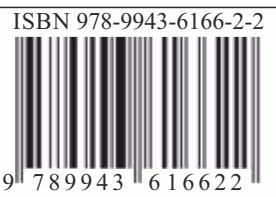
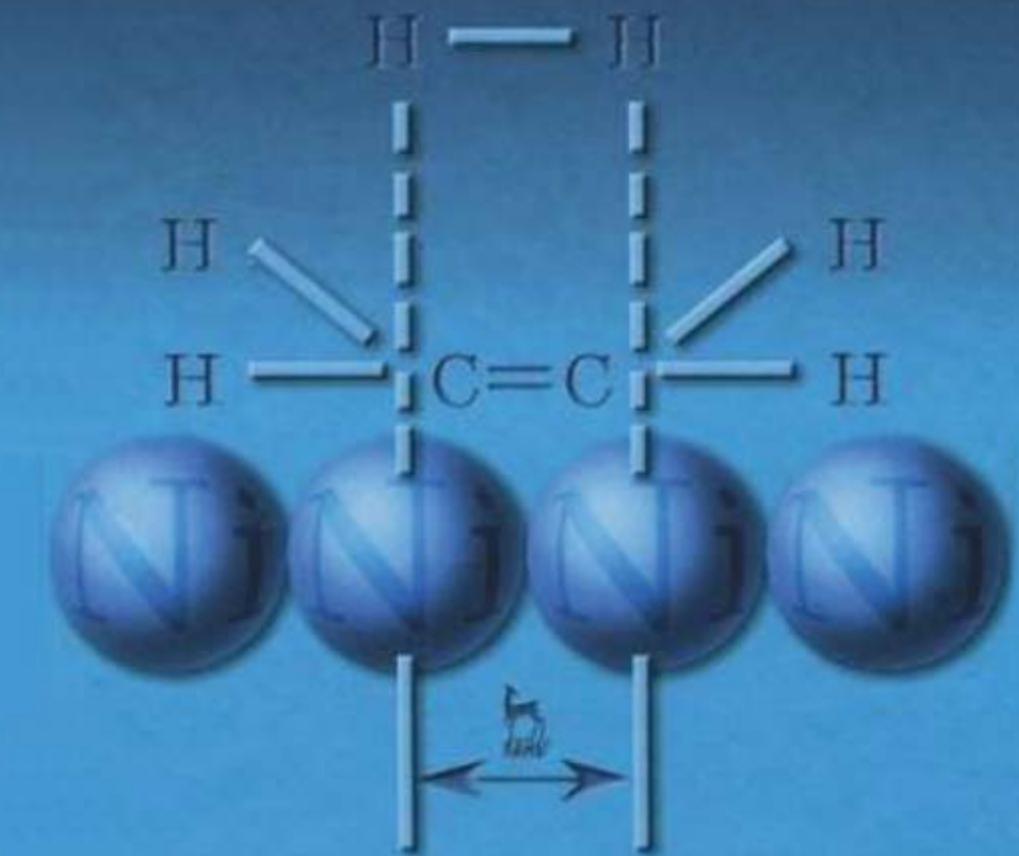


M.A. TURSUNOV

FIZIKAVIY KIMYO
FANIDAN
MASALALAR TO'PLAMI



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

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

M.A. TURSUNOV

**FIZIKAVIY KIMYO FANIDAN
MASALALAR TO'PLAMI**

**5140500 – kimyo ta'lism yo'nalishi
talabalari uchun uslubiy qo'llanma**

**“Durdona” nashriyoti
Buxoro - 2020**

УЎК 544:631.4(075.8)

24.5 я722

T 91

Tursunov, M.A.

Fizikaviy kimyo fanidan masalalar to'plami [Matn] : uslubiy qo'llanma / M.A. Tursunov.- Бухоро : OOO "Sadriddin Salim Buxoriy" , 2020.- 92 б.

КБК 24.5 я722

Ushbu uslubiy qo'llanma amaldagi namunaviy dastur asosida 5140500 - kimyo ta'lif yo'nalishi talabalari uchun mo'ljallangan. Unda mavzuga oid nazariy ma'lumotlar, masalalarning yechish na'munalari, mustaqil ishlash uchun masalalar va nazorat savollari mutaxasislikka moslab tuzilgan. Qo'llanmadan fizika, biologiya, ekologiya va tabiatdan foydalanish va tuproqshunoslik ta'lif yo'nalishi talabalari ham foydalanishlari mumkin.

Taqrizchilar:

H.T. Avezov (BuxDU kimyo kafedrasi dotsenti).

V.N. Axmedov (BuxMTI kimyo kafedrasi dotsenti).

Buxoro davlat universiteti, tabiiy fanlar fakulteti ilmiy kengashining 2020 yil 3-son va BuxDU o'quv-metodik kengashini 3-son bayonnomasi bilan chop etishga ruxsat qilindi.

ISBN 978-9943-6166-2-2

SO'Z BOSHI

Mamlakat ravnaqi uchun puxta zamin tayyorlashda ertangi kelajagimiz, tayanchimiz bo'lgan avlodlarni yetuk barkamol shaxs qilib voyaga etkazishda ular uchun hozirgi kunimizni aks ettiradigan, jahon standartlariga javob beradigan yangi avlod darsliklarini, o'quv qo'llanmalarini yaratish zarur hisoblanadi. Ushbu "Fizikaviy kimyo fanidan masalalar to'plami" qo'llanmasida fizikaviy kimyo faniga oid nazariy bilimlar keng bayon etilgan bo'lib, O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 5140500 – kimyo yo'nalishi dasturidagi mavzularni muvaffaqiyatli o'zlashtirishlari uchun masalalar va masalalar keltirilgan.

Bu qo'llanma birinchidan fanni chuqur o'zlashtirishga zamin yaratsa, ikkinchidan talabalarda ilmiy dunyoqarashni, mustaqil ishslashga ehtiyojni shakllantiradi, uchunchidan o'qitish jarayonida ularda mustaqil fikrlash, fan nuqtai nazaridan fikr yuritish qobiliyatini rivojlantiradi.

Qo'llanmadagi barcha masalalar uchta toifaga bo'lingan oddiy, o'rtacha va murakkab; shuning uchun ulardan turli bilim darajasidagi talabalar foydalanishi mumkin.

Kitobda fizikaviy kimyo fani bo'yicha 84 ta masala yechi ko'rsatilgan, 210 ta masala mustaqil ishslash uchun keltirilgan.

Har bir mavzudan so'ng kitobda o'zini – o'zi nazorat etish va muhokama qilish uchun savollar, masalalar, kimyoviy iboralar berilgan bo'lib, ular talabalarni mustaqil ishslashida yuqori samara beradi.

Ishonchim komilki, ushbu qo'llanma talabalarga kimyo faniniga bo'lgan qiziqishni kuchaytiradi, fanni o'zlashtirishlariga, chuqurroq o'rganishlariga zamin yaratadi.

Bizga kitobni yaratishda foydali maslahatlar bergan, tanqidiy fikrlar bildirgan ustozlarga, taqrizchilarga o'z minnatdorchiligidimizni bildiraman.

Muallif.

I BOB. Kimyoviy termodinamika **Termodinamikaning I qonuni**

Termodinamika energiyaning bir turdan boshqa turga o'tishini o'rganadi.

Energiyaning saqlanish qonunini ish bajarilishi, issiqlik ajralib chiqishi yoki yutilishi bilan boradigan jarayonlarga qo'llash, termodinamikaning I qonuning mazmunini tashkil etadi. I qonun jarayonda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik bilan sistema tomonidan bajarilgan ish va ichki energiya o'zgarishidagi bog'liqlikni ifodalaydi.

Issiqlik – issiqlik o'tkazuvchanlik orqali bir jismdan ikkinchi jismga berilgan energiyadir.

Sistemaga berilgan issiqlik musbat, ajralib chiqqan issiqlik manfiy hisoblanadi. Issiqlikning o' Ish – sistema energiyasining tashqi muhitga berilishi bo'lib, uning miqdori berilgan energiya miqdoriga teng. O'lchov birligi joul (J), kJoul (kJ).

Sistema tomonidan tashqi muhitga nisbatan bajarilgan ish musbat, tashqi muhitning sistemaga nisbatan bajargan ishi manfiy qisoblanadi.

Tashqi muhitdan ajratib olingan deb faraz qilingan jism yoki jismlar guruhi sistema deyiladi. Sistemalar har xil bo'ladi. Sistemaning barcha fizikaviy va kimyoviy xossalari yig`indisi uning holatini belgilaydi.

Sistemaning qismlari bir-biridan chegara sirtlari bilan ajralgan va xossalari bilan farq qiladigan bo'lsa, geterogen sistema deyiladi. Sistemaning qismlari chegara sirt bilan ajralmagan va xossalari bir xil bo'lsa, gomogen sistema deyiladi.

Sistema tashqi muhit bilan modda va energiya almashsa ochiq, energiya almashsa-yu, modda almashmasa yopiq sistema deyiladi.

Tashqi muhit bilan energiya ham, modda ham almashmasa izolirlangan sistema deyiladi.

Termodinamika I qonuning bir nechta ta'rifi bor. Ulardan biri: O'zaro o'zgarishlar vaqtida energiya bir turdan ikkinchi turga qat'iy ekvivalent miqdorda o'tadi, yani izolirlangan sistemaning energiyasi doimiy qiymatdir.

Umumiy holda qaytar jarayonda sistemaga berilgan issiqlik (Q) sistema bajargan ish (A) va uning ichki energiyasi o'zgarishiga (ΔU) sarf bo'ladi.

$$Q = \Delta U + A \text{ yoki } Q = \Delta U + P\Delta V$$

ΔU – ichki energiya o'zgarishi

A – kengayish ishi

Ichki energiya sistemaning umumiy energiya zahirasi. Ichki energiya holat funktsiyasi bo'lib, uning absolyut qiymati emas, sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda o'zgarishi o'lchanadi.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Sistema tomonidan bajarilgan ish uning qanday sharoitda olib borilganiga bog'liq.

Izoxorik jarayon (V -const) - Bu jarayonda sistemaning hajmi o'zgarmaydi. Demak, $\Delta V = 0$, bundan $P\Delta V = 0$, $Q_v = \Delta U$.

Izobarik jarayon (P -const). Bunda

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$
$$Q_p = \Delta H$$

Izotermik jarayon (T -const). Doimiy haroratda sistemaning ichki energiyasi o'zgarmaydi

$$\Delta U = 0. \quad Q_T = A.$$

Adiabatik jarayon (Q -const). Bu jarayonda $Q=0$. Sistema ichki energiyasi kamayishi hisobiga ish bajariladi.

$$A = -\Delta U$$

Masala yechish namunalari

1- masala. 50 g toluol 30°C da bug`langanida ichki energiyasi o'zgarishini hisoblang. Bunda toluol bug`lari ideal gaz qonunlariga bo'y sunishini va suyuqlik hajmi bug` hajmiga nisbatan juda kichikligini hisobga oling. Toluolning yashirin bug`lanish issiqligi 347,8 J/mol.

Yechish: Ichki energiya va entalpiya quyidagicha bog`langan:

$$H = U + PV \text{ yoki } \Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$P\Delta V = nRT \text{ ligini hisobga olib}$$

$$\Delta U = \Delta H - nRT \text{ deb yozish mumkin}$$

$$\text{Toluolning molekulyar og`rligi-} 92 \text{ g, mollar soni } n = m/M = 50/92 = 0,54$$

Ichki energiya o'zgarishini hisoblaganda toluolning umumiy massasi hisobga olinadi.

$$T = 273 + 30 = 303 \text{ K}$$

$$\Delta U = 347,8 \cdot 50 - 0,54 \cdot 8,31 \cdot 303 = 16029 \text{ J} = 16,03 \text{ kJ.}$$

50 g toluol 30°C da bug`langanda sistemaning ichki energiyasi 16,03 kJ ga o'zgaradi.

2- masala. 72 g suv qaynash haroratida bug`langanda ichki energiyasi o'zgarishini hisoblang. Suvning normal bosimdagи yashirin bug`lanish issiqligi 44041 J/mol, suv bug`ining solishtirma hajