitda karama-karshi ikki tomonga boradi: dastlabki moddalar turli maxsulotlar va maxsulotlardan dastlabki moddalar xosil buladi. Reaksiya davom etgan sari, dastlabki moddalarning kontsentratsiyasi uzluksiz pasaya boradi, natijada massalar ta'siri konuniga muvofik, tugri reaksiyaning tezligi kamayib boradi, maxsulotlar kontsentratsiyasi esa aksincha orta boradi, natijada teskari reaksiyaning tezligi xam oshadi. Nixoyat shunday bir payt keladiki, bu vaktan boshlab tugri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligiga tenglashadi: bu vaktida muvozanat karor topadi. Muvozanat karor topgan vaktida moddalar kontsentratsiyasi muvozanat kontsentratsiyasi yoki muvozanat partsial bosim deyiladi.

Agar sistema fakat suyuqliklardan iborat bulsa, ya'ni dastlabki moddalar va maxsulotlar suyuqlik bulsa, demak sistema gomogen bulsa, massalar ta'siri konuniga binoan $A + B \rightleftharpoons C + D$



bu yerda, “ C ” dagi tok 1,3 ishora dastlabki, juft 2,4 ishora maxsulotlar uchun mansub,

$\vec{V}$ va $\overleftarrow{V}$ - tugri va teskari yunalishda boradigan reaksiyalarning kuzatilgan tezliklari,

K_1 va K_2 – tugri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantasi, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalarning kontsentratsiyalari birga teng bulgandagi tezlik. Muvozanat karor topganda

$$\vec{V} = \overleftarrow{V} \text{ ba } K_1 \cdot C_1 \cdot C_3 = K_2 \cdot C_2 \cdot C_4 \dots \text{ba} \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_2 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_3} = K \quad (2.111)$$

K_1 va K_2 – lar moddalarning kontsentratsiyasiga boglik bulmasdan, aksincha moddalarning tabiati va xaroratiga boglik. Shunga kura $K_1 / K_2 = K$ kattaligi xam reaksiyalarda fakat xaroratgagina boglik. Bu kattalik (K) muvozanat konstantasi

deyiladi. Shunday kilib kontsentratsiyalar orkali ifodalangan (K_C) muvozanat konstantasi

$$K_C = \frac{C_2 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_3} \quad (3.111)$$

Agar sistema fakat gazlardan iborat bulsa, ya'ni dastlabki moddalar va maxsulotlar gaz bulsa, ya'ni gomogen sistema bulsa, kontsentratsiyalar urniga reagentlarning partzial bosimi kuyiladi, bosimlar orkali ifoda kilingan muvozanat konstantasi (K_P)

$$K_P = \frac{P_2 \cdot P_4}{P_1 \cdot P_3} \quad (4.111)$$

P – muvozanat partzial bosimlari. $aA + bB \rightleftharpoons dD + gG$ reaksiya uchun:

$$K_C = \frac{C^d_D \cdot C^g_G}{C^a_A \cdot C^b_B} \quad (5.111)$$

$$K_P = \frac{P^d_D \cdot P^g_G}{P^a_A \cdot P^b_B} \quad (6.111)$$

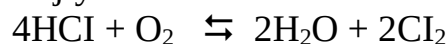
a, b, d, g lar stexiometrik koeffitsientlari; A, B, D, G – moddalarning muvozanat konstantasi ifodasini umumlashgan xolda, termodinamik tenglamalaridan foydalanib keltirib chikarish mumkin.

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat xolatiga xarorat, bosim va muvozanatda ishtirok etayotgan moddalarning kontsentratsiyasi ta'sir etadi. Agar bu omillarning birortasi uzgarsa, muvozanat buziladi, ya'ni moddalarning muvozanat kontsentratsiyasi uzgaradi, jarayon va uzgargan tashki sharoitga mos muvozanat karor topguncha davom etadi. Tashki sharoit ta'sirida muvozanat kontsentratsiyalarining uzgarishiga muvozanatning siljishi deyiladi. Muvozanat siljishi natijasida reaksiya maxsulotlarining mikdori (kontsentratsiyasi) kupaysa, muvozanat chapdan ungga (ya'ni tugri reaksiya yunalishida), reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning kontsentratsiyasi kupayganda esa muvozanat ungdan chapga (teskari reaksiya yunalishida) siljiydi. Tashki sharoit uzgarishi natijasida muvozanatning kay tomonga siljishi Le – Shatele printsiptiga buysunadi. Bu printsiptga kura agar muvozanatdagi sistemaga tashkaridan biror ta'sir kursatilsa, muvozanat shu ta'sirni yukotish tomonga siljiydi.

Bu printsiptga muvofik, xaroratni oshirish muvozanatni endotermik reaksiya tomonga, pasaytirish esa ekzotermik reaksiya tomonga siljitadi.

Le-Shatele printsiptiga muvofik, bosim ortishi bilan muvozanat bosim kamayadigan reaksiya tomonga siljiydi.

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



Bunda muvozanat ung tomonga siljishi uchun xlor va suvning (yoki bittasining) kontsentratsiyasini kamaytirish yoki kislorod va vodorod xloridning kontsentratsiyasini oshirish kerak.

MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR.

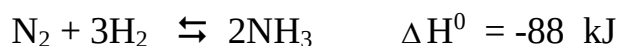
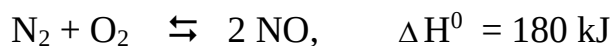
1-misol. Muvozanat xolatda $C_{CO} = 0,004 \text{ mol/l}$; $C_{H_2O} = 0,064 \text{ mol/l}$; $C_{CO_2} = 0,016 \text{ mol/l}$ va $C_{H_2} = 0,016 \text{ mol/l}$ bulganda kaytar reaksiya $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ uchun muvozanat konstantani xisoblang.

Yechish Umumiy kurinishdagi tenglama yoziladi va kuyidagi xisoblash utkaziladi:

$$K = \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}; \quad K = \frac{0,016 \cdot 0,016}{0,004 \cdot 0,064} = 1$$

Xamma muvozanat siljishi Le-SHatele printsiptiga buysunadi, unga muvofik, dastlabki modalarning kontsentratsiyalari oshirilsa, muvozanat chapdan ungga siljiydi, ya'ni tugri reaksiya tezligi oshadi. Reaksiya maxsulotining kontsentratsiyasi oshirilsa muvozanat undan chapga siljiydi, ya'ni teskari reaksiya tezligi oshadi.

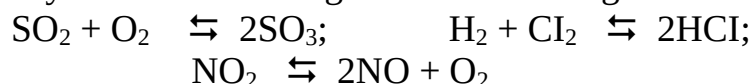
2-misol. Kuyidagi sistemalarda:



Xarorat kutarilganda muvozanat kaysi tomonga siljiydi?

Yechish. Birinchi sistemada tugri reaksiya endotermik bulib, ikkinchisida esa ekzotermikdir. Shuning uchun xarorat kutarilishi bilan birinchi sistemada muvozanat tugri reaksiya tomonga siljiydi.

3-misol. Kuyidagi reaksiyalarning kaysi biri bosimning oshishi bilan, kaysisi kamayishi bilan va kaysi biri bosimni uzgartirmasdan amalga oshadi?

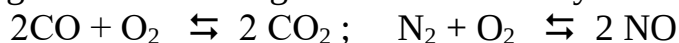


Javobi: Birinchi reaksiyada 3 mol gazlar aralashmasidan 2 mol maxsulot xosil buladi. Bunda reaksiya bosimni kamaytirish bilan amalga oshadi.

Ikkinchi reaksiyadan 2 mol gazlar aralashmasidan 2 mol maxsulot xosil buladi. Bunda, bosim uzgarmagan xolda reaksiya amalga oshadi.

Uchinchi reaksiyada 2 mol gazdan 3 mol maxsulot xosil buladi. Demak bu reaksiya bosimni oshirish bilan amalga oshadi.

4-misol. Kuyidagi sistemalarda tugri va teskari reaksiyalar kanday boradi?



Javobi. Birinchi sistemada tugri reaksiya molekulalarning kamayishi bilan boradi. Demak bosimning kamayishi sodir buladi.

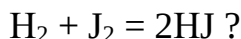
SHu sistemada teskari reaksiya esa molekulalarning oshishi bilan amalga oshadi va bunda bosimning xam ortishi kuzatiladi.

Ikkinchi sistemada tugri reaksiya xam, teskari reaksiyada xam molekulalar sonining uzgarmasligi kuzatiladi va ularda bosim uzgarmaydi.

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

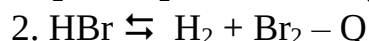
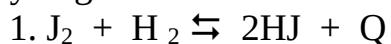
MUSTAKIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR.

1. Agar gazlar aralashmasi sikilsa, quyidagi sistemada muvozanat xolati uzgaradimi:



2. Agar normal sharoitda xajmlari bir xil bulgan xlor bilan vodorod aralashtirilib, ultrabinafsha nur bilan ta'sir ettirilsa, berk sistemadagi bosim uzgaradimi? Javobingizni izoxlab bering.

3. Xorarat oshirilganda quyidagi sistemalarda muvozanat kaysi tomonga siljiydi:



4. Mis (II) – oksidning vodorod ta'sirida kaytarilishini muvozanatdagi reaksiya sifatida karash mumkinmi?

Javobingizni izoxlab bering.

8- Amaliy mashg'ulot

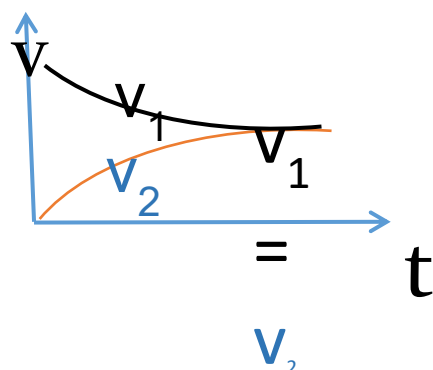
Muvozanat konstantasini hisoblashga doir masalalar yechish.

Reaksiyalarda mahsulot hosil bo'lish unumini *muvozanat konstantasi (K)* deb atalgan kattalik bilan qayd etiladi. Sistemaning tabiatiga qarab bu kattalikning ifodasi turli xil ko'rinishda bo'ladi, masalan,

a) sistema gomogen bo'lib, u suyuq holdagi moddalardan iborat bo'lsa, muvozanat konstantasi, odatda K_c - bilan ifodalanadi.

b) sistema faqat gaz moddalardan iborat bo'lsa, muvozanat konstantasi, K_p - bilan ifoda etiladi.

Ko'pgina reaksiyalar bir xil sharoitda qarama-qarshi ikki tomonga boradi: dastlabki moddalardan turli mahsulotlar 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 ham kamayib boradi, mahsulotlar konsentratsiyasi esa aksincha orta boradi, natijada teskari reaksiyaning tezligi ham oshadi. Nihoyat shunday bir holat vujudga keladiki, *bu vaqtdan boshlab to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligiga tenglashadi ($V_1=V_2$)* - bu vaqtda muvozanat qaror topadi (6.1-rasm). **Dastlabki moddalarning va mahsulotlarning konsentratsiyasi o'zgarishdan to'xtaydi. Olingan moddalarning bir qismi reaksiyaga kirishmasdan qoladi.** Muvozanat qaror topgan vaqtdagi moddalar konsentratsiyasi - *muvozanat konsentratsiyasi* yoki gaz aralashmasida ayrim gazlarning bosimi, ma'lum moddaning *parsial bosimi* deyiladi.



6.1-rasm. To‘g‘ri va teskari reaksiyalar tezligining vaqt birligi ichida o‘zgarishi

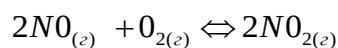
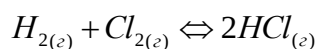
v_1 – to‘g‘ri reaksiya tezligi

v_2 – teskari reaksiya tezligi

Kimyoviy muvozanat bitta fazada vujudga kelsa gomogen muvozanat

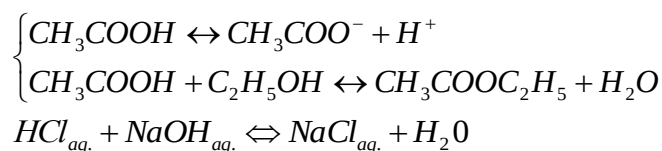
deyladi. Misollar: gaz fazasida
$$\begin{cases} H_{2(g)} + J_{2(g)} \leftrightarrow 2HJ_{(g)} & HJ, J_2 \\ N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)} \end{cases}$$

ham 356°C da bug‘ holatda bo‘ladi

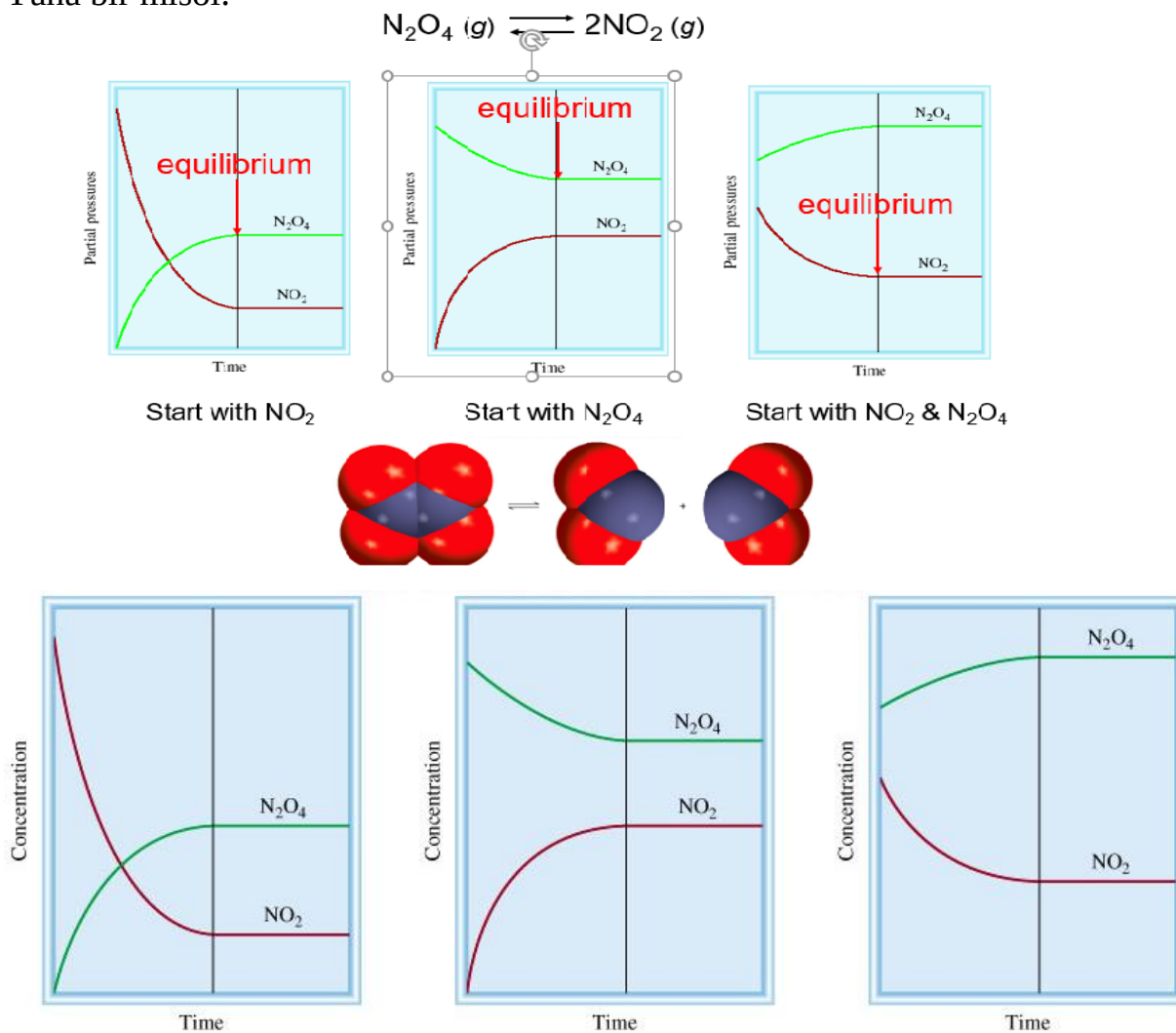


Etilatsetatning hosil bo‘lish reaksiyasi suyuq fazadagi muvozanatga misol bo‘ladi:

suyuq fazada



Yana bir misol:⁷



NO_2 - N_2O_4 System at 25°C

Initial Partial Pressures (bar)		Equilibrium Partial Pressures (bar)		Ratio of Partial Pressures at Equilibrium	
P_{NO_2}	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	P_{NO_2}	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	$P_{\text{NO}_2}/P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	$P_{\text{NO}_2}^2/P_{\text{N}_2\text{O}_4}$
0.000	16.60	1.355	15.93	0.0851	0.115
1.238	11.05	1.132	11.10	0.102	0.115
0.7433	12.39	1.177	12.16	0.0968	0.114
0.9910	14.86	1.296	14.72	0.0880	0.114
4.955	0.000	0.5054	2.225	0.227	0.115

Bir necha fazalarda yuzaga keladigan muvozanat geterogen muvozanat hisoblanadi.



(agar reaksiya yopiq idishda ketayotgan bo'lsa, reaksiya chapga siljishi mumkin.)

Bu vaqtda reaksiya gaz fazasida boradi, ya'ni suyuq va qattiq moddalarning bug'larigina reaksiyaga kirishadi, (ko'pincha, agar qattiq moddalar bo'lsa, reaksiya uning sirtida ketadi.)

Qaytar fizikaviy jarayonlar ham bo'ladi, ularda $\Delta G=0$ bo'ladi

Agar $mA+nB \leftrightarrow pC+qD$ qaytar reaksiya sodir bo'layotgan bo'lsa, A va B moddalarning ta'sirlashishi natijasida ularning konsentratsiyalari kamayib, reaksiya mahsulotlari: C va D moddalar konsentratsiyalari A va B moddalar konsentratsiyalaridan ancha katta bo'lib, teskari tomonga yo'nalgan reaksiya boshlanadi. Agar o'ngga yo'nalgan reaksiya tezligi:

$$v_1 = k_1[A]^m[B]^n$$

va chapga yo'nalgan reaksiya tezligi:

$$v_2 = k_2[C]^p[D]^q$$

tarzda ifodalansa, muvozanat qaror topganda, $v_1 = v_2$ bo'ladi, bu vaqtda

$$k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q$$

ifodani yozish mumkin. Ushbu ifodadagi k_1 va k_2 ni moddalar konsentratsiyalari ifodalaridan ajratsak:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$$

hosil bo'ladi.

Bu erda $\frac{k_1}{k_2} = K$ – muvozanat konstantasi. Yuqoridagi formulani

$$K = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}$$

tarzda yozsak, bu formula *massalar ta'siri qonunining* matematik ifodasidir, uning yordamida kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalarini, moddalarning muvozanatdagi konsentratsiyalarini (gazsimon moddalar uchun – bosim) aniqlash mumkin. K qiymat qancha katta bo'lsa, reaksiya shuncha o'ngga yo'nalgan bo'ladi.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR.

1-masala. $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(g)}$ reaksiyaning muvozanat holatida $[\text{N}_2]=0,01$; $[\text{H}_2]=1,5$; $[\text{NH}_3]=0,5 \text{ mol/l}$ bo'lgan. Reaksiyaning muvozanat konstantasi va reaksiya uchun olingan azot va vodorodning dastlabki konsentratsiyalari aniqlansin.

Yechish: Reaksiya tenglamasi $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ asosida muvozanat konstantasini

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

yo'zib, unga berilgan qiymatlar qo'yilsa:

$$K = \frac{(0,5)^2}{(0,01)(1,5)^3} = 7,41.$$

Reaksiya natijasida hosil bo'lgan 0,5 mol/l ammiakka to'g'ri keladigan azot va vodorodning konsentratsiyalarini topamiz: $2:1=0,5:x$, $x=0,25$ mol/l N_2 , $2:3=0,5:x$, $x=0,75$ mol/l H_2 . Reaksiya uchun olingan:

$$[N_2]=0,25+0,01=0,26 \text{ mol/l}, [H_2]=0,75+1,5=2,25 \text{ mol/l}.$$

2-masala. $SO_{2(g)}+O_{2(g)}\leftrightarrow SO_{3(g)}$ reaksiyaning muvozanat holatida $[SO_2]=2,00$, $[O_2]=4,05$, $[SO_3]=3,80$ mol/l bo'lsa, reaksiyaning muvozanat konstantasi qanday bo'ladi? (Javob: 0,89).

3-masala. 2000 °C haroratda CO_2 ni uzoq vaqt qizdirganda konsentratsiyalari quyidagicha bo'lgan gazlar aralashmasi hosil bo'ldi: $[CO_2]=1,024$; $[CO]=1,82\cdot 10^{-2}$; $[O_2]=9,1\cdot 10^{-3}$ mol/l. Shu reaksiyaning muvozanat konstantasini hisoblang.

(Javob: $2,87\cdot 10^{-6}$).

4-masala. Teng hajmli CO va H_2O bug'laridan iborat aralashma 1200 °C dan yuqoriroq haroratgacha temir katalizatori ustida qizdirilganda hajmiy ulushlari $\varphi_{CO_2} = 20,7$, $\varphi_{H_2O} = 29,3$, $\varphi_{CO} = 29,3$, $\varphi_{H_2} = 20,7\%$ li gazlar aralashmasi hosil bo'lgan bo'lsa, $CO_{(g)}+H_2O_{(g)}\leftrightarrow CO_{2(g)}+H_{2(g)}$ reaksiyaning muvozanat konstantasi qanday bo'ladi? (Javob: $5\cdot 10^{-1}$).

5-masala. $Fe_{(q)}+H_2O_{(g)}\leftrightarrow FeO_{(q)}+H_{2(g)}$ reaksiyaning muvozanat holatida $[H_2O]=0,36$ va $[H_2]=0,18$ mol/l bo'lsa, reaksiyaning muvozanat konstantasi qanday bo'ladi? (Javob: $5\cdot 10^{-1}$).

6-masala. $A+B\leftrightarrow 2C+D$ reaksiyada ta'sirlashuvchi moddalar konsentratsiyalari 2,5 mol/l bo'lgan. Muvozanat qaror topgandan keyin D moddaning konsentratsiyasi 2,38 mol/l bo'lsa, reaksiyaning muvozanat konstantasi qanday bo'lgan?

Yechish: Tenglama bo'yicha

$$v_A:v_D \ 1:1=x_A\cdot 2,38, \ x_A=2,38 \text{ mol/l}.$$

Shunga mos ravishda $x_V=2,38$ mol/l; C modda D moddaga nisbatan 2 marta ko'p hosil bo'lganligi uchun

$$x_S=2,38\cdot 2=4,76 \text{ mol/l}.$$

A va B larning muvozanatdagi konsentratsiyalari:

$$[A]=2,5-2,38=0,12 \text{ mol/l}; [B]=0,12 \text{ mol/l}.$$

Muvozanatdagi konsentratsiyalarni muvozanat konstantasi ifodasiga qo'ysak:

$$K = \frac{[C]^2[D]}{[A][B]} = \frac{(4,76)^2 \cdot 2,38}{0,12 \cdot 0,12} = 3745.$$

7-masala. $A+B\leftrightarrow C+D$ reaksiyada A va B moddalarning dastlabki konsentratsiyalari 3 mol/l dan bo'lgan. Muvozanat qaror topgandan so'ng C moddaning konsentratsiyasi 2,82 mol/l bo'lsa, reaksiyaning muvozanat konstantasi qanday bo'ladi? (Javob: 245,4).

8-masala. 700 °C da $A_{2(g)}+B_{2(g)}\leftrightarrow 2AB$ reaksiyaning muvozanat konstantasi 62,0 bo'lsa, shu haroratdagi teskari reaksiyaning muvozanat konstantasini hisoblang. (Javob: $1,61\cdot 10^{-2}$).

9-masala. $A+B\leftrightarrow C+D$ reaksiyada $c_A=4$; $c_B=6$ mol/l. Muvozanat konstantasi 40 bo'lgan hol uchun qancha miqdor A modda reaksiyaga kirganligini hisoblang.

Yechish: Reaksiya tenglamasiga ko'ra 1 mol A va 1 mol B moddalar ta'sirlashganda, 1 mol C va 1 mol D moddalar hosil bo'lishini va ularning miqdorlarini x deb olsak, $[A]=4-x$ va $[B]=6-x$ bo'ladi. Bularni muvozanat konstantasi formulasiga qo'ysak:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{x \cdot x}{(4-x)(6-x)} = 40$$

hosil bo'ladi. Bundan $39x^2 - 400x + 960 = 0$ kelib chiqadi. Mazkur tenglamani echib:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{400 \pm \sqrt{400^2 - 4 \cdot 39 \cdot 960}}{2 \cdot 39}$$

$x_1=6,42$ va $x_2=3,83$ ildizlarni olamiz, ulardan birinchisi masala shartini qanoatlantirmagani ($6,42 > 6 > 4$) uchun ikkinchi ildizni qabul qilamiz. Bu qiymat A moddaning reaksiyaga kirgan miqdoriga to'g'ri keladi.

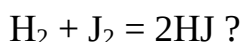
10-masala. Muvozanat xolatda $C_{CO} = 0,004$ mol/l; $C_{H_2O} = 0,064$ mol/l; $C_{CO_2} = 0,016$ mol/l va $C_{H_2} = 0,016$ mol/l bulganda kaytar reaksiya $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ uchun muvozanat konstantani xisoblang.

Yechish Umumiy kurinishdagi tenglama yoziladi va kuyidagi xisoblash utkaziladi:

$$K = \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}; \quad K = \frac{0,016 \cdot 0,016}{0,004 \cdot 0,064} = 1$$

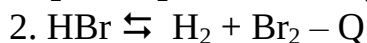
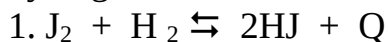
Xamma muvozanat siljishi Le-SHatele printsipiga buysunadi, unga muvofik, dastlabki modalarning kontsentratsiyalari oshirilsa, muvozanat chapdan ungga siljiydi, ya'ni tugri reaksiya tezligi oshadi. Reaksiya maxsulotining kontsentratsiyasi oshirilsa muvozanat ungdan chapga siljiydi, ya'ni teskari reaksiya tezligi oshadi.

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



11. Agar normal sharoitda xajmlari bir xil bulgan xlor bilan vodorod aralashtirilib, ultrabinafsha nur bilan ta'sir ettirilsa, berk sistemadagi bosim uzgaradimi? Javobingizni izoxlab bering.

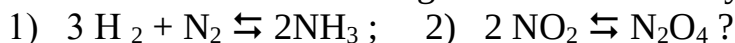
12. Xorarat oshirilganda kuyidagi sistemalarda muvozanat kaysi tomonga siljiydi:



13. Mis (II) – oksidning vodorod ta'sirida kaytarilishini muvozanatdagi reaksiya sifatida karash mumkinmi?

Javobingizni izoxlab bering.

14. Ushbu sistemalarda bosim oshirilganda muvozanat kaysi tomonga siljiydi:



MASALALAR YECHIMLARIDAN NAMUNALAR.

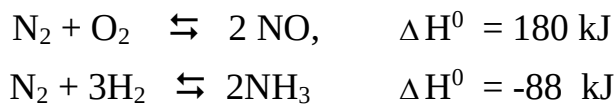
1-misol. Muvozanat xolatda $C_{CO} = 0,004$ mol/l; $C_{H_2O} = 0,064$ mol/l; $C_{CO_2} = 0,016$ mol/l va $C_{H_2} = 0,016$ mol/l bulganda kaytar reaksiya $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ uchun muvozanat konstantani xisoblang.

Yechish Umumiy kurinishdagi tenglama yoziladi va kuyidagi xisoblash utkaziladi:

$$K = \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}; \quad K = \frac{0,016 \cdot 0,016}{0,004 \cdot 0,064} = 1$$

Xamma muvozanat siljishi Le-SHatele printsiyaga buysunadi, unga muvofik, dastlabki modalarning kontsentratsiyalari oshirilsa, muvozanat chapdan ungga siljiydi, ya'ni tugri reaksiya tezligi oshadi. Reaksiya maxsulotining kontsentratsiyasi oshirilsa muvozanat undan chapga siljiydi, ya'ni teskari reaksiya tezligi oshadi.

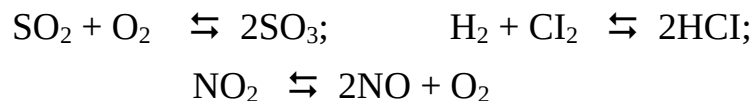
2-misol. Kuyidagi sistemalarda:



Xarorat kutarilganda muvozanat kaysi tomonga siljiydi?

Yechish. Birinchi sistemada tugri reaksiya endotermik bulib, ikkinchisida esa ekzotermikdir. Shuning uchun xarorat kutarilishi bilan birinchi sistemada muvozanat tugri reaksiya tomonga siljiydi.

3-misol. Kuyidagi reaksiyalarning kaysi biri bosimning oshishi bilan, kaysisi kamayishi bilan va kaysi biri bosimni uzgartirmasdan amalga oshadi?

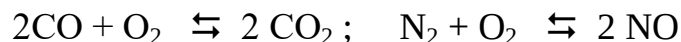


Javobi: Birinchi reaksiyada 3 mol gazlar aralashmasidan 2 mol maxsulot xosil buladi. Bunda reaksiya bosimni kamaytirish bilan amalga oshadi.

Ikkinchi reaksiyadan 2 mol gazlar aralashmasidan 2 mol maxsulot xosil buladi. Bunda, bosim uzgarmagan xolda reaksiya amalga oshadi.

Uchinchi reaksiyada 2 mol gazdan 3 mol maxsulot xosil buladi. Demak bu reaksiya bosimni oshirish bilan amalga oshadi.

4-misol. Kuyidagi sistemalarda tugri va teskari reaksiyalar kandy boradi?



Javobi. Birinchi sistemada tugri reaksiya molekulalarning kamayishi bilan boradi. Demak bosimning kamayishi sodir buladi.

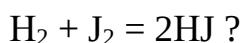
SHu sistemada teskari reaksiya esa molekulalarning oshishi bilan amalga oshadi va bunda bosimning xam ortishi kuzatiladi.

Ikkinchi sistemada tugri reaksiya xam, teskari reaksiyada xam molekulalar sonining uzgarmasligi kuzatiladi va ularda bosim uzgarmaydi.

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

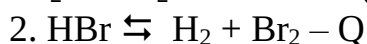
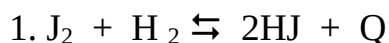
MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR.

1. Agar gazlar aralashmasi siqilsa, quyidagi sistemada muvozanat xolati uzgaradimi:



2. Agar normal sharoitda xajmlari bir xil bo'lgan xlor bilan vodorod aralashtirilib, ultrabinafsha nur bilan ta'sir ettirilsa, berk sistemadagi bosim uzgaradimi? Javobingizni izoxlab bering.

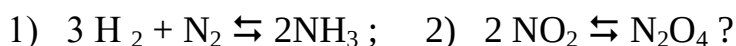
3. Xorarat oshirilganda quyidagi sistemalarda muvozanat qaysi tomonga siljiydi:



4. Mis (II) – oksidning vodorod ta'sirida qaytarilishini muvozanatdagi reaksiya sifatida karash mumkinmi?

Javobingizni izoxlab bering.

5. Ushbu sistemalarda bosim oshirilganda muvozanat qaysi tomonga siljiydi:



MAVZUGA OID MUSTAQIL ISH TEST SAVOLLARI

1. To'g'ri reaksiya tezligi bilan teskari reaksiya tezliklari o'zaro tenglashgan holatga nima deb ataladi?

A. Muvozanat kontsentratsiyasi. B. Muvozanat konstantasi.

C. Kimyoviy muvozanat. D. Kimyoviy kinetika.

2. Bariy xlorid tuzi eritmasiga natriy sulfat tuzi eritmasidan qo'shilganda qanday jarayon amalga oshadi?

A. Izobarik jarayon. B. Izoxorik jarayon.

C. Izotermik jarayon. D. Qaytmas jarayon.

3. Reaksiya mahsulotlari bir-biri bilan ta'sirlashib dastlabki moddalarni hosil qilsa, bunga qanday jarayon deyiladi?

A. Izobarik jarayon. B. Izoxorik jarayon.

C. Izotermik jarayon. D. Qaytar jarayon.

4. Tashqi sharoit ta'sirida muvozanat kontsentratsiyalarining o'zgarishiga nima deyiladi?

A. Muvozanatning siljishi. B. Muvozanat holati.

C. Muvozanat konstantasi. D. Nomuvozanat holat.

5. Tashqi sharoit o'zgarishi natijasida muvozanatning qaysi tomonga siljishi 1884 yilda ta'riflangan qaysi umumiy qoidaga bo'ysunadi?

A. Vant-Goff qoidasi. B. Pauli printsipi.

C. Le-Shatele printsipi. D. Raul qoidasi

6. $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)} + Q$ sistemadagi muvozanatni o'ngga siljitish uchun qanday qanday omildan foydalanish kerak?

A. Haroratni oshirish. B. Haroratni kamaytirish.

C. Bosimning ortishi. D. Bosimning kamayishi.

7. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ sistemadagi muvozanatni o'ngga siljitish uchun qanday omilni ishga solish kerak?

A. Haroratni oshirishni. B. Haroratni kamaytirishni.

C. Bosimning ortishini. D. Bosimning kamayishini.

8. Muvozanat konstantasi turli reaksiyalar uchun ma'lum qiymatga ega bo'lib, faqat nima o'zgarishi bilan o'zgaradi?

A. Konsentratsiya o'zgarishi bilan. B. Hajm o'zgarishi bilan.

S. Harorat o'zgarishi bilan. D. Bosim o'zgarishi bilan.

9. Doimiy haroratda moddaning bug' bosimi uning nimasiga proporsional bo'ladi?

A. Konsentratsiyasiga B. Muvozanat konstantasiga.

C. Hajmga D. Bosimga

10. Kimyoviy muvozanat davomida reaksiya mahsulotlari konsentratsiyalari ko'paytmasining dastlabki moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga nisbati o'zgarmas haroratda doimiy kattalikdir. Bu qaysi qonunning ta'rif.

A. Гей–Люссак шонунининг. Б. Авогадро шонунининг.

C. Массалар таъсири шонунининг. Д. Гесс шонунининг.

9- Amaliy mashg'ulot.

Fazoviy muvozanat va fazalar qoidasini o'rganish.

Fazalar qoidasi komponent, faza, erkinlik darajasi kabi tushunchalar orasidagi munosabatni ko'rsatadi. Fazalar qoidasini faqat muvozanatda turgan sistemalariga tatbiq etish mumkin.

Fazalar qoidasi tubandagicha ta'riflanadi: K komponentdan iborat sistemadagi fazalar soni (Φ) bilan sistemaning erkinlik darajasi (F) yig'indisi sistemaning komponentlar soni $-K$ plus 2 ga teng, ya'ni

$$\Phi + F = K + 2$$

Bu yerda: F – sistemaning erkinlik darajasi. Bu tenglamadagi 2 – bosim va haroratni ko'rsatadi. Bundan:

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

Demak, murakkab sistemada erkinlik darajasini topish uchun komponent sonidan faza sonini ayirib, qoldiqqa 2ni qo'shish kerak. Bosim kam ta'sir etadigan kondensatlangan, ya'ni qattiq va suyuq fazadan iborat sistema uchun faza qoidasi

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

shaklida ifodalanadi.

Erkinlik darajasi 1 ga teng bo'lgan sistema monovariantli sistema deyiladi; erkinlik darajasi 2 ga teng bo'lsa bivariantli, boshqacha aytganda, divariantli sistema deb, erkinlik darajasi 3 ga teng bo'lsa, trivariantli sistema va nolga teng bo'lsa, invariantli (nonvariantli) sistema deb ataladi.

Muvozanatdagi sistemalar, bundan tashqari, komponentlar soniga qarab ham sinflarga bo'linadi, masalan, bir komponentli, ikki komponentli va hokazo komponentli sistemalar bo'ldi.

BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR

Suv, muz va bug'dan iborat muvozanat sistemada faqat bitta komponent – suv bor. Bu sistema uch fazalidir: muz, suv, bug'. Lekin fazalarning soni bosim va haroratga bog'liq. Masalan, haroratni oshirish bilan muzning hammasini suvga aylantirib yuborish mumkin bo'lganidek, bosimni oshirib, bug'ni ham suvga aylantira olamiz.

Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi tubandagicha yoziladi:

$$F = 1 - \Phi + 2 \text{ yoki } \Phi + F = 3$$

Agar fazalar soni 3 ga teng bo'lsa $F = 0$

Agar fazalar soni 2 ga teng bo'lsa $F = 1$

Agar fazalar soni 1 ga teng bo'lsa $F = 2$ bo'ladi.

Demak, bir komponentli sistemalarda erkinlik darajasi ikkidandan ortiq bo'la olmaydi, fazalar soni esa uchdan ortiq bo'lmaydi. Shuning uchun bir komponentli sistemalarni tasvirlashda abtsissa va ordinata o'qlaridan foydalanish mumkin. Muvozanatdagi sistemalarni grafik usulda tasvirlab, sistemaning holat diagrammasi hosil qilinadi. Grafik tuzish uchun, avvalo, sistemaning xossalari yaxshi tekshiriladi va tekshirish natijalari asos qilib olinadi. Masalan, suv ustida o'tkazilgan tajribalardan tubandagi natijalar olingan.

1. Harorat ko'tarilishi bilan suv bug'ining bosimi ortadi va bu ortish suvning kritik harorati 374°C ga yetguncha davom etadi.

2. Muz ham, garchi oz darajada bo'lsa – da, bug'lanib turadi va har qaysi haroratda ma'lum bug' bosimiga ega bo'ladi.

3. Muzning suyuqlanish harorati bosim ortgan sari (2000 atm gacha) pasayadi. Bosim 132 atmosfera ortganda, muzning suyuqlanish harorati taxminan 1° ga pasayadi. Masalan, 15 atmosfera bosimda muz – 5° da suyuqlanadi. Bosim 2000 atmosferadan oshgach, suvning muzlash harorati orta boshlaydi. Masalan 20760 atmosfera bosimda $+76^{\circ}$ da suyuqlanadigan muz borligi ma'lum bo'ldi. Lekin bu muz o'z strukturasi bilan oddiy muzdan (ya'ni 1 muzdan) farq qiladi va VI muz deb ataladi. Olingan bu natijalarga asoslanib grafik tuzish mumkin.

Abstsissalar o'qiga harorat, ordinatalar o'qiga suv bug'ining bosimi quyilib, 9.1 – rasmda ko'rsatilgan diagramma hosil qilinadi.

Bu diagrammada OA chizig'i suv bug'i bosimining haroratga qarab o'zgarishini ko'rsatadi. OA chizig'iga to'g'ri keladigan harorat va bosimda ikki faza: suv hamda bug' muvozanatda bo'ladi. Bu chiziqdan yuqoridagi bosim va haroratlarda suv suyuq holatda bo'ladi. OA chizig'idan past nuqtalarga to'g'ri keladigan bosim va haroratda suv faqat bug' holatida mavjud bo'ladi. Bundan kurinib turadiki, bosim OA chizig'idan pastroq kamaytirilsa, hamma suv bug'ga aylanib ketadi; agar bosim OA chizig'idan balandroq ko'tarilsa, bug'ning hammasi suvga aylanadi.

OB chizig'i muz bug'i bosimining haroratga qarab o'zgarishini ko'rsatadi. OB ni chizish uchun turli haroratlarda muz bug'ining bosimini ko'rsatadigan ma'lumotlardan foydalaniladi.

OB chizig'ining ustidagi nuqtalarga to'g'ri keladigan bosim va haroratlarda muz, bu chiziqning tagidagi nuqtalarga to'g'ri keladigan bosim va haroratlarda esa bug' bo'ladi.

OC chizig'i bosim o'zgarishi bilan muzning erish harorati o'zgarishini ko'rsatadi. Bu chiziqda bosim BOA chizig'idagi bosimlarga qaraganda ortiq bo'lgani uchun unga to'g'ri keladigan sharoitda bug' bo'lishi mumkin emas.

Punktir bilan chizilgan OD chizig'i OA chizig'ining davomi bo'lib, o'ta sovutilgan suv bug'ining bosimini ko'rsatadi.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR.

1. Normal atmosfera bosimida, 358-388 K xarorat chegarasida benzol bugining urtacha issiklik sigimi 1,257 kJ/kg ·K bulsa, uzgarmas bosim va xajmda benzolning mol issiklik sigimlari va ular orasidagi nisbat kanday buladi?

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

2. Uzgarmas bosim va 373-773 K xaroratlar chegarasida suv bugining solishtirma issiklik sigimi 2,01 kJ/kg K uzgarmas bosim va xajmda suv bugining urtacha mol issiklik sigimi xamda ular orasidagi nisbat kanday buladi?

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

Fazoviy muvozanat va fazalar qoidasiga doir masalalar yechish.

1-masala. Hajmi 1 l bo'lgan idishda 448 °C haroratda 0,5 mol HJ bo'lib, $H_{2(g)} + J_{2(g)} \leftrightarrow 2HJ_{(g)}$ reaksiyaning muvozanat konstantasi 50,5. $[H_2]$, $[J_2]$ va $[HJ]$ moddalarning muvozanatdagi konsentratsiyalarini toping.

Yechish: Moddalarning dastlabki konsentratsiyalari:

$$[H_2]=[J_2]=0 \text{ va } [HJ]=0,5 \text{ M.}$$

Reaksiya tenglamasi bo'yicha 1 mol vodorodga 2 mol vodorod yodid to'g'ri kelishini hisobga olib, ta'sirlashadigan HJ konsentratsiyasini x deb olsak: $[H_2]=[J_2]=x/2$, $[HJ]=0,5-x$ M bo'ladi. Bu qiymatlarni muvozanat konstantasi formulasiga qo'ysak:

$$K = \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} = \frac{(0,5-x)^2}{(x/2)(x/2)} = \frac{(0,5-x)^2}{(x/2)^2} = 50,5 \text{ yoki}$$

$$\frac{0,5-x}{x/2} = \sqrt{50,5} = 7,11.$$

Bundan $x=0,11 \text{ M}$.

$$[H_2]' = [J_2]' = \frac{0,11}{2} = 0,055, [HJ]' = 0,5 - 0,11 = 0,39 \text{ M.}$$

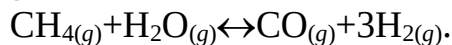
2-masala. 1100 K da $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ reaksiyaning muvozanat konstantasi 1 ga teng. Agar 2 mol CO_2 bilan 5 mol H_2 aralashtirilgan bo'lsa, necha mol H_2 reaksiyaga kirishgan?

(Javob: 1,43 mol).

3-masala. $A+B \leftrightarrow C+D$ reaksiyada $c_A=6$; $c_B=8 \text{ mol/l}$. Muvozanat konstantasi 2 bo'lgan hol uchun A moddaning qancha miqdori reaksiyaga kirishgan? (Javob: 4 mol).

4-masala. $\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$ reaksiyada qatnashuvchi ta'sirlashuvchi moddalarning boshlang'ich konsentratsiyalari: $[\text{CH}_4]=0,24 \text{ mol/l}$; $[\text{H}_2\text{O}]=0,36 \text{ mol/l}$. Muvozanat qaror topganda metanning 85 % miqdori reaksiyaga sarflanganligi ma'lum bo'lsa, mazkur reaksiyaning muvozanat konstantasi topilsin.

Yechish: Reaksiyaning tenglamasi:



Metanning reaksiyada qatnashgan qismi konsentratsiyasi: $c_{\text{CH}_4} = 0,24 \cdot 0,85 = 0,204 \text{ mol/l}$.

Reaksiyada qatnashgan H_2O konsentratsiyasi ham tenglamaga ko'ra $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0,204 \text{ mol/l}$. Reaksiya tenglamasi asosida $[\text{CO}]=0,204 \text{ mol/l}$ va $[\text{H}_2]=0,204 \cdot 3=0,612$ ekanligini topish qiyin emas. CH_4 va H_2O ning muvozanatdagi konsentratsiyalari:

$$[\text{CH}_4]=0,24-0,204=0,036 \text{ va } [\text{H}_2\text{O}]=0,36-0,204=0,156 \text{ mol/l}.$$

Olingan qiymatlarni

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}$$

formulaga qo'ysak:

$$K = \frac{0,204 \cdot 0,612^3}{0,036 \cdot 0,156} = 8,33$$

bo'ladi.

5-masala. $\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{NO}_{2(g)}$ reaksiyaning muvozanat holatida $[\text{NO}]=0,86$; $[\text{O}_2]=0,40$; $[\text{NO}_2]=0,78 \text{ mol/l}$ bo'lsa, shu reaksiyada qatnashgan NO va O_2 moddalarining boshlang'ich konsentratsiyalari topilsin. (Javob: $c_{\text{NO}}=1,64 \text{ mol/l}$; $c_{\text{O}_2}=0,79 \text{ mol/l}$).

6-masala. $\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ reaksiyada moddalarning muvozanatdagi konsentratsiyalari: $[\text{HCl}]=0,02$; $[\text{O}_2]=0,04$; $[\text{H}_2\text{O}]=0,02$; $[\text{Cl}_2]=0,02 \text{ mol/l}$ bo'lsa, reaksiyaga kirishgan dastlabki moddalarning boshlang'ich konsentratsiyalari qanday bo'lgan? (Javob: $c_{\text{HCl}}=0,06$; $c_{\text{O}_2}=0,05$).

10- Amaliy mashg'ulot

Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasini tuzishni o'rganish.

Fazalar qoidasini keltirib chiqarish.

Misol tariqasida, suv, muz va bug'dan iborat muvozanat sistemani ko'rib chiqamiz. Bu sistemada faqat bitta komponent-suv bor. Bu sistema uch fazalidir: muz, suv, bug'. Lekin fazalarning soni bosim va temperaturaga bog'liq. Masalan, temperaturani oshirish bilan muzning hammasini suvga aylantirib yuborish mumkin bo'lganidek, bosimni oshirib, bug'ni ham suvga aylantira olamiz.

Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi tubandagicha yoziladi:

$$G' = 1 - F + 2 \text{ yoki } F + G' = 3$$

Agar fazalar soni 3 ga teng bo'lsa, $G' = 0$

« 2 ga teng bo'lsa, $G' = 1$

« 1 ga teng bo'lsa, $G' = 2$ bo'ladi.

Demak, bir komponentli sistemalarda erkinlik darajasi ikkidan ortiq bo'la olmaydi, fazalar soni esa uchdan ortiq bo'lmaydi. Shuning uchun bir komponentli sistemalarni tasvirlashda abstsissa va ordinata. o'qlaridan foydalanish mumkin. Muvozanatdagi sistemalarni grafik usulda tasvirlab, sistemaning holat diagrammasi hosil qilinadi. Grafik tuzish uchun, avvalo, sistemaning xossalari yaxshi tekshiriladi va tekshirish natijalari asos qilib olinadi. Masalan, suv ustida o'tkazilgan tajribalardan tubandagi natijalar olingan.

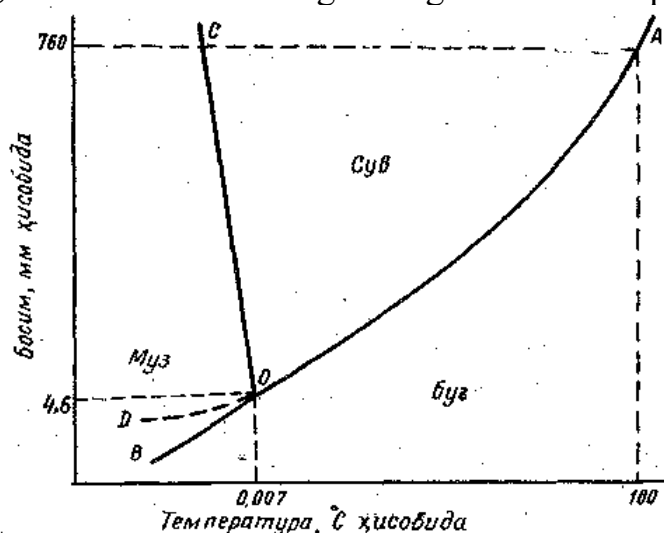
1. Temperatura ko'tarilishi bilan suv bug'ining bosimi ortadi va bu ortish suvning kritik temperaturasi 374° ga etguncha davom etadi. Bu 23- jadvalda ko'rsatilgan.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ hisobida)	0°	20°	40°	60°	80°	100°	374°
Suv bug'ining bosimi	4,6 mm	17,4 mm	55,0 mm	149,2 mm	355,5 mm	760 mm	218,5 mm

2. Muz ham, garchi oz darajada bo'lsada, doim bug'lanib turadi lya har qaysi temperaturada ma'lum bug' bosimiga ega bo'ladi.

3. Muzning suyuqlanish temperaturasi bosim ortgan sari (2000 atm gacha) pasayadi. Bosim 132 atmosfera ortganda, muzning suyuqlanish temperaturasi taxminan 1° pasayadi. Masalan, 615 atmosfera bosimda muz -5° da suyuqlanadi. Bosim 2000 atmosferadan oshgach, suvning muzlash temperaturasi orta boshlaydi. Masalan 20760 atmosfera bosimda $4-76^{\circ}$ da suyuqlanadigan muz borligi ma'lum bo'ldi. Lekin bu muz o'z strukturasi bilan oddiy muzdan (ya'ni I muzdan) farq qiladi va VI muz deb ataladi. Olingan bu natijalarga asoslanib grafik tuzish mumkin.

Abstissalar o'qiga temperatura, ordinatalar o'qiga suv bug'ining bosimi qo'yilib, 30- rasmda ko'rsatilgan diagramma hosil qilinadi.



30- rasm. Suv holatlarining diagrammasi.

Bu diagrammadagi OA chizig'i suv bug'i bosimining temperaturaga qarab o'zgarishini ko'rsatadi. OA chizig'iga to'g'ri keladigan temperatura va bosimda ikki faza: suv hamda bug' muvozanatda bo'ladi. Bu chiziqdan yuqoridagi bosim va temperaturalarda suv suyuq holatda bo'ladi. OA chizig'idan past nuqtalarga to'g'ri keladigan bosim va temperaturada suv faqat bug' holatida mavjud bo'ladi. Bunday

ko`rinib turadiki, bosim  $OA$  chizig`idan pastroq kamaytirilsa, hamma suv bug`ga aylanib ketadi; agar bosim  $OA$  chizig`idap balandroq ko`tarilsa, bug`ning hammasi suvga aylanadi.

OV chizig`i muz bug`i bosimining temperaturaga qarab o`zgartirishini ko`rsatadi. OV ni chizish uchun turli temperaturplardp muz bug`ining bosimini ko`rsatadigan 24- jadvaldan foydalaniladi.

Temperatura(°C hisobida)	-50	-30	-20	-10	-9	-6	-4	-2	0
Muz bug`ining bosimi (mm hisobida)	0,03	0,3	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6

OV chizig`ining ustidagi nuqtalarga to`g`ri keladigan bosim va temperaturalarda muz, bu chiziqning tagidagi nuqtalarga to`g`ri keladigan bosim va temperaturalarda esa bug` bo`ladi.  $OV$  chizigiga to`g`ri keladigan bosim va temperaturalardagina muz bilan bug` muvozanatda bo`ladi. Bu holda fazalar soni 2 ga, erkinlik darajasi 1 ga teng; chunki:

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

O nuqtada OV chizig`i va  $OA$  chizig`i bir-biri bilan kesishadi. Bu erda 3 faza o`zaro muvozanatda turadi. Shuning uchun O nuqta *uchlamchi nuqta* deyiladi. Fazalar qoidasiga muvofiq O nuqtada erkinlik darajasi nolga teng, boshqacha aytganda, sistema bu nuqtada invariantlidir, chunki:

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

Bu holda sistema, ya`ni bug`-suv-muz birgina bosimda (4,6 mm da) va faqat bitta temperaturada (0,0075° da) bir-biri bilan birga mavjud bo`ladi (muvozanat holatida tura oladi). Agar temperatura oshirilsa, muz erib ketadi, pasaytirilsa, suv muzlab qoladi. Agar bosim oshirilsa, bug` kondensatlanadi va hokazo. Xullas, faqat birgina bosim va birgina temperaturada suv, muz, bug` birga mavjud bo`la oladi.

OC chizig`i bosim o`zgarishi bilan muzning erish temperaturasi o`zgarishini ko`rsatadi. Bu chiziqda bosim VOA chizig`idagi bosimlarga qaraganda ortiq bo`lgani uchun unga to`g`ri keladigan sharoitda bug bo`lishi mumkin emas. Bosim ortishi bilan muzning suyuqlanish temperaturasi pasayadi. Bu fakt Le-Shatele printsipiga muvofiq keladi, chunki suvning hajmi muznyng hajmiga qaraganda kichikdir. Shuning uchun bosim ko`payganda muz suyuqlanishi kerak. OC chizig`ida 2 faza: suv hamda muz bor, erkinlik darajasi 1 ga teng.

Punktir bilan chizilgan OV chizig`i  $OA$  chizig`ining davomi bo`lib, o`ta sovutilgan suv bug`ining bosimini ko`rsatadi. OV chizig`ining pastki chegarasi, nazariy jihatdan qaraganda, absolyut nolgacha davom etishi kerak,  $OA$  chizig`i esa 374°gacha davom etadi. Bu temperaturada suv bugining bosimi.218,5 atmosferaga etadi; OC chizig`ining oxirgi nuqtasini topish maqsadida Tamman va Bridjmen tomonidan olib borilgai tekshirishlar natijasida yana 5 xil muz borligi aniqlandi. Ular II, III, IV, V va VI muzlar deb belgilandi. Bu muzlarning solishtirma og`irligi 1 dan ortiq bo`ladi. Masalan, VI muz 20760 atmosfera bosimda hosil bo`ladi. Bu muz +76° da eriydi. Uni *issiq muz* deyish mumkin.

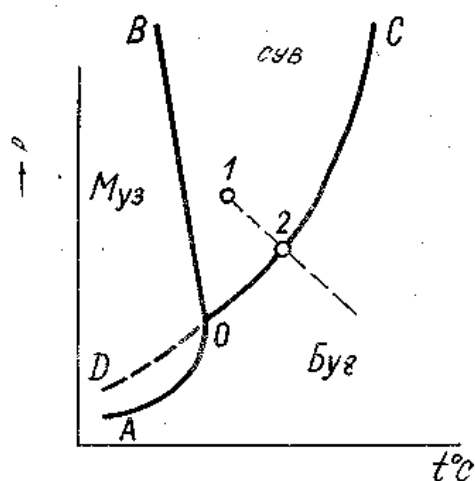
SUVNING HOLAT DIAGRAMMASI

Sistema holatining va undagi fazalar muvozanatini tashqi sharoit bilan yoki uning tarkibi bilan bog'langanligini tasvirlaydigan diagramma *sistemaning holat diagrammasi* deyiladi. Suvning holat diagrammasi 1-rasmda ko'rsatilgan.

Bu diagrammada OS bug'lanish chizig'i bo'lib qaynash temperaturasi bosim bilan o'zgarishini, OV suyuqlanish (muzlash) chizig'i bo'lib muzlash temperaturasi bosim bilan o'zgarishini, OA sublimatlanish chizig'i bo'lib sublimatlanish temperaturasi bosim bilan o'zgarishini tasvirlaydi. Klauzius-Klaypeyron tenglamasiga (94) muvofiq:

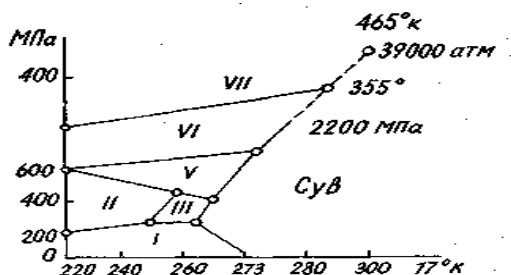
$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{\Delta H}$$

dT/dP o'tish temperaturasi bosim bilan o'zgarishi $V_2 - V_1$, ayirmasi bilan belgilanadi. V_2, V_1 — yuqori va pastki temperaturaga mansub holatlarning solishtirma hajmlar turiga mansub. Suv uchun bug'lanish va sublimatlanish jarayonida $V_{bug} > V_{suyuq}, V_{bug} > V_{qat}$,



demak $\frac{dT}{dP} > 0$ Ya'ni bosim oshishi bilan qaynash va sublimatsiya temperaturasi oshadi. $P-T$ — diagrammasida OA, OS — chiziqlari o'ng tomonga og'gan. Aksincha $V_{muz} > V_{suy}$ bo'lgandan $\frac{dT}{dP} < 0$ bo'ladi va bosim oshishi bilan suyuqlanish temperaturasi pasayadi. Shunga ko'ra, OV egrisi chapga og'gan. Diagrammaning SOV sohasi suv, VOA sohasi muz va AOS sohasi bug' sohasini ifodalab, suvni tegishli agregat holatda barqaror mavjud bo'lish sharoitidir. OD chiziq o'ta sovutilgan suvga mansub bo'lib, suvning metastabil (qarorsiz) mavjuddik holatini ifodalaydi. Har qaysi soha, masalan, 1 — nuqta bitta fazadan iborat va fazalar qoidasiga muvofiq $C=2$ ga teng. Ya'ni bu soha ichida, ma'lum chegarada bir vaqtda temperatura bilan bosimni mustaqil o'zgartirganda fazalar soni o'zgarmaydi. 2 — nuqtada ikki faza — suv bilan bug' muvozanatda turibdi: shunga ko'ra $C=1$ ga teng, ya'ni fazalar sonini o'zgartirmasdan turib faqat bitta parametрни (temperatura yoki bosimni) o'zgartirish mumkin. Masalan, P — bosim o'zgartirilganda temperatura Klauzius — Klaypeyron tenglamasiga muvofiq ravishda bog'langan holda o'zgaradi, Agar mustaqil ravishda bir vaqtning o'zida ham temperatura, ham bosim o'zgartirilsa, fazalar soni o'zgaradi:

yo suyuqlik, yo bug' yo'qolib, bitta faza qoladi. 0 — nuqta uchlama nuqta deb ataladi. Bu nuqtada uchta faza muvozanatda turadi, demak $C=0$, ya'ni sistema nol variantli. Bu nuqta faqat ma'lum sharoitda mavjud bo'la oladi: $R=4,579$ mm simob ustuniga teng bo'lganida va $T=273,169$. Demak, 0 nuqtada qandaydir bir parametr o'zgarsa, fazalar soni o'zgaradi. Masalan, o'zgarmas bosimda sistema isitilganda (*OV* chizig'i bo'ylab) muz eriy boshlaydi va hamma muz erib tamom bo'lguncha temperatura, bosim o'zgarmaydi, natijada suv va bug' fazasi qoladi,



ya'ni sistema bi variantli bo'ladi. Agar sistema sovutilsa (*OA* diagrammasi. chizig'i) bug' fazasi yo'qolib suv-muz fazalari qoladi. Aksincha turg'un temperaturada bosim oshirilsa (*OD* — chizig'i) bug' faza yo'qolib muz-suv fazasi qoladi, bosim kamaytirilsa muz yo'qolib (*OG* chizig'i), suv-bug' fazasi qoladi. Suvning uchlama nuqtasiga (*O* — nuqtasi) to'g'ri kelgan temperatura 1954 yilda Xalqaro o'lchov va og'irlikni belgilovchi tashkilot bosh Plenumi qarori bilan absolyut nol $T_0=273,16^\circ$ deb qabul qilingan. 2- rasmda yuqori bosimda suvning holat diagrammasi tasvirlangan: suv 8 xil muz hosil qiladi. Bu diagrammadan ko'rinib turibdiki, muvozanatda turgan fazalar soni uchtdan oshmaydi, ya'ni fazalar qoidasi o'z kuchini saqlab qoladi. Shunday qilib, fazalar qoidasi ma'lum sharoitda nechta faza muvozanatda turishini ko'rsatsa ham ularning qanday fazaligini aytib bermaydi.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR.

1-misol. Etanning yonish issikligi 1562, metanniki 891 va vodorodniki 285,84 kJ/mol ekanligini xisobga olib,

$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4 + \Delta H$, reaksiyaning issiklik effektini xisoblang.

Berilgan: $\Delta H_{CH_4}^0 = 891 \frac{kJ}{mol}$; $\Delta H_{C_2H_6}^0 = 1562 \frac{kJ}{mol}$; $\Delta H_{H_2}^0 = 285.84 \frac{kJ}{mol}$

Yechimi: Moddalarning yonish reaksiyalari tenglamasi yoziladi!

a) $C_2H_6 + 7/2O_2 = 2CO_2 + 3H_2O + 1562 \text{ kJ/mol}$;

b) $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 891 \text{ kJ/mol}$;

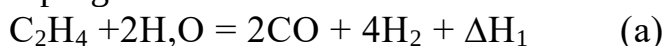
v) $H_2 + 1/2O_2 = H_2O + 285,84 \text{ kJ/mol}$.

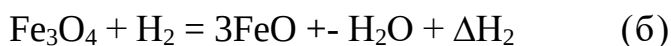
2) Reaksiyaning issiklik effekti (3) formuladan aniklanadi:

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{этан}} + \Delta H_{\text{водор.}}) - 2$$

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

2-misol. Moddalarning standart sharoitda berilgan (ΔN°) xosil bulish entalpiya kiymatlaridan foydalanib, kuyidagi reaksiyalarning issiklik effektini toping:

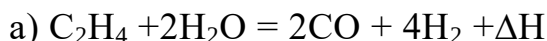




Yechimi: 8-jadvaldan larning qiymatlari olinadi;

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 = 52.28 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -285.84 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{\text{CO}}^0 = 110.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}};$$

$$\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = -1117.71 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}; \quad \Delta H_{\text{FeO}}^0 = -263.68 \frac{\text{kJ}}{\text{mоль}}$$



Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Ikki komponentli sistemalarni grafik usulda qanday tasvirlash mumkin.
2. D.F. Konavalovning birinchi qonunini ta'riflang.
3. Komponentlarning molyar bug'lanish issiqliklari va bug' fazasining tarkibi orasidagi bog'lik haqida Vreyvskiyning qonunini keltiring.
4. Tarkib – bug' bosim diagrammalaridagi bog'lanishlar real sistemalarda nega to'g'ri chiziq bo'lmaydi?
5. 1va 2 toifa diagrammalarni izohlang.
6. Yondosh fazalar tarkibini aniqlash uchun ishlatish mumkin bo'lgan Richag qoidasini izohlang.
7. Suyuqliklarni haydash nimalarga asoslangan?
8. Oddiy va bosqichli (*fraksion*) haydashlarning mohiyatini tushuntiring.
9. Azeotrop aralashmalar nima va ularni tarkibiga harorat qanday ta'sir qiladi?
10. Azeotrop aralashmalar boshqa aralashmalardan nimalari bilan farq qiladi?
11. Azeotrop aralashma hosil qilish mumkin bo'lgan aralashmalarni haydash haqida nimalarni bilasiz.
12. Suyuqliklarni o'zaro erishi qanday bo'lishi mumkin? Misollar keltiring.
13. Suv – anilin sistemasida o'zaro eruvchanlikni izohlang.
14. Yuqori va quyi kritik nuqtali sistemalarga misollar keltiring.
15. Konnoda nima?
16. Eruvchanlikning kritik nuqtalarini aniqlash uchun Alekseyev qoidasini tadbiqini misolda ko'rsating.
17. Amalda bir-birida erimaydigan suyuqliklarning bug' bosimi haqida nima bilasiz.
18. Azeotrop aralashmalarni haydashda bosim qanday ta'sir qiladi?
19. Amalda bir-birida erimaydigan suyuqliklar aralashmalarini haydashdagi xususiyatlari qanday?

Ikki komponentli sistemalarning kristallanishi diagrammalarining turlari.

Ikki komponentli sistemalarning tenglamalarida o'zgaruvchanlar soni to'rtga teng bo'ladi: T, P, C_1, C_2 . Shunday qilib, to'liq diagrammani yasash uchun to'rt o'lchamdagi koordinata sistemalardan foydalanish shart bo'ladi. Bu koordinatalarda diagramma to'rt o'lchamli tekislikda joylashishi kerak bo'ladi. Bunday diagrammani chizish mumkin emas, shuning uchun o'zgaruvchan parametrlarni oddiylashtirish

lozim bo'ladi. Buning uchun T, P, C_1, C_2 - o'zgaruvchanlar o'rniga T, P -kattaliklariga mol hajmga V va birinchi komponentning mol qismiga X_1 o'zgartiriladi. Ikkinchi komponentning mol qismi $1-X_1$ –qiymatga ega bo'ladi. Mol qismi o'rniga , komponentlarning foiz massalarida ko'rilishi mumkin.

Molyar hajmi qiymati unchalik inobatga olinmasligi uchun , o'zgaruvchi parametrlar sifatida temperatura , bosim va birinchi komponentning mol miqdorini molyar hajmini esa ko'rib chiqmaymiz. Molyar hajmning qiymati boshqa aytib o'tilgan kattaliklar qiymatlariga qaraganda kam inobatga olinadi. Shuning uchun bog'liq bo'lmagan o'zgaruvchilar sifatida birinchi komponentning temperaturasi , bosimi va molyar qismini tanlab olamiz, bunday sharoitda P, T va X funksiyasi bo'lgan molyar hajmni esa ko'rib chiqmaymiz va diagrammani $T-P-X_1$ o'qlari bo'yicha tuzamiz. Bunday uch o'lchovli diagramma to'rt o'lchovli diagrammaning belgilangan o'qlar bo'yicha uch o'lchovli fazadagi to'la proeksiyasidir. Bu proeksiyada molyar hajm hech qanday aks ettirilmaydi. Har xil sharoitlarda molyar hajm ko'rsatkichlarini aniqlash uchun diagrammani shunday tuzish kerakki, bunda bog'liq bo'lmagan o'zgaruvchilarning funksiyasi sifatida boshqa bir kattalikni qo'llangan molyar hajm uchun olinadi.

Uch o'lchovli diagrammada barcha uch o'qda bog'liq bo'lmagan o'zgaruvchilarning kattaliklari aks etganligini hisobga oladigan bo'lsak, diagramma ichidagi har bir nuqta fizik ma'noni kasb etadi. Hajmni diagrammaning katta joyi bo'laklovchi tekisliklar bilan bo'laklarga ajratilgan , bu bo'laklar T, p va x_1 qiymatlari Shunday bir-biriga muvofiqligini o'z ichiga oladiki ,bu holatda ma'lum bir fazalar mavjud bo'lishi mumkin.

Har kungi amaliy jarayonlarda yana oddiyroq diagrammalardan foydalaniladi, ya'ni bunda hajmli diagrammalar muntazam bosim va muntazam temperaturaga javob beradigan tekisliklar kesishmasidan hosil qilinadi. Ilmiy izlanishlar va texnikalarda muntazam bosim yoki muntazam temperaturaga bog'liq o'zgarishlar bilan kechadigan jarayonlarga to'qnash kelganligini inobatga olsak , bunday kesishmalar nazariy va amaliy jarayonlarning ko'pgina extiyojlarini qondiradi. Shuningdek bir tekislikdagi diagrammalar bir qancha qulaydir.

Ikki komponentli sistemani hajmli diagrammasining oddiy ko'rinishdagi sxemasi XIII, 1-rasmda ko'rsatilgan. Bu diagramma bosim, temperatura va tarkib koordinatalaridan tashkil topgan (ikkinchi komponentning foiz qismi yoki molyar qismi).

Bu diagramma ichidagi har bir shaklni nuqta temperatura, bosim va sistema tarkiblarining istalgan bir birlashmasiga to'g'ri keladi. Yetarli katta temperaturalarda ikkala komponent gazlar aralashmasini hosil qiladi. Harorat pasaygan sari gazlar bug'ga aylanadi. To'yingan bug'larga mknppqo tekisligi javob beradi. Haroratning keyingi pasayishini bug'larning kondensatsiyalanishiga olib keladi. mkk'npqq'o, hududiga mos keladigan temperatura, bosim va tarkiblarda , bug' va suyuq faza muvozanatda bo'ladi. mk'npq'o tekisligi chegaraviy chizilgan suyuq fazaga javob beradi. Suyuq faza hududining pastki chegarasi bo'lib , abfe va abdc tekisliklari xizmat qiladi, ular A yoki B ga nisbatan to'yingan bir suyuqlik faza-eritmaga javob beradi.

Bu tekisliklar va rsut, tekisliklari orasida joylashgan butun bir sistemaning figurativ nuqtalariga A kristallari yoki B kristallari bilan birligi javob beradi. rsut tekisligidan pastda muvozanatda faqat ikkala komponentlarning har xil miqdoridagi mexanik aralashnasini tashkil qiluvchi A kristallari yoki B kristallari bo'lishi mumkin.

Agar ma'lum bir muntazam bosimda kechuvchi o'zgarishlar ko'rib chiqiladigan bo'lsa, unda temperatura-tarkib o'qlaridan iborat tekis diagrammaning bo'lishining o'zi yetarlidir. Bu diagramma hajmli diagrammaning bosim o'qiga perpendikulyar qismidir. Bu bobda asosan kondensirlangan sistemalar ko'rib chiqilishini e'tiborga olsak, ko'pgina berilgan diagrammalar to'liq diagrammalarning ma'lum bir qismini tashkil etadi. Chunki ularda qaynash va vozgonkalarga javob beradigan temperatura intervallari aks ettirilmagan .

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Fizik kimyo haqida nimalarni bilasiz.
2. N.S. Kurnakovning uzluksizlik va mos kelishlik tamoyillari.
3. Sovush egrilari qanday vujudga keladi? Ular asosida qanday kilib holat diagrammalarini chizish mumkin.
4. Evtektikali sistema holat diagrammasini izohlang. Evtektika nuqtasiga mos keladigan aralashma qanday xususiyatlarga ega.
5. Biror bir tarkibli suyuqlanmaning kristallanish yo'lini chizmada izohlang.
6. Likvidus va solidus chiziqlarini chizmada ko'rsatib, izohlang.
7. Kongruent suyuqlanadigan sistema holat diagrammasini keltiring va izohlang.
8. Inkongruent suyuqlanadigan sistema holat diagramasini izohlang.
9. Termik analiz usuli asosida nimalar yotadi?
10. Ikki komponentli qattiq sistemalar qoidasini tadbiqini izohlang.

MUSTAQIL ISH TEST SAVOLLARI

1. Ikki yoki bir necha komponentdan iborat qattiq yoki suyuq gomogen sistemaga nima deyiladi?

- A. Emulsiya. B. Murakkab modda S. Aralashma.
D. Eritma.

2. Ikkita metallni suyuqlantirib aralashtirilganda qanday eritma hosil bo'ladi?

- A. Qattiq eritma. B. Suyuq eritma. S. Dag'al eritma.
D. Bufer eritma.

3. Eritmaning yoki erituvchining ma'lum massa miqdorida yoki ma'lum hajmida erigan modda miqdori eritmaning nimasi deyiladi?

- A. Zichligi. B. Qovushoqligi. S. Konstantasi.
D. Kongsintratsiyasi.

4. Eritma konsentratsiyasi erigan moddaning 1 litr eritmadagi mollar soni bilan ifodalansa, unga qanday konsentratsiya deyiladi?

- A. Massa ulush. B. Normall konsentratsiya. S. Molyar konsentratsiya.
D. Molyal konsentratsiya.

5. Eritma konsentratsiyasi erigan moddaning 1 litr eritmadagi ekvivalentlar soni bilan ifodalanishiga qanday konsentratsiya deyiladi?

- A. Massa ulush. B. Normal konsentratsiya. S. Molyar konsentratsiya.
D. Molyal konsentratsiya.

6. Eritmaning 1 millilitridagi erigan moddaning massa miqdori qanday konsentratsiyani ifodalaydi?

- A. Massa ulushni. B. Molyarlikni. S. Normallikni.
D. Titrni.

7. Eritmada eruvchanligidan ortiqcha modda erigan bo'lsa, bunday eritmaga qanday eritma deyiladi? Bunday eritma, odatda eritmani qizdirib hosil qilinadi, sovigandan keyin esa, beqaror holatga o'tadi.

- A. Suyultirilgan eritma. B. To'yingan eritma.
S. O'ta to'yingan eritma. D. Konsentrlangan eritma.

8. O'zgarmas haroratda ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning massasi shu gazning bosimiga to'g'ri proportsional bo'ladi. Bu qaysi qonunning ta'rif?

- A. Gess qonunining. B. Raul qonunining.
S. Genri qonunining. D. Genri – Dalton qonunining.

9. Gazlar aralashmasi eritilganda har qaysi gaz mustaqil ravishda eriydi, ya'ni bir gazning erishiga aralashmadagi boshqa gazlar hech qanday xalal bermaydi, erigan gazning miqdori uning partial bosimigagina proportsional bo'ladi. Bu ta'rif qaysi qonunning ta'rif?

- A. Raul qonunining.
B. Faradey qonunining. S. Genri qonunining.
D. Genri – Dalton qonunining.

10. Tarkibida bog'langan suv molekullari bor qattiq moddalarga nima deyiladi?

- A. Gigroskopik moddalar. B. Eruvchi moddalar
S. Erimaydigan moddalar. D. Kristallgidratlar.

11- Amaliy mashg'ulot.

Noelektrolit eritmalar va ularning xossalari.

Noelektrolitlarning ekvivalent elektr utkazuvchanligi solishtirma elektr utkazuvchanligining konsentratsiyaga nisbati bilan ifodalanadi.

Bir mol ekvivalent modda uchun xisoblangan elektr utkazuvchanlik usha moddaning ekvivalent elektr utkazuvchanligi deb ataladi. U quyidagicha ifodalanadi:

$$\lambda_v = \frac{X \cdot 1000}{c}$$

Bunda: λ_v —ekvivalent elektr utkazuvchanlik, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2$ (mol —
'kv) $^{-1}$ yoki $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2$ (mol—ekv) $^{-1}$
s—eritmada elektrolitning mol-ekv/l.

Elektrolitning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirilganda ortadi. Kolraush konuniga binoan elektrolitlarning cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr utkazuvchanligi kation va anionlarning xarakatchanligi yigindisiga teng:

$$\lambda_{\infty} = l_a + l_k \quad \text{ёки} \quad l_k = FV_k$$

$$l_a = FV_a$$

bundan

$$\lambda_{\infty} = F * V_k + F * V_a = F(V_k + V_a)$$

Bunda: F — Faradey soni (96500 kl);

V_k va V_a — kation va anionlar xarakatining absolyut tezliklari.

Suyultirilgan elektrolitlarning elektr utkazuvchanlik kiymatining cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr utkazuvchanlik kiymatiga nisbati kuchsiz elektrolitlarning xakikiy dissotsilanish darajasini kursatadi:

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

Kuch li elektrolitlar uchun formuladagi α kurinma (effektiv) elektrolitik dissotsilanish darajasini elektr utkazuvchanlik koeffitsienti xam deb ataladi va kuyidagicha ifodalanadi:

$$\psi_{\lambda} = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

Kuchsiz binar elektrolitlarning eritmalari suyultirilgan sari bu moddalarning dissotsilanish darajasi, ekvivalent elektr utkazuvchanligi ortadi. Dissotsilanish konstantasi uzgarmas temperaturada doimiy kiymatga ega buladi.

Dissotsilanish konstantasi K , α , λV va kondentratsiyalar (suyul tirilganda) ning uzaro boglikligi kuyidagi tenglama bilan kursatiladi:

$$K = \frac{\alpha^2 * C}{1 - \alpha}$$

bunda α urniga kiymat kuyilsa,

$$K_{dis} = \frac{(\lambda_v / \lambda_{\infty}) * C}{1 - \lambda_v / \lambda_{\infty}} \quad \text{ёки} \quad K_{dis} = \frac{\lambda_v^2 * C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda_v)}$$

Juda kup suyultirnlgan elektroliglar uchun S kichik buladi. Shuning uchun formula maxraji kiskartirilib,

$$K_{dis} = \frac{\lambda_v^2 * 1}{\lambda_{\infty} * V} \quad \text{kurinishida yoziladi.}$$

Kuchli elektrolitlar esa suyultirish konuniga buysunmaydi.

Eritmadarda elektr toki ionlar orkali utadi. Xar bir ion bilan tashilayotgan elektr mikdori ayni ionning tashish soni deyiladi va p bilan ishoralanadi. Demak, kationning tashish soni p_k , anionning tashish soni p_a bilan ishoralansa, ularning kiymati kuyidagi formulalar yordamida aniklanadi:

$$n_a = \frac{V_a}{V_a + V_k} \quad \text{bundan}$$

$$n_k = 1 - n_a + 1 - \frac{V_a}{V_a + V_k} \quad \text{buladi.}$$

bunda, V_a va V_k lar kation va anionlarning xarakat tezliklari.

Ionning absolyut xarakat tezligi deb, usha ion 1 sekundda 1 sm masofa bosganida elektr maydon kuchlanishining 1 V pasayishiga aytiladi. Ionlarning absolyut xarakat tezliklari $\text{sm}^3 \times \text{sek}^{-1} \text{V}^{-1}$ bilan ifodalanadi. Ionlarning xarakat tezliklari xar xil bulgani uchun elektroliz jarayonida anod va katodda ajralayotgan moddalarning unumi kamayishi xar xil buladi. Ularning boglikligini kuyidagi formuladan kurish mumkin:

$$\frac{\Delta C_a}{\Delta C_k} = \frac{V_k}{V_a}$$

$$\frac{\Delta C_k}{\Delta C_a + \Delta C_k} = \frac{V_a}{V_a + V_k} = n_a$$

$$\frac{\Delta C_k}{\Delta C_a + \Delta C_k} = \frac{V_a}{V_a + V_k} = n_k$$

Ionlar absolyut xarakat tezligining Faradey soniga kupayt-masi ionlarning xarakatchanligi deyiladi. Ionlar xarakatchanligidan foydalanib, ni aniklash formula yordamida.

Elektrolitning cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr utkazuvchanligi va ionlarni tashish soni ma'lum bulsa, elektrolit ionlarining xarakatchanligi kiymatini anitslash mumkin:

$$n_a = \frac{l_a}{\lambda_{\infty}} \text{ va } n_k = \frac{l_k}{\lambda_{\infty}}$$

Elektr utkazuvchanlik kiymatining uzgarishiga karab rangli elektrolitlarning titrlanish nuktasi aniklanadi, ya'ni elektr utkazuvchanlik konduktometrik titrlashda indikator vazifasini bajaradi

Titrlash nuktasini aniklash uchun grafik chiziladi. Abstsissalar ukiga elektr utkazuvchanlik kiynati, ordinatalar ukiga titrlash uchun sarflangan eritma xajmi kuyiladi.; Nuktalar birlashtirilganda xosil bulgan egri chizikning singan nuktasi asosida titrlashda ekvivalent nukda topiladi.

SHuningdek, noelektrolitlarning elektr utkazuvchandigidan foydalanib, kiyin eriydigan moddalarning eruvchanligi, ionlarning aktivlik koeffitsientlari va kompleks ionlarning bekarorlik konstantalarini aniklash mumkin.

1-misol. Elektr utkazuvchanlik ulchanadigan asbobga Na_2SO_4 eritmasidan kuyib, uning karshiligi ulchansa, 2,86 omga teng bulgan. Yuzasi 5,38 cm^2 , masofasi 0,82 sm bulgan elektrodlar oraligidagi elektrolitning solishtirma elektr utkazuvchanligi kanday?

Berilgan: $l = 0,82 \text{ cm}$; $S = 5,38 \text{ cm}^2$; $R = 2,86 \text{ cm}$.

Noma'lum: $x = ?$

Yechimi: $X = \frac{1}{R} * \frac{1}{S}$ dan solishtirma elektr utkazuvchanlik xisoblanadi:

$$\chi = \frac{1}{2.86} * \frac{0.82}{5.38} = 0.0533 = 5.33 \cdot 10^{-2} \text{ OM}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 5.33 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

2- misol. Elektr utkazuvchanlik ulchanadigan asbobga diametri 2,26 sm bulgan elektrodlar bir-biridan 1,68 sm uzoklikda joylashtirilgan bulib, asbob 0,05 n AgNO₃ eritmasi bilan tuldirilib, u orkali 0,5 V kuchlanishli 5,95 mA tok utkazidgan. Eritmaning solishtirma va ekvivalent elektr utkazuvchanliklari topilsin.

Berilgan: D= 2,26 cm; l = 1 6 8 cm; E=-0,5 B; J=5,95mA=0,00595 mA;

$$R = \frac{E}{J} = \frac{0.5}{0.00595} = 84.034 \text{ Om}$$

Noma'lum: X=?; $\lambda_v = ?$

Yechimi: 1) formuladan u. aniklanadi:

$$K = \frac{1.68}{2.26} = 0.7534$$

$$x = \frac{0.7434}{84.034} = 0.00885 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

2) $\lambda_v = \frac{x \cdot 1000}{c}$ $\partial a H$ ekvivalent elektr utkazuvchanlik xisoblanadi:

$$\lambda_v = \frac{0.00885 \cdot 1000}{0.05} = 177 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^2 (\text{mol} - \text{ekB})^{-1}$$

3-misol. 4.2%li KOH eritmasining 18°C dagi solishtirma elektr utkazuvchanligi 0,1464 $\text{Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, zichligi $1.033 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bulsa, eritmaning ekvivalent elektr utkazuvchanligi va OH⁻ ionlarining konsentratsiyasni kanday buladi?

Berilgan: m=42%; $\chi = 0.1464 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $p = 1.038 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$;

Noma'lum; $\alpha = ?$ $C'_{OH^-} = ?$; $\lambda_{\infty} = ?$; $\lambda_{\infty} = ?$

Yechimi: 1) 4,2% li eritmaning normal konsentratsiyasi aniklanadi:

$$C = \frac{m \cdot p \cdot 1000}{\rho_{\text{kon}} \cdot 100} = \frac{4.2 \cdot 1.038 \cdot 1000}{56 \cdot 100} = 0.7785 \text{ M}$$

2) formuladan ekvivalent elektr utkazuvchanlik xisoblanadi.

$$\lambda_v = \frac{0.1464 \cdot 1000}{0.7785} = 188.1 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^2 (\text{mоль} - \text{экв})^{-1}$$

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Eritma deb qanday sistemaga aytiladi?
2. Molyar qism nima?
3. Eritmalar hosil bo'lishi xaqidagi fizik va kimyoviy nazariyalar xaqida nimalar bilasiz?
4. Parsial mol kattaliklar nima va ularni ahamiyati qanday?
5. Gibbs-Dyugem tenglamasi va uning ahamiyati.
6. To'yingan bug' bosimi nima? U nimalarga bog'liq?
7. Suyultirilgan eritmalar muzlash xarorati qanday bo'ladi? qaynash haroratichi?

8. Osmos xodisasi, osmotik bosim to'g'risida nimalarni bilasiz?
9. Eritmalar qanday turlarga bo'linadi?
10. Raul qonuni xaqida nimalar bilasiz?
11. Genri qonuning matematik ifodasini keltiring va izohlang.
12. Taqsimlanish qonunini matematik ifodasini keltiring. Nernst va Shilov tenglamalarini izohlang.
13. Ekstraksiya nima? Ta'rifini va misollar keltiring.
14. Qattiq moddalarni suyuqliklarda erishi nimalarga bog'liq? Shreder tenglamasini izohlang.
15. Gazlarning suyuqlikda erishiga bosim qanday ta'sir etadi?

12- Amaliy mashg'ulot.

Noelektrolit eritmalar va ularning xossalriga doir masalalar yechish.

Kuchsiz binar elektrolitlarning eritmaları suyultirilgan sari bu moddalarning dissotsilanish darajasi, ekvivalent elektr utkazuvchanligi ortadi. Dissotsilanish konstantasi uzgarmas temperaturada doimiy kiymatga ega buladi.

Dissotsilanish konstantasi K , α , λ_V va kondentratsiyalar (suyul tirilganda) ning uzaro boglikligi kuyidagi tenglama bilan kursatiladi:

$$K = \frac{\alpha^2 * C}{1 - \alpha}$$

bunda α urniga kiymat kuyilsa,

$$K_{dis} = \frac{(\lambda_V / \lambda_{\infty}) * C}{1 - \lambda_V / \lambda_{\infty}} \quad \text{ёки} \quad K_{dis} = \frac{\lambda_V^2 * C}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_V)}$$

Juda ko'p suyultirilgan elektroliglar uchun S kichik buladi. Shuning uchun formula maxraji kiskartirilib,

$$K_{dis} = \frac{\lambda_V^2 * 1}{\lambda_{\infty} * V} \quad \text{kurinishida yoziladi.}$$

Kuchli elektrolitlar esa suyultirish konuniga buysunmaydi.

Eritmadarda elektr toki ionlar orkali utadi. Xar bir ion bilan tashilayotgan elektr mikdori ayni ionning tashish soni deyiladi va p bilan ishoralanadi. Demak, kationning tashish soni p_k , anionning tashish soni p_a bilan ishoralansa, ularning kiymati kuyidagi formulalar yordamida aniklanadi:

$$n_a = \frac{V_a}{V_a + V_k} \quad \text{bundan}$$

$$n_k = 1 - n_a + 1 - \frac{V_a}{V_a + V_k} \quad \text{buladi.}$$

bunda, V_a va V_k lar kation va anionlarning xarakat tezliklari.

Ionning absolyut xarakat tezligi deb, usha ion 1 sekunda 1 sm masofa bosganida elektr maydon kuchlanishining 1 V pasayishiga aytiladi. Ionlarning absolyut xarakat tezliklari $\text{sm}^3 \times \text{sek}^{-1} \text{ V}^{-1}$ bilan ifodalanadi. Ionlarning xarakat tezliklari xar xil bulgani

uchun elektroliz jarayonida anod va katodda ajralayotgan moddalarning unumi kamayishi xar xil buladi. Ularning bog'likligini quyidagi formuladan kurish mumkin:

$$\frac{\Delta C_a}{\Delta C_k} = \frac{V_k}{V_a}$$

$$\frac{\Delta C_k}{\Delta C_a + \Delta C_k} = \frac{V_a}{V_a + V_k} = n_a$$

$$\frac{\Delta C_k}{\Delta C_a + \Delta C_k} = \frac{V_a}{V_a + V_k} = n_k$$

Ionlar absolyut xarakag tezligining Faradey soniga kupayt-masi ionlarning xarakatchanligi .deyiladi. Ionlar xarakatchanligidan foydalanib, ni aniklash formula yordamida.

Elektrolitning cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr utkazuvchanligi va ionlarni tashish soni ma'lum balsa, elektrolit ionlarining xarakatchanligi kiymatini anitslash mumkin:

$$n_a = \frac{l_a}{\lambda_{\infty}} \text{ va } n_k = \frac{l_k}{\lambda_{\infty}}$$

Elektr utkazuvchanlik kiymatining uzgarishiga karab rangli elektrolitlarning titrlanish nuktasi aniklanadi, ya'ni elektr utkazuvchanlik konduktometrik titrlashda indikator vazifasini bajaradi

Titrlash nuktasini aniklash uchun grafik chiziladi. Abstissalar ukiga elektr utkazuvchanlik kiynati, ordinatalar ukiga titrlash uchun sarflangan eritma xajmi kuyiladi.; Nuktalar birlashtirilganda xosil bulgan egri chizikning singan nuktasi asosida titrlashda ekvivalent nukda topiladi.

SHuningdek, noelektrolitlarning elektr utkazuvchandigidan foydalanib, kiyin eriydigan moddalarning eruvchanligi, ionlarning aktivlik koefitsientlari va kompleks ionlarning bekarorlik konstantalarini aniklash mumkin.

1-misol. Elektr utkazuvchanlik ulchanadigan asbobga Na₂SO₄ eritmasidan kuyib, uning karshiligi ulchansa, 2,86 omga teng bulgan. Yuzasi 5,38 sma, masofasi 0,82 sm bulgan elektrodlar oraligidagi elektrolitning solishtirma elektr ugkazuvchanligi kanday?

Berilgan: $l = 0,82 \text{ cm}$; $S = 5,38 \text{ cm}^2$; $R = 2,86 \text{ cm}$.

Noma'lum: $x = ?$

Yechimi: $X = \frac{1}{R} * \frac{1}{S}$ dan solishtirma elektr utkazuvchanlik xisoblanadi:

$$\chi = \frac{1}{2,86} * \frac{0,82}{5,38} = 0,0533 = 5,33 * 10^{-2} \text{ OM}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 5,33 \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

2- misol. Elektr utkazuvchanlik ulchanadigan asbobga diametri 2,26 sm bulgan elektrodlar bir-biridan 1,68 sm uzoklikda joylashtirilgan bulib, asbob 0,05 n AgNO₃ eritmasi bilan tuldirilib, u orkali 0,5 V kuchlanishli 5,95 mA tok utkazidgan. Eritmaning solishtirma va ekvivalent elektr utkazuvchanliklari topilsin.

Berilgan: $D = 2,26 \text{ cm}$; $l = 168 \text{ cm}$; $E = -0,5 \text{ B}$; $J = 5,95 \text{ mA} = 0,00595 \text{ mA}$;

$$R = \frac{E}{J} = \frac{0,5}{0,00595} = 84,034 \Omega$$

Noma'lum: $X = ?$; $\lambda_v = ?$

Yechimi: 1) formuladan u. aniklanadi:

$$K = \frac{1,68}{2,26} = 0,7534$$

$$x = \frac{0,7434}{84,034} = 0,00885 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

2) $\lambda_v = \frac{x \cdot 1000}{c}$ $\partial a H$ ekvivalent elektr utkazuvchanlik xisoblanadi:

$$\lambda_v = \frac{0,00885 \cdot 1000}{0,05} = 177 \Omega^{-1} \text{cm}^2 (\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})^{-1}$$

1-misol. Elektr utkazuvchanlik ulchanadigan asbobga Na_2SO_4 eritmasidan kuyib, uning karshiligi ulchansa, $2,86 \Omega$ ga teng bulgan. Yuzasi $5,38 \text{ cm}^2$, masofasi $0,82 \text{ cm}$ bulgan elektrodlar oraligidagi elektrolitning solishtirma elektr ugkazuvchanligi kanday?

Berilgan: $l = 0,82 \text{ cm}$; $S = 5,38 \text{ cm}^2$; $R = 2,86 \Omega$.

Noma'lum: $x = ?$

Yechimi: $X = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$ dan solishtirma elektr utkazuvchanlik xisoblanadi:

$$x = \frac{1}{2,86} \cdot \frac{0,82}{5,38} = 0,0533 = 5,33 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = 5,33 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$$

2- misol. Elektr utkazuvchanlik ulchanadigan asbobga diametri $2,26 \text{ cm}$ bulgan elektrodlar bir-biridan $1,68 \text{ cm}$ uzoklikda joylashtirilgan bulib, asbob $0,05 \text{ M}$ AgNO_3 eritmasi bilan tuldirlib, u orkali $0,5 \text{ V}$ kuchlanishli $5,95 \text{ mA}$ tok utkazidgan. Eritmaning solishtirma va ekvivalent elektr utkazuvchanliklari topilsin.

Berilgan: $D = 2,26 \text{ cm}$; $l = 168 \text{ cm}$; $E = -0,5 \text{ B}$; $J = 5,95 \text{ mA} = 0,00595 \text{ mA}$;

$$R = \frac{E}{J} = \frac{0,5}{0,00595} = 84,034 \Omega$$

Noma'lum: $X = ?$; $\lambda_v = ?$

Yechimi: 1) formuladan u. aniklanadi:

$$K = \frac{1,68}{2,26} = 0,7534$$

$$x = \frac{0,7434}{84,034} = 0,00885 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

2) $\lambda_v = \frac{x \cdot 1000}{c}$ $\partial a H$ ekvivalent elektr utkazuvchanlik xisoblanadi:

$$\lambda_v = \frac{0,00885 \cdot 1000}{0,05} = 177 \Omega^{-1} \text{cm}^2 (\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})^{-1}$$

3-misol. 4.2%li KOH eritmasining 18°C dagi solishtirma elektr utkazuvchanligi $0,1464 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, zichligi $1.033 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ bulsa, eritmaning ekvivalent elektr utkazuvchanligi va OH ionlarining kontsenratsiyasn kanday buladi?

Berilgan: $m=42\%$; $\chi = 0.1464 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $\rho = 1.038 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$:

Noma'lum; $\alpha = ?$ $C'_{\text{OH}^-} = ?$; $\lambda_{\infty} = ?$; $\lambda_{\infty} = ?$

Yechimi: 1) 4,2% li eritmaning normal kontsentratsiyasi aniklanadi:

$$C = \frac{m \cdot \rho \cdot 1000}{\vartheta_{\text{кон}} \cdot 100} = \frac{4.2 \cdot 1.038 \cdot 1000}{56 \cdot 100} = 0,7785 \text{ н}$$

2) formuladan ekvivalent elektr utkazuvchanlik xisoblanadi.

$$\lambda_v = \frac{0,1464 \cdot 1000}{0,7785} = 188,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 (\text{моль-ЭКВ})^{-1}$$

3) Kolraush konuni asosida cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr utkazuvchanligi xisoblanadi:

$$\lambda_{\infty} = 6367 + 174 = 237,7 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 (\text{моль-ЭКВ})^{-1}$$

4) formuladan elektrolitning kurinma (effektiv) dissotsilanyash darajasi xisoblanadi:

$$\alpha = \frac{188,1}{237,7} = 0,7913 = 79,13\%$$

5) $C' = \alpha \cdot C$ dan ionlar kontsentratsmsi xisoblanadi:

$$C'_{\text{ион}} = 0,7913 \cdot 0,7785 = 0,616 \text{ мол-ион/л}$$

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR.

1. 25°C да 0,5 М глюкоза эритмасининг осмотик босими нимага тенг булади.
Жавоби: 1,24 МПа.

2. 293 К да 350 г H₂O да 16 г сахароза C₁₂H₂₂O₁₁ эриган булса, эритманинг осмотик босимини аникланг. Эритманинг зичлиги 1 гга тенг деб хисобланг.
Жавоби: 311 кПа.

3. 100 мл 0,3 М ли сахароза C₁₂H₂₂O₁₁ ни сувли эритмаси устига 300 мл сув кушилди. 25°C да хосил булган эритманинг осмотик босими нимага тенг булади?
Жавоби?: 309,6 кПа

4. Айрим сувли эритманинг 25°C даги осмотик босими 1,24 МПа га тенг. Шу эритманинг 0°C даги осмотик босимини хисобланг.
Жавоби: 1,14 МПа

5. 200 мл эритмада 2,80 г юкори молекулали модда тутувчи эритманинг 25°C даги осмотик босими 0,70 кПа га тенг, эриган модданинг молекуляр массасини топинг.
Жавоби: $4,95 \cdot 10^4$

6. 291 К да глицериннинг осмотик босими $0,039 \cdot 10^5$ Па га тенг, эритма 3 марта суюлтирилиб, харорати 310 К га кутарилса, осмотик босим канчага узгаради?

Жавоби: 99330 Па.

7. 293 К да шакар эритмасининг осмотик босими $1,066 \cdot 10^5$ Па га тенг. Шу эритманинг 273 К даги осмотик босими кандай?

Жавоби: $5,484 \cdot 10^5$ Па.

MUSTAQIL ISH TEST SAVOLLARI

1. Qattiq moddalar tarkibidagi suv molekulalariga qanday suv deyiladi?

- A. Gigroskopik suv B. Kristalizatsiya suvi.
S. Konstitutsiyaviy suv. D. Diffuziyaviy suv.

2. Bir modda zarrachalarining ikkinchi modda ichida taqsimlanishini ta'minlovchi jarayonni nima deyiladi?

- A. Konstraktsiya. B. Solvatlanish.
S. Diffuziya. D. Osmos.

3. Erituvchi zarrachalarining yarim o'tkazgich parda (membrana) orqali o'tish jarayoniga nima deyiladi?

- A. Diffuziya. B. Dissotsiatsiya. S. Osmos. D. Sedimentatsiya.

4. O'simliklar bargi tuzning quyuq eritmasiga tushirilsa, bu vaqtda suvning xo'jayradan eritmaga o'tishi sababli, xo'jaya qisqarib o'simlik pardasi burishib qoladi, bu hodisaga nima deyiladi?

- A. Dializ. B. Plazmoliz. S. Turgor hodisasi.
D. Peptizatsiya.

5. Kimyo fanida eritmaning muzlash shartlarini o'rganuvchi bo'limiga nima deyiladi?

- A. Tautomeriya. B. Kontraktsiya. S. Krioskopiya.
D. Ebulioskopiya.

6. Kimyo fanida eritmaning qaynash shartlarini o'rganuvchi bo'limiga nima deyiladi?

- A. Tautomeriya. B. Kontraktsiya. S. Krioskopiya.
D. Ebulioskopiya.

7. Eritmadagi vodorod ionlari kontsentratsiyasining teskari ishora bilan olingan unli logarifmi nima deb ataladi?

- A. Erish darajasi. B. Dissotsilanish darajasi.
S. Dissotsilanish konstantasi. D. Vodorod ko'rsatgich.

8. Rangi vodorod ionlarining kontsentratsiyasiga qarab o'zgaradigan moddalarga nima deb ataladi?

- A. Kuchli elektrolitlar. B. Peptizatorlar. S. Koagulyantlar.
D. Indikatorlar.

9. Kuchli asos va kuchli kislotaldan hosil bo'lgan tuz suvda eriganda qanday muhit hosil qiladi?

- A. Kuchsiz ishqoriy muhit. B. Kuchli ishqoriy muhit.
S. Kuchsiz kislotali muhit. D. Neytral muhit.

10. Kuchli asos va kuchsiz kislotaldan hosil bo'lgan tuz gidrolizlanganda eritma qanday muhitni ko'rsatadi?

- A. Ishqoriy muhitni. B. Kuchsiz kislotali muhitni.
S. O'rtacha kuchli kislotali muhitni. D. Kuchli kislotali muhitni.

Misol va masala

1. Quyidagi tuzlarning gidroliz reaksiyasini tuzing:

a) CH_3COONa ; b) Na_2CO_3 ; v) KHS .

Bu tuzlar uchun gidroliz konstantasini hisoblang.

2. Quyidagi birikmalar uchun dissosilanish tenglamalarini tuzing:

a) H_2CO_3 ; b) H_2S ; v) HCN ; g) H_2SiO_3 ; d) NH_4OH .

3. Agar HgCl_2 ning 0,01 M li eritmasidan tok o'tkazilsa, KCl ning shunday eritmasidagiga qaraganda lampochka kuchsizroq yonadi. Buning boisi nimada?

4. Ko'rsatilgan kolloidlarning qay biri gidrofil va qay biri gidrofob ekanligini aniqlang:

a) gomogenlashtirilgan sutdagi sariq yog';

b) jele;

v) kolloidal oltinning suvli eritmasi;

g) gogol-mogol.

5. Soch yuviladigan shampunlar odatda natriy laurilsulfat $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+]$ xilidagi yuvish vositasini saqlaydi. Shunday moddaning sochni tozalash sababini tushuntiring. Sochdan tabiiy moylarning yuvilib ketishi nimaga bog'liq?

6. Quyida keltirilgan ionlardan qaysi biri suvli eritmada kuchli gidratlanadi: K^+ ; Cs^+ ; Cu^{2+} ?

7. Muzlagan yo'lga MgCl yoki CaCl_2 kabi tuzlar sepilsa, muz eriydi. Jarayonni tushuntiring.

Masalan; 4.2%li NaOH eritmasining 18°C dagi solishtirma elektr utkazuvchanligi $0,1464 \text{ O}\cdot\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, zichligi $1.033 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ bulsa, eritmaning ekvivalent elektr utkazuvchanligi va OH^- ionlarining kontsenratsiyasni kanday buladi?

Berilgan: $m=42\%$; $\chi = 0.1464 \text{ O}\cdot\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $p=1.033 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$:

Noma'lum; $\alpha = ?$ $C'_{\text{OH}^-} = ?$; $\lambda_\infty = ?$; $\lambda_\infty = ?$

Yechimi: 1) 4,2% li eritmaning normal kontsentratsiyasi aniklanadi:

$$C = \frac{m \cdot p \cdot 1000}{\varrho_{\text{kon}} \cdot 100} = \frac{4.2 \cdot 1.033 \cdot 1000}{56 \cdot 100} = 0,7785 \text{ M}$$

2) formuladan ekvivalent elektr utkazuvchanlik xisoblanadi.

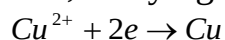
$$\lambda_v = \frac{0,1464 \cdot 1000}{0,7785} = 188,1 \text{ O}\cdot\text{M}^{-1} \text{ cm}^2 (\text{моль-ЭКВ})^{-1}$$

13- Amaliy mashg'ulot

EYuK qiymatini hisoblashni o'rganish.

Agar elektrodlar elektr oqimini o'tkazuvchi material (masalan, mis sim) bilan tutashtirilsa va bu simga elektrning mavjudligini bildiruvchi biror asbob(masalan, galvanometr) ulansa, bu asbob sim orqali elektr oqimi o'tayotganligini ko'rsatadi. Elektrodlar sim orqali tutashtirilganda quyidagi o'zgarishlar yuz beradi. Elektrodlarda hosil bo'lgan potentsiallarning qiymati har xil bo'lganligidan, ular baravarlashishga intiladi.

Rux elektrodining potentsiali mis elektrodining potentsialiga nisbatan manfiyroq. Bu potentsiallar baravarlashishi uchun rux elektrodning potentsiali musbatlashishi, mis elektrodning potentsiali manfiylashishi kerak, natijada elektronlar rux elektrodidan mis elektrodiga sim orqali o'ta boshlaydi. Shunday qilib, *elektrodlar tutashtirilgan simda elektronlar tutamining oqimi, ya'ni elektr oqimi paydo bo'ladi.* Elektronlarning rux elektrodan mis elektrodga o'tishi natijasida elektrodlarda elektr qo'sh qavatining muvozanati buziladi. Natijada mis elektrod manfiylashadi, rux elektrod esa musbatlashadi. O'z navbatida elektrodlarda buzilgan muvozanat tiklanishga intiladi. Mis elektrodga buzilgan muvozanatni tiklash uchun yangi Cu^{2+} Ionlari eritmadan mis elektrodga o'tirib, kelayotgan elektronlarni neytrallaydi:



ya'ni mis cho'kadi, rux elektrodga esa aksincha bo'ladi. Elektrodan eritmaga ketayotgan elektronlarning o'rnini qoplash uchun yangi Zn^{2+} ionlari eritmaga o'tib, elektrodga yangi elektronlarni qoldiradi:



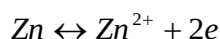
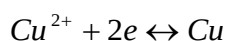
Shunday qilib, element ishlagan vaqtda mis elektrodga qaytarilish, rux elektrodga esa oksidlanish jarayoni boradi, ya'ni rux elektrokimyoviy eriydi. Moddalarning erituvchiga ion xolida o'tib erishiga elektrokimyoviy erish deyiladi. Masalan, AgCl holida emas, balki Ag^+ va Cl^- ion xolida eriydi. Elektrodga rux metali Zn holida emas, balki rux ioni Zn^{2+} ga o'tgan xolda eriydi.

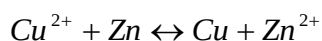
Har qanday galvanik elementning bir elektrodida oksidlanish, ikkinchi elektrodida qaytarilish jarayoni boradi. Qaytarilish jarayoni borgan elektrod musbat qutb(+), oksidlanish jarayoni borgan elektrod esa manfiy qutb(-) ishorasi bilan belgilanadi.

Agar galvanik element faqat elektr musbat(yoki elektr manfiy) elektrodlardan tuzilgan bo'lsa, elektr musbatligi kuchliroq elektrod musbat, elektr musbatligi kuchsizroq elektrod esa manfiy qutbli bo'ladi.

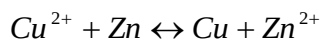
Demak, kuchlanishlar qatorida yuqorida turgan metl manfiy va pastda turgan metal musbat qutbli bo'ladi. Masalan, Zn va Ni elektrodlarda tuzilgan galvanik Ni musbat Zn musbat qutbli bo'ladi;

Agar musbat va manfiy elektrodlarda borayorgan kimyoviy jarayonlarning tenglamalari bir-biriga qo'shilsa, galvanik elementda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi.

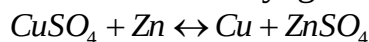




Demak, Daniel-Yakobi elementida elektr yurituvchi kuch quyidagi reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi:



Bu ionli reaksiya quyidagi molekular reaksiyaga muvofiq keladi:



Bu reaksiyani probirkada ham o'tkazish mumkin. Lekin bunda elektr oqimi hosil bo'lmaydi. Chunki probirkada reaksiya o'tkazilganda oksidlanish va qaytarilish reaksiyalar bir joyda boradi va elektronlar qaytaruvchidan oksidlovchisiga bevosita o'tadi. Galvanic elementda esa oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ikki joyda boradi va elektronlar qaytaruvchidan oksidlovchiga ularni tutashtiruvchi sim orqali o'tadi.

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

Mustaqil ishlash uchun masalalar.

1) Kolraush konuni asosida cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr utkazuvchanligi xisoblanadi:

$$\lambda_{\infty} = 6367 + 174 = 237,7 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 (\text{моль-ЭКВ})^{-1}$$

2) formuladan elektrolitning kurinma (effektiv) dissotsilanyash darajasi xisoblanadi:

$$\alpha = \frac{188,1}{237,7} = 0,7913 = 79,13\%$$

5J C' = $\alpha \cdot C$ dan ionlar kontsentratsmsi xisoblanadi:

$$C'_{\text{uon}} = 0,7913 \cdot 0,7785 = 0,616 \text{ мол-ион/л}$$

Galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi **kompensatsion** usulda quyidagicha aniqlanadi:

- akkumlyator simlar orqali qarshilik ko'prigining **A** va **B** tomonlariga ulanadi, so'ngra qarshilik ko'prigining chap tomoni (**A**) Veston elementining *musbat qutbiga* ulanadi. Veston elementining *manfiy qutbi* esa galvanometr va telegraf kalit (**K**) orqali harakatchan kalit (*surgich* **C**) ga ulanadi.

Elektr yurituvchi kuchni o'lchash quyidagicha amalga oshiriladi:

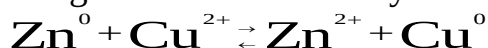
galvanometr strelkasini qo'yib yuborib, knopka orqali uni **nol nuqtaga** keltiriladi. So'ngra akkumlyator ulanadi. Kalit orqali galvanometr ham ulanib, uni strelkasini harakati kuzatiladi. Agar qarshilik ko'prigining **A** qismidan tok o'tsa, galvanometr strelkasi suriladi. Shundan so'ng surgichni o'ng va chapga surib shunday holat topiladiki (**C- kompensatsiya nuqtasi**), bunda zanjirda tok bo'lmasin. Binobarin, bunday holatda galvanometr strelkasi ham nol nuqtada to'xtaydi.

Akkumlyator bevosita o'lchov vaqtidagina ulanib, boshqa vaqt uzib qo'yiladi.

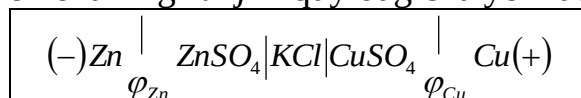
Tekshiruvchi element sifatida Daniel-Yakobi elementi olinadi. Bu 1n rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux va 1n mis sulfat eritmasiga tushirilgan mis plastinkalaridan tashkil topgan. Eritmalar o‘zaro *agar-agar ivig‘i* va **KCl** ning to‘yingan eritmasi bilan to‘ldirilgan tuz ko‘prigi orqali birlashtiriladi. Kaliy xlorid bog‘lovchi o‘tkazuvchi vazifasini o‘taydi.

Daniel-Yakobi elementidagi ikkita bir-biriga tegib turuvchi eritmalar (1n rux sulfat va 1n mis sulfat) chegarasida **diffuzion potensial** vujudga kelishi mumkin. Kaliy xlorid eritmasi ana shu diffuzion potensialni yo‘qotishga xizmat qiladi.

Daniel-Yakobi elementining EYuK ushbu reaksiya tufayli vujudga keladi:



Daniel-Yakobi elementining *zanjiri* quyidagicha yoziladi.



EYuK ni **to‘g‘ridan - to‘g‘ri** usulda aniqlash uchun, dastlab sxemaga normal **Veston elementi** ulanadi, uni EYuK ma’lum – $E_w = 1,0183 \text{ V}$ ga teng:

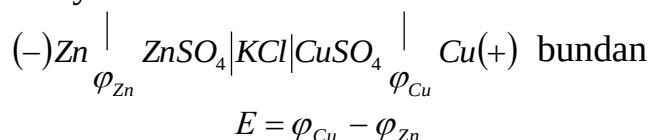


So‘ngra, kompensatsiya nuqtasi (**AC**) topildi. Olaylik, u **AC** masofada joylashgan bo‘lsin. Keyin normal Veston elementi o‘rniga sxemaga Daniel-Yakobi elementi ulanadi va uning uchun ham kompensatsiya nuqtasi (**AC₁**) aniqlanadi.

Proporsiya orqali tekshiruvchi elementning EYuK aniqlaniladi:

$$\begin{aligned} AC_w - E_w &= 1,0183 \\ AC_1 - E_x & \end{aligned} \quad X = E_x = \frac{1,0183 \cdot AC_1}{AC_w}$$

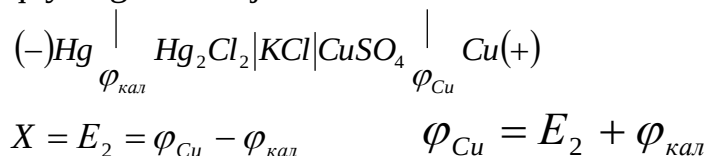
Additivlik (yig‘indi) usuli. Daniel–Yakobi elementining EYuK ni **additivlik** (*yig‘indi*) qonunidan foydalanib ham aniqlash mumkin. Buning uchun **alohida olingan elektrod potentsiallaridan** foydalaniladi:



Buning uchun taqqoslash elektrodi yordamida zanjir tuziladi.

Bu ishda taqqoslash elektrodi sifatida kalamel $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ elektrodidan foydalaniladi. Kalamel elektrodining potensial farqi normal vodorod elektrodiga nisbatan 20°C da $\varphi_{\text{kall}} = 0.2486 \text{ V}$ ga teng.

Mis elektrodining potensialini aniqlash uchun rux elektrodi kalamel elektrodiga bilan almashtirilib, quyidagicha zanjir tuziladi:



Bu element uchun ham sxema yordamida kompensatsiya nuqtasi (**AC₂**) topiladi va EYuK (**E₂**) hisoblanadi:

$$AC_w - E_w = 1,0183 \quad X = E_2 = \frac{1,0183 \cdot AC_2}{AC_w}$$

$$AC_2 - E_2$$

Rux elektrodini potensialini aniqlash uchun, endi mis elektrodini o'rniga kalomel elektrodini ulanadi va zanjir tuziladi:



Tuzilgan zanjir uchun kompensatsion nuqta (AC_3) topiladi va EYuK (E_3) hisoblanadi:

$$X = E_3 = \varphi_{kal} - \varphi_{Zn} \quad \varphi_{Zn} = \varphi_{kal} - E_3$$

$$AC_w - E_w = 1,0183 \quad X = E_3 = \frac{1,0183 \cdot AC_3}{AC_w}$$

$$AC_3 - E_3$$

Aniqlangan φ_{Cu} va φ_{Zn} qiymatlari quyidagi formulaga qo'yilib, Daniel-Yakobi elementining EYuK hisoblab topiladi: $E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$

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



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

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



elementning EYuK $E_q = 1,087$ volt.

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

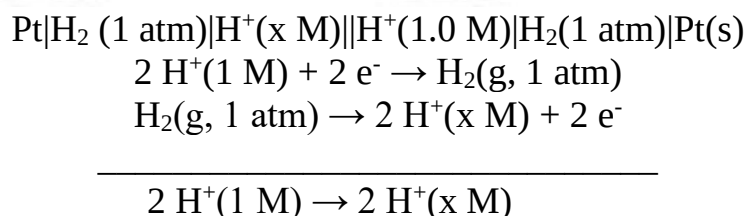
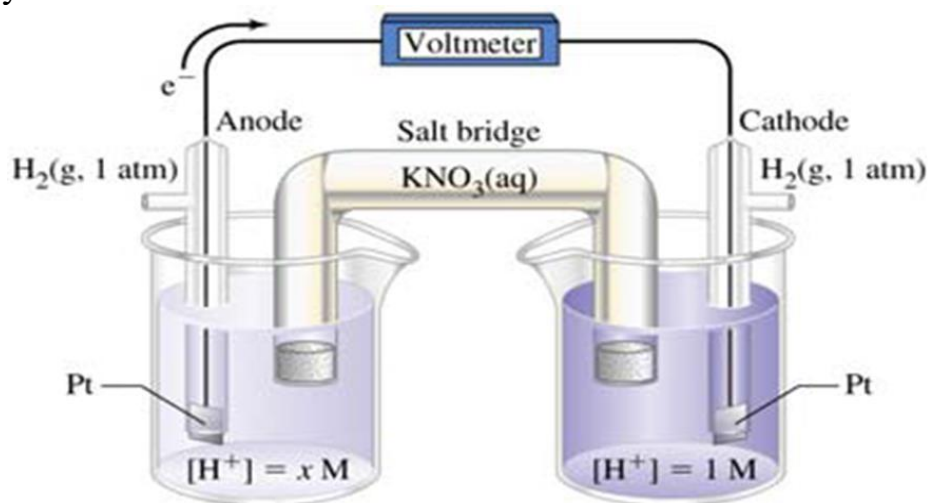


Konsentratsion galvanik elementlar. Konsentratsion galvanik elementlarning qutblarida bir-biriga qarama-qarshi kimyoviy reaksiya boradi. Shuning uchun element ishlaganda borayotgan umumiy reaksiyani bilish uchun elektrodlarda borayotgan reaksiyalar qo'shilganda hech qanday reaksiya bormayotgandek ko'rinadi.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

Konsentratsion galvanik elementlar ikki xil bo'ladi:

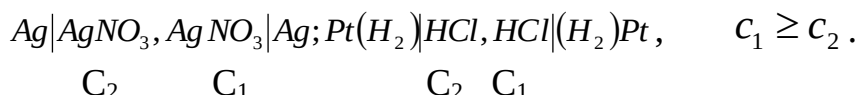
1) *ion tashib ishlovchi elementlarda* turli konsentratsiyali bir xil elektrolit eritmalariga elektrodlar tushirilgan bo'ladi va bu eritmalar bir-biri bilan bevosita tegib turadi, demak, *diffuzion potentsial ham hosil bo'ladi*;

2) *ion tashimasdan ishlovchi elementlarda* turli konsentratsion elektrolit eritmalar bir-biri bilan bevosita tegib turmaydi⁸, demak, diffuzion potentsial vujudga kelmaydi.

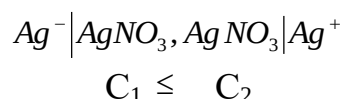


15.5-rasm. Concentration Cells. Two half cells with identical electrodes but different ion concentrations

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



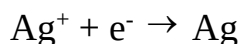
Eritmalarning konsentratsiyasi har xil bo'lganligidan, termodinamikaning II qonuniga muvofiq, konsentratsiyalar o'z-o'zidan baravarlashadi. Ma'lumki, o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar natijasida sistema foydali ish bajaradi. Demak, bu xil elementlarda elektr yurituvchi kuch elektrolitlar konsentratsiyasining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



Elektrodlarning ikkalasi ham elektr musbat bo'lganligidan ular musbat zaryadlanadi. Lekin $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^+}$ (15.1)

tenglamaga muvofiq bu elektrodalarda vujudga kelgan potentsiallarning qiymati har xil bo'ladi. Konsentratsiyasi C_1 bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodga hosil bo'lgan potentsial, konsentratsiyasi C_2 bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodga hosil bo'lgan potentsialga qaraganda musbatroq, ya'ni kattaroq qiymatga ega bo'ladi. Bu elektrodlar sim orqali tutashtirilsa, potentsiallar tenglashishga intilib, elektronlar musbat zaryadi kichik elektrodan musbatliligi kattaroq elektrodga o'ta boshlaydi. Shunday qilib, elektr oqimi hosil bo'ladi.

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



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



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

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

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

EYuK qiymatini hisoblashga doir masalalar yechish.

Galvanic elementning elektr yurituvchi kuchini ikki usul bilan: 1)elementda borayotgan kimyoviy reaksiyaga $E = E_0 - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i$ tenglamani tadbiq etish va 2)elektronlarning potentsiallari asosida $\pi = \pi_0 - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i$ tenglamadan foydalanish yo'li bilan hisoblash mumkin.

Birinchi usul:

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

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

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

Agar:

$$a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1 \quad \text{yoki} \quad a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}}$$

bo'lsa,

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

bo'ladi. Bundan:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a = E_0$$

kelib chiqadi.

E_0 —eritmalarida ionlarning aktivligi o'zaro teng yoki har qaysi ionning aktivligi 1 ga teng bo'lganda vujudga keladigan elektr yurituvchi kuch bo'lib, normal (standart) elektr yurituvchi kuch deb ataladi. Demak,

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

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

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

$$E = \pi_{Cu} - \pi_{Zn} \pm \pi_D$$

bu yerda, π_{Cu} va π_{Zn} elektrodlarining potentsiallari, π_D — diffusion potensial. Agar diffusion potensial yo'qotilgan bo'lsa:

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

bo'ladi. $\pi = \pi_0 + \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_{M^+}$ tenglamadan π_{Cu} va π_{Zn} ning qiymatlari yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

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

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

ishoralansa,

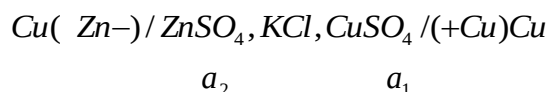
$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

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

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

bo'ladi. a_1, a_2 – musbat va manfiy qutbdagi eritmalarining aktivligi (konsentratsiyasi).

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



bu yerda, a_1 va a_2 eritmalarining normal konsentratsiyasi; tuz ko'prigidagi KCl har xil konsentratsiyada bo'lishi mumkin. Odatda, KCl ning konsentratsiyasi 1n yoki 0,1 n bo'ladi. Eritmalar orasida vergul ishorasi eritmalarining galvanik elementda bir-biriga tegib turganini ko'rsatadi.

Elektrokimyoviy zanjirning elektr yurituvchi kuchi musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin. Agar elektron eritmaga chap tomonda yozilgan elektrodan o'tib, o'ng tomonda yozilgan electron tomon harakat qilsa, tashqi zanjirda electron ham shu tomon harakat qiladi va $\mathcal{E}_{\text{IOK}}$ musbat hisoblanadi.

Yuqorida yozilgan galvanik elementning $\mathcal{E}_{\text{IOK}} E = \pm 1,087$ voltga teng.

Aks holda $\mathcal{E}_{\text{IOK}}$ manfiy hisoblanadi. Masalan:



elementning $\mathcal{E}_{\text{IOK}} E = - 1,087$ volt.

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



Misollar

1. Temperatura koeffitsenti 2 bo'lgan reaksiyada $A_{2(g)} + B_{(g)} = AB_{2(g)}$ boshlang'ich moddalarning konsentra-tsiyasi ikki marta oshirilsa va temperatura 400C ga pasaytirilsa reaksiyaning tezligi qanday o'zgaradi?
2. H_2SO_4 kislotaning 300g 20%li eritmasiga necha gramm sulfat angidrid shimdirilganda 60%li sulfat kislota eritmasi hosil bo'ladi?

Mavzu bo'yicha nazorat savollar.

1. Kimyoviy galvanik element deb qanday qurilmaga aytiladi?
2. Konsentratsion element deb qanday elementga aytiladi? Bu elementlarda E.Y.K. qanday vujudga keladi.?
3. Elektrolit tashimasidan ishlovchi konsentratsion elementga misol keltiring.
4. Potensiometrik o'lchashlar nimaga asoslangan?
5. Qanday kattaliklar (ko'rsatkichlar)ni potensiometrik usulda aniqlash mumkin?

6. Yakobi-Daniel galvanik elementni tuzilishi va ishlash tamoyilini tushuntiring.
7. Qaysi elektrod musbat, qaysi biri manfiy bo'lishini oldindan qanday aytib berish mumkin?
8. Yakobi-Daniel elementida membrana o'rniga metal o'tkazgich qo'yilsa element ishlaydimi yoki yo'qmi?
9. Veston elementi tuzilishi, unda boradigan kimyoviy reaksiyani keltiring. Bu qurilma nima uchun ishlatilishini izohlang.
10. Elektrolit tashib ishlovchi konsentratsion elementni tushuntiring.

14- Amaliy mashg'ulot

Kimyoviy reaksiyalar tezligiga haroratning ta'sirigava aktivlanish.

Kimyoviy reaksiyalar tezligi haqidagi ta'limot kimyoviy kinetika deb ataladi.

Kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanadi. Konsentratsiya hajm birligidagi modda miqdoridir. Masalan, 100 litr gazda 2 mol karbonat angidrid aralashgan bo'lsa, karbonat angidridning konsentratsiyasi $2/100 = 0,02$ mol bo'ladi. Shunday qilib, kimyoviy reaksiya tezligini o'lchashda moddalar konsentratsiyasini $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hisobida vaqt birligi esa sekund, minut, soat, sutkalar hisobida olinadi. Reaksiya tezligi unda ishtirok etayotgan qaysi modda miqdorini o'lchash qulay bo'lsa, o'sha modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi reaksiya davom etgan sari kamayadi: mahsulotlarniki, aksincha, ortib boradi. Ko'pincha dastlabki moddalar konsentratsiyasining kamayishidan foydalaniladi. Masalan, agar reaksiyaning tezligi minutiga $0,3 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ bo'lsa, 1 litrdagi dastlabki moddaning konsentratsiyasi har minutida $0,3 \text{ mol}$ kamayadi. Natijada har bir vaqt birligida reaksiya turlicha tezlikda boradi. Shuning uchun reaksiyaning haqiqiy tezligi (yoki ayni ondagi tezligi) va o'rtacha tezligi degan tushunchalar kiritilgan. Agar modda konsentratsiyasining cheksiz qisqa vaqt d/τ ichida o'zgargan cheksiz kichik miqdori d/s bo'lsa, reaksiyaning haqiqiy tezligi:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

bilan ifodalanadi. Agar moddaning konsentratsiyasi τ_1 dan τ_2 ga qadar o'tgan ma'lum vaqt ichida C_1 dan C_2 gacha o'zgarsa reaksiyaning o'rtacha tezligi:

$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalarni kinetik jihatdan bir qancha guruxlarga bo'lish mumkin. Bu hol ma'lum reaksiyalar orasida umumiylik borligini ko'rsatadi. Bu umumiylikka sabab moddalarning reaksiyaga kirishish xususiyatlari orasida o'xshashliklar mavjudligidir.

Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflarga ajratilishini (klassifikatsiyasini) dastlab **Vant-Goff** taklif qildi. Vant-Goff klassifikatsiyasida reaksiyaning meyorlar darajasida (normal) borishiga xalal beruvchi va uni murakkablashtiruvchi ta'sirlar (reaksiya vaqtida chiqadigan issiqlik, avtokataliz, idish devorlarining ta'siri va boshqalar) xisobga olinmagan.

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan **molekulyarligi va tartibi bilan xarakterlanadi**.

Kimyoviy reaksiya molekulyarligi deganda bitta elementar aktda to'qnashgan molekulalar soni tushuniladi. Molekulyarligi bo'yicha

- monomolekulyar(bir),
- bimolekulyar(ikki),
- trimolekulyar(uch)reaksiyalar uchraydi.

Tajribada uch molekulali reaksiyalardan yuqori molekulyar reaksiyalar uchramaydi. Chunki uchdan ortiq molekulaning bir vaqtda to'qnashuvi ehtimoldan uzoq.

Odatda, ko'pchilik reaksiyalar bimolekulyar bo'ladi. Ko'pincha reaksiya tenglamasi reaksiyada bir qancha molekula ishtirok etishini ko'rsatadi. Reaksiya tenglamasiga qaraganda reaksiya ko'p molekulali bo'lishi kerak edi, lekin haqiqatda ko'p molekulali bo'lmaydi. Tenglamada ko'rsatilgan molekulalarning hammasi bir vaqtda reaksiyaga kirishadi deb bo'lmaydi. Reaksiya esa birin-ketin yoki parallel boradigan bir `ancha oddiy reaksiyalarning majmuidan iborat bo'ladi. Yuzaki qaraganda, reaksiyaning bunday murakkab yo'llar bilan borishi uni sustlashishiga olib keladi, deb o'ylash mumkin, lekin ko'pincha reaksiya tezligi bunday murakkab yo'llar bilan borganda birdaniga borgandagiga qaraganda ortiq bo'ladi. Quyida statik sharoitda boradigan reaksiyalarning rasmiy kinetikasini ko'rib chiqamiz.

REAKTSIYA TEZLIGIGA KONTSENTRATSIYANING TA'SIRI.

Reaksiya tezligiga reaksiya kirishayotgan moddalarning kontsen-tratsiyalari katta ta'sir ko'rsatadi. Gomogen (bir jinsli) sistemalar qatoriga, masalan, gazlar aralashmasi, tuz yoki qand eritmasi (umuman eritmalar) kiradi. Xossalari jihatidan o'zaro farq qiladigan va bir-biridan chegara sirtlari bilan ajralgan ikki yoki bir necha qismlardan tuzilgan sistema geterogen (ko'p jinsli) sistema deb ataladi. Masalan, suv bilan muz, o'zaro aralashib ketmaydigan ikki suyuqlik (bir idishdagi simob va suv) va qattiq jismlarning aralashmalari geterogen sistema-lardir.

Geterogen sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlari bilan ajralgan gomogen qismi faza deb ataladi. Demak, gomogen sistema bir fazadan, geterogen sistema esa bir necha fazadan iborat.

Reaksiya tezligiga kontsentratsiyaning ta'sir etish sababi shundaki, moddalar orasida o'zaro ta'sir paydo bo'lishi uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalarning zarrachalari bir-biri bilan to'qnashadi. Ammo to'qnashuv-larning hammasi ham kimyoviy reaksiyaga olib kelavermaydi, barcha to'qnashishlarning oz qismigina reaksiyaga olib keladi. Vaqt birligi ichida yuz beradigan to'qnashishlarning soni o'zaro to'qnashayotgan zarrachalarning kontsentratsiyalariga proporsional bo'ladi. Bu son qanchalik katta bo'lsa, moddalar orasidagi o'zaro ta'sir shunchalik shiddatli bo'ladi, ya'ni kimyoviy reaksiya shunchalik tez boradi.

Misollar

1. 14. Massasi 480 gramm 5%li bo'lgan natriy xlorid eritmasini tayyorlash uchun kerak bo'ladigan tuzning massasini toping?
2. 27 gramm NaCl 73 gramm suvda eritildi. Shu eritmaning % kontsentratsiyasini toping?
3. 6,2 g nomalum modda yonganda 8,8 g karbonat angidrid, 9 g suv va 2,8 g azot hosil bo'lsa, uning empirik formulasini toping.
4. Reaksiya unumi 75% bo'lsa, 32,8 g CH_3COONa dan qancha hajm (l, n.sh) metan olish mumkin?
5. AlCl_3 (100 ml, 0,3 mol/l) va NaOH (600 ml 0,2 mol/l) eritmaları aralashtirildi va ushbu eritmalar orqali zichligi 2,085 g/l (n.sh) bo'lgan HBr va O_2 dan iborat 2,24 litr aralashma o'tkazildi. So'ngi eritmadagi cho'kmaning massasini (g) hisoblang.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Formal kinetika deb nimaga aytiladi?
2. Reaksiya tezligi nima?
3. Kimyoviy reaksiyalar kinetik sinflanishini tushuntiring (molekulyarligi, tartibini izoxlang).
4. Mono -, bimolekulyar reaksiyalar tezlik konstantalari tenglamalarini keltirib izoxlang.
5. Qaytar reaksiyalar tezliklarini izoxlang.
6. Paralel reaksiyalar tezliklari xaqida, ularning tezlik konstantalari xaqida nimalar bilasiz?
7. Konsukativ reaksiyalarda oraliq moddalarni eng ko'p xosil bo'lish vaqtlarini qanday aniqlash mumkin?
8. Tezlik konstantasini mohiyatini izohlang.
9. Qanday reaksiyalar oddiy reaksiyalar deb ataladi?
10. Borayotgan reaksiyani paralel yoki ketma-ketli ekanligini qanday aniqlasa bo'ladi?
11. Vant – Goff qoidasini tushuntirib, uning ta'rifi va tenglamasini ko'rsating.
12. Arrenius – Vant – Goff qonunini tushuntiring, u qanday tenglamaga ega?
13. Aktiv to'qnashishlar nazariyasi nimalarni tushuntiradi?
14. Qanday to'qnashishlarga effektiv to'qnashishlar deyiladi.
15. Qanday energiyaga aktivlanish energiyasi deyiladi?
16. Arrenius tenglamasi nimani ifodalaydi?
17. Reaksiyani tezlatish uchun qanday tadbirlar amalga oshiriladi?
18. O'tar holat yoki aktiv kompleks nazariyani tushuntiring, bu nazariya aktiv to'qnashishlar nazariyasidan nima bilan farq qiladi?

15- Amaliy mashg'ulot

Kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'siriga doir masalalar yechish.

MASSALAR TA'SIRI QONUNI

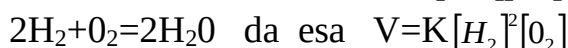
Kimyoviy reaksiyaning tezligi o'zgarmas haroratda reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyalarining ko'paytmasiga to'g'ri proporsionaldir. Bu qonun Guldberg va Vaage tomonidan ta'riflangan. Masalan, $A+B=AB$ sxema shaklida yozilgan reaksiya tezligi:

$$V = K [A] \cdot [B]$$

bu yerda K - proporsionallik koefitsienti, uni reaksiya tezlik konstantasi ham deyiladi. K - reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiatiga, kata-lizatorning ishtirok etish-etmasligiga bog'liq, ammo reaksiyada qatna-shuvchi moddalar kontsentratsiyasiga bog'liq emas.

Agar $[A]=[B]=1$ bo'lsa, $V = K$ bo'ladi.

Demak, kimyoviy reaksiyaning tezlik konstantasi reaksiyaga kirishuvchi har qaysi moddaning kontsentratsiyasi 1 mol/l bo'lgan holdagi reaksiya tezligiga son jihatidan tengdir. Buni quyidagi reaksiya yordamida ko'rib chiqish mumkin:



$$\text{Umumiy holda: } mA + nB = pC + dD \quad V = K [A]^m [B]^n$$

Tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalaydigan bu tenglama Arrenius-Vant Goff qonuni deb ataladi.

Agar bu tenglama ikki xil harorat uchun yozilsa:

$$\ln k_1 = \ln z - \frac{A}{RT_1} \quad \ln k_2 = \ln z - \frac{A}{RT_2}$$

bo'ladi. Birinchi tenglamadan ikkinchi tenglama ayrilsa:

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \lg \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \right\} \quad (17.2)$$

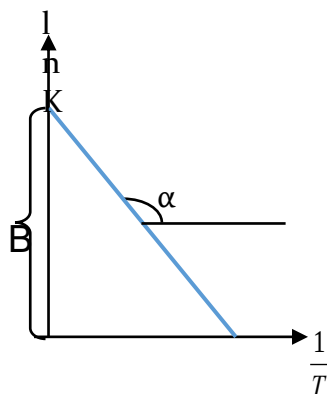
kelib chiqadi. Demak:

$$A = \frac{2,3R \lg k_1 / k_2}{1/T_2 - 1/T_1} \quad \text{bo'ladi} \quad (17.3)$$

A –aktivlanish energiyasi kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun zarur bo'lgan eng kichik qo'shimcha energiyadir. Aktivlanish energiyasi 1g-mol modda uchun xisoblanadi va joulda o'lchanadi. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi qancha katta bo'lsa, reaksiyaning tezligi shuncha kichik bo'ladi, reaksiya sust boradi, Aktivlanish energiyasi kichik bo'lgan reaksiyalar tez boradi.

(17.1) tenglamaning grafik ifodasi **17.1-rasmda** berilgan. Abstsissalar o'qiga $\frac{1}{T}$ ning qiymati, ordinatalar o'qiga esa turli haroratdagi k ning qiymati qo'yilsa, to'g'ri

chiziq hosil bo'ladiyu Bu chiziqning abstsissalar o'qi bilan hosil qilgan tangens burchagi α bo'lsa, demak, bu grafikdan **A**- ning qiymatini hisoblab topish mumkin. Ordinatalar o'qidagi kesma esa **tga** ga teng bo'ladi. **A** va **z** miqdorining fizik ma'nosini Arrenius ochib bergan edi. Bu to'g'rida keyingi paragraflarda bayon etiladi.



35.1-rasm. Haroratning tezlik konstantasiga ta'siri

Demak, har doimo harorat 10°C ga oshsa, reaksiya tezligi ikki barobar ortadi. Bu qoidaga ko'pincha oddiy reaksiyalarni borishi bo'ysunadi. Masalan, metilasetatni nisbatan 1,82 marotaba ko'pdir, shuningdek, saxarozani shunday haroratlarda gidrolizlanishi esa 4,13 marotaba ortiqdir.

Aktiv to'qnashishlar nazariyasi

Moddalarning reaksiyaga kirishishi uchun birinchi shart yuqorida aytib o'tilganidek, molekulalar (zarrachalar)ning bir-biri bilan **o'zaro to'qnashishidir**. Vaqt birligida to'qnashishlar sonini hisoblab chiqish mumkin. Gaz molekulalarining o'zaro to'qnashuvini hisoblash oson bo'lganligidan misol tariqasida $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ reaksiyasini tekshirib ko'raylik. Agar vodorod va yod bug'ining parsial bosimlari yig'indisi atmosfera bosimiga teng bo'lsa, ular molekulalarining o'zaro to'qnashish soni bir sekunda (18°C da) $5 \cdot 10^9$ ga yoki taxminan 10^{10} ga teng bo'ladi. Demak, har bir to'qnashish natijasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lganda edi, bu reaksiya juda tez borib, taxminan 10^{-10} sekunda tamom bo'lar edi. Vaholanki, kuzatilgan tezlik bu tezlikdan bir necha marta kam ekanligini ko'rsatadi. Demak, sodir bo'lgan to'qnashishlarning hammasi ham o'zaro kimyoviy ta'sirga olib kelavermaydi, balki juda kam qismigina kimyoviy reaksiyaga sabab bo'ladi.

Arrenius: «Normal molekulalar bilan bir qatorda katta energiyaga ega bo'lgan aktiv molekulalar ham mavjud va shunday aktiv molekulalar to'qnashgandagina kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi» degan edi. Aktiv molekulalarda ortiqcha energiya bo'lib, ularda katta kinetik energiya yoki katta tebranma energiya, yoxud yuqori energetik darajadagi elektronlar bo'ladi va buning hisobiga normal molekulalar aktiv molekulalarga aylanadi, hamda kimyoviy to'qnashishlarga sabab bo'ladi. Normal molekulalarning aktiv molekulalarga aylanish jarayoni aktivlanish deb ataladi.

Kimyoviy reaksiyalarga olib kelgan to'qnashishlar **effektiv (unumli) to'qnashishlar** deyiladi. **To'qnashishlarning kimyoviy reaksiyalarga olib kelishi uchun bu to'qnashishlarda ma'lum minimum energiya ajralib chiqishi kerak. Bu minimum**

energiya aktivlanish energiyasi deyiladi. Demak, effektiv to‘qnashishlardagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi. Ma'lum minimum energiyasi bo‘lgan aktiv molekulalar to‘qnashgandagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi va kimyoviy reaksiya sodir bo‘ladi. Aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi uchun to‘qnashuvchi molekulalar eng kamida ε energiyasiga (molekulalarning o‘rtacha energiyasidan ortiqcha energiyaga) ega bo‘lishi kerak, deb faraz qilaylik.

Misollar

1. S bug‘i tarkibidagi bitta molekulaning (S_x) massasi $42,56 \cdot 10^{-26}$ kg gat eng bo‘lsa, x ning qiymatini hisoblang (S atomining massasi $5,32 \cdot 10^{-26}$ kg).
2. 400 g 16,5 % li HCl kislota eritmasiga necha gramm HCl yuttirilganda 36,5% li eritmaga aylanadi?
3. 2 litr 0,005 mol/l li natriy tiosulfat va etarli miqdorda olingan suyultirilgan sulfat kislota aralashtirildi. Reak-siyada hosil bo‘lgan (ma‘lum vaqt o‘tgandan so‘ng) gaz va cho‘kmaning massasini (g) hisoblang.
4. 15,9 g aromatic uglevodorod $KMnO_4$ bilan oksidlani-shidan hosil bo‘lgan aromatik kislota to‘liq neytrallash uchun 15% li 112g KOH eritmasi sarflangan bo‘lsa, bosh-lang‘ich aromatic uglevodorod(lar) strukturasini toping.
5. 1,25 molyarli sulfat kislota eritmasi olish uchun 1 litr 0,8 molyarli sulfat kislota eritmasidan 40 A tokni qancha vaqt (sekund) davomida o‘tkazish lozim?
6. $^{238}U + x^1n = y e^- + ^{244}Cm$ Ushbu yadro reaksiyasi asosida 9,52 mg uran emirilishidan necha dona elektron hosil bo‘ladi?
7. Kaliy permanganatning sulfat kislota ishtirokida natriy peroksid bilan reaksiyasida 5,6 litr gaz ajraldi. Reaksia natijasida qaytarilgan moddaning massasini (g) hisoblang.
8. Titan 50%li sulfat kislota eritilgandan so‘ng umumiy massasi 52,8 g bo‘lgan teng miqdordagi (mol) titan(II) va titan(III) sulfatlar hosil bo‘lsa, reaksiyada ajralgan vodorod hajmini (litrlar) aniqlang.
9. 1000g tarozi toshi tarkibi 95% temir bo‘lgan cho‘yandan yasalgan. Tarozi toshi tarkibida necha mol temir bor?

Mavzu bo‘yicha nazorat savollari

1. Reaksiya tartibi deb nimaga aytiladi.
2. Reaksiya tartibini qanday aniqlash usullarini bilasiz?
3. Reaksiya tezligiga xaroratni ta’siri qanday? Vnat – Goff qoyidasini keltiring.
4. Arrenius tenglamasini izohlang undan aktivlanish energiyasini topish mumkinligini ko‘rsating.
5. Aktiv to‘qnashishlar nazariyasini mohiyatini keltiring.
6. O‘tar xolat nazariyasi mohiyatini keltiring.
7. Zanjir reaksiyalar oddiy reaksiyalardan nima bilan farq qiladi? qanday alomatlari bor?
8. Necha xil zanjir reaksiyalarni bilasiz?
9. Eritmalar qanday turlarga bo‘linadi?

10. Raul qonuni haqida nimalar bilasiz?

REAKTSIYA TEZLIGIGA HARORATNING TA‘SIRI.

Atom va molekular qo‘zg‘algan holatga o‘tganda ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchayadi. Zarrachalarni qo‘zg‘altirish uchun, masalan, haroratni oshirish, bosimni ko‘paytirish, reaksiyaga kirishayotgan moddalarga rentgen nurlari, ultrabinafsha nurlar, γ - nurlari, ba‘zan oddiy nur ta‘sir ettirish kerak bo‘ladi.

Haroratning ortishi, odatda, reaksiya tezligining keskin ortishiga sabab bo‘ladi. Molekula yoki atomning tezligini oshishi (to‘qnashishlar ko‘payishi) reaksiya tezligining haroratga miqdoriy bog‘liqligi Vant-Goff qoidasi bilan aniqlanadi: harorat har 10°C ga ko‘tarilganda reaksiya tezligi 2-4 marta ortadi, ya‘ni

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Bunda γ - reaksiyaning harorat koeffitsienti, ya‘ni reaksiyaga kirishuvchi moddalar harorati 10°C oshganida reaksiya tezligining qancha ortishini ko‘rsatuvchi son.

Reaksiya tezligiga harorat ta‘sirini ko‘rsatish uchun natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan sulfat kislota eritmalarining o‘zaro reaksiyasini misol qilib ko‘rsatish mumkin:



Reaksiya 20° va 30°C da o‘tkaziladi. 30°C da reaksiya 20°C dagiga nisbatan 2 marta kam vaqt ichida tugaydi.

Kimyoviy reaksiyani boshlash uchun uni turli nurlar bilan yoritish (fotokimyoviy ta‘sir ko‘rsatish) ham mumkin.

So‘ngi yillarda odatdagi fizikaviy ta‘sir qatoriga moddaga lazer nuri yuborish ham qo‘shildi. Lazer fotokimyoviy yoki sof termik ta‘sir etishi mumkin. Tiniq bo‘lmagan qattiq jismlar lazer nuri bilan yoritilganda, ular bir lahzada erib ketadi, agar lazer nur juda kuchli quvvatda berilsa, modda plazmaga aylanadi. Kremniy bilan vodorod aralashmasi lazer bilan yoritilganda SiH_4 hosil bo‘ladi. Lazer ta‘sirida grafitdan olmos sintezi amalga oshirilgan. Lazer nurlaridan moddalarni sifat va miqdoriy analiz qilishda, kimyoviy reaksiyalar mexanizmini o‘rganishda keng foydalanilmoqda.

Rentgen nurlari, gamma nurlar, katta energiyaga ega bo‘lgan neytronlar oqimi va hokazo boshqa nurlar-moddalarga ta‘sir etib, ularda ionlar hosil qiladi. Ana shunday ionlashtiruvchi nurlar ta‘sirida sodir bo‘ladigan kimyoviy jarayonlar – radiatsion kimyoviy jarayonlar deb ataladi, ularni kimyoning radiatsion kimyo nomli sohasi tekshiradi.

MUSTAQIL ISHLASH UCHUN MISOL VA MASALALAR.

1. Azot(II) oksidi va ammiakdan iborat 11,2 litr gazlar aralashmasida $36,12 \cdot 10^{23}$ ta elektronbor bo‘lsa, shu aralashmadagi gazlarning hajmiy ulushlarini (%) toping?
2. CaO va CaCO_3 aralashmasi HCl da eritilganda 1,12 litr CO_2 va 22,2 g CaCl_2 hosil bo‘ldi. Boshlang‘ich aralashmadagi CaCO_3 ning massa ulushini hisoblang.

3. Uch valentli element oksidi tarkibida 30% kislorod bor. Shu elementning nisbiy atom massasini hisoblang.
4. 29,7 g ikki valentli metal nitrating kristallogidрати uzoq vaqt davomida qizdirilganda 18,9 g suvsiz tuz hosil bo'ldi, qizdirish davom ettirilganda 8,1g qoldiq qoldi. Kristallogidratning tarkibini aniqlang.

5. Massa ulushi 0,9 % bo'lgan 1,0 kg eritma tayyorlash uchun necha gramm NaCl va suv talab etiladi?

Yechish: (1.5) formuladan foydalanib, talab etiladigan NaCl massasini topamiz: $m_{NaCl} = \omega \cdot m' = 0,009 \cdot 1000 = 9 \text{ g}$. Eritmaning massasi: $m' = m + m_{H_2O}$ bo'lganligi uchun

$$m_{H_2O} = m' - m = 1000 - 9 = 991 \text{ g}.$$

6. 150 g massali 10 %-li eritma tayyorlash uchun necha gramm Na_2CO_3 va suv kerak? (Javob: 15 va 135 g).

7. 100 g massali 12 %-li borat kislota eritmasini tayyorlash uchun necha gramm H_3BO_3 va suv kerak? (Javob: 12 va 88 g).

8. 200 ml xloroformda ($\rho = 1,488$) 62,4 g yod eritilganda hosil bo'lgan eritmadagi yodning massa ulushi topilsin.

Yechish: Zichlik formulasidan foydalanib, xloroformning massasini topamiz: $m_{CHCl_3} = \rho V = 1,488 \cdot 200 = 297,6 \text{ g}$. Hosil bo'lgan eritmaning massasi: $m' = m_{CHCl_3} + m_{J_2} = 297,6 + 62,4 = 360 \text{ g}$.

Yodning massa ulushi: $\omega = \frac{62,4}{360} = 0,173$.

9. Zichligi 1,0 g/ml bo'lgan 450 ml suvda 50 g modda eritilgan. Shu eritmaning massa ulushi qanday bo'ladi? (Javob: 0,1).

10. 150 ml hajmli etanolda ($\rho = 0,806 \text{ g/ml}$) 6,37 g yod eritilganda, tibbiyotda antiseptik sifatida ishlatiladigan yod eritmasi olinadi. Bu eritmadagi yodning massa ulushi qanday bo'ladi? (Javob: 0,05).

11. 500 g massali 3,2 %-li magniy sulfat eritmasi tayyorlash uchun $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ dan qancha massa olish kerak? Buning uchun qancha massa suv talab etiladi?

Yechish: Tayyorlanadigan eritmada bo'lishi kerak bo'lgan $MgSO_4$ massasini topamiz: $m_{MgSO_4} = \omega m' = 0,032 \cdot 500 = 16 \text{ g}$. Endi 16 g $MgSO_4$ qancha $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ga to'g'ri kelishini hisoblaymiz: $246:120 = x:16$; $x = 32,8 \text{ g}$. $m_{H_2O} = 500 - 32,8 = 467,2 \text{ g}$.

12. 1,5 kg massali natriy sulfatning 40 %-li eritmasini tayyorlash uchun qancha massa $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ olish kerak? (Javob: 1,36 kg).

13. 120 g massali suvda 28,6 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ eritilganda hosil bo'lgan eritmadagi natriy karbonatning massa ulushi qanday bo'ladi? (Javob: 7,1 %).

14. Massa ulushi 40 % bo'lgan natriy tetraborat eritmasidan 500 g tayyorlash uchun necha gramm $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ va suv olish kerak? (Javob: 378,2 g va 121,8 g).

15. 5 %-li 500 g sulfat kislota eritmasini tayyorlash uchun zichligi 1,84 g/ml bo'lgan 98 %-li konsentrlangan H_2SO_4 eritmasidan necha ml olish kerak?

Yechish: Avvalo tayyorlanadigan eritmada bo'lishi kerak bo'lgan H_2SO_4 ning massasini topamiz: $m_{H_2SO_4} = 0,05 \cdot 500 = 25 \text{ g}$. Endi 25 g H_2SO_4 konsentrlangan kislota qanchasida bo'lishini hisoblaymiz:

$$100:98=x:25; x=25,51 \text{ g}.$$

Shuncha massa kislota qancha hajmni egallashini aniqlasak:

$$V = \frac{m'}{\rho} = \frac{25,51}{1,84} \approx 13,9 \text{ ml}.$$

16. 3 %-li 200 g HCl eritmasini tayyorlash uchun zichligi 1,19 g/ml bo'lgan 36 %-li konsentrlangan HCl eritmasidan necha ml olish kerak? (Javob: 14 ml).

17. 6 %-li 250 g HNO_3 eritmasini tayyorlash uchun zichligi 1,415 g/ml bo'lgan 70,3 %-li konsentrlangan HNO_3 eritmasidan necha ml olish kerak? (Javob: 15,1 ml).

18. 20 %-li, 400 ml, zichligi 1,115 g/ml bo'lgan HNO_3 eritmasini tayyorlash uchun 65 %-li ($\rho=1,39 \text{ g/ml}$) HNO_3 eritmasidan necha ml olish kerak?

Yechish: Tayyorlanishi kerak bo'lgan kislota eritmasining massasi: $m' = \rho \cdot V = 1,115 \cdot 400 = 446 \text{ g}$. Shu eritmada kislota massasi: $m = 0,2 \cdot 446 = 89,2 \text{ g}$. Shuncha massa HNO_3 65 %-li eritmaning qancha massasida bo'lishini topamiz:

$$m'' = \frac{89,2}{0,65} = 137,2 \text{ g}.$$

Kislota eritmasining hajmi: $V = \frac{137,2}{1,39} = 98,7 \text{ ml}$.

19. 15 %-li, 1,8 l ($\rho=1,102 \text{ g/ml}$) H_2SO_4 eritmasini tayyorlash uchun 40 %-li ($\rho=1,302 \text{ g/ml}$) H_2SO_4 eritmasidan necha ml olish kerak? (Javob: 571,3 ml).

20. 12 %-li, 4,5 l ($\rho=1,065 \text{ g/ml}$) H_3PO_4 eritmasini tayyorlash uchun 98 %-li ($\rho=1,84 \text{ g/ml}$) H_3PO_4 eritmasidan necha ml olish kerak? (Javob: 318,9 ml).

21. 40 %-li, 800 ml ($\rho=1,255 \text{ g/ml}$) H_3PO_4 eritmasiga 496 ml ($\rho=1,00 \text{ g/ml}$) suv qo'shilganda hosil bo'lgan eritmaning massa ulushini hisoblang.

Yechish: Berilgan fosfat kislota eritmasining massasi:

$$m' = 1,255 \cdot 800 = 1004 \text{ g}.$$

Eritmadagi H_3PO_4 massasi: $m = 0,4 \cdot 1004 = 401,6 \text{ g}$. Suvning zichligi 1,0 g/ml bo'lganligi uchun uning massasi hajmiga teng bo'ladi, demak, $m'' = 1004 + 496 = 1500 \text{ g}$. Hosil bo'lgan eritmaning massa ulushi:

$$\omega = \frac{401,6}{1500} = 0,268.$$

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Рустамов А.Р. «Физик кимё» Т: «Ўзбекистон» 2000, - 487 бет
2. Абдусаматов А., Рахимов А., Мусаев С. «Физик ва коллоид кимё» Т: «Ўқитувчи» 1992, -356 бет
3. Ахмедов К. С., Рахимов Х. Р. «Коллоид химия» Т: «Ўзбекистон» 1978, - 262 бет
4. Рахимов Х. Р. «Физикавий ва коллоид химия» Т: «Ўқитувчи» 1978, - 174 бет
5. Киреев Н. А. «Краткий курс физической химии» М: Просвещение, 1976 -508 с.
6. Балезин С. А. «Руководство к практическим занятиям по физической и коллоидной химии» М: Просвещение, 1972, -256 с.
7. Краснов К.С. «Физическая химия» М: Высшая школа, 1982.-128 с.
8. Холдорова Т. Физик кимёдан масала ва машқлар тўплами. – Тошкент. –Ўқитувчи.-1997. -298 б.
9. Aminov S.N., Popkov V.A., Kurbonova M.M. Fizik va kolloid kimyodan amaliy mashg'ulotlar. -Т. -Fan. -2006.-487 б.
10. Avezov X.T., Avezov Q.G', Tursunov M.A. Fizik kimyodan laboratoriya mashg'ulotlari. BuxDU. -Ziyo

Mundarija.

1. Amaliy mashg'ulot.....	4
2. Amaliy mashg'ulot.....	11
3. Amaliy mashg'ulot.....	21
4. Amaliy mashg'ulot.....	24
5. Amaliy mashg'ulot.....	32
6. Amaliy mashg'ulot.....	40
7. Amaliy mashg'ulot.....	44
8. Amaliy mashg'ulot.....	47
9. Amaliy mashg'ulot.....	55
10. Amaliy mashg'ulot.....	58
11. Amaliy mashg'ulot.....	66
12. Amaliy mashg'ulot.....	70
13. Amaliy mashg'ulot.....	76
14. Amaliy mashg'ulot.....	84
15. Amaliy mashg'ulot.....	87
Foydalanilgan adabiyotlar	93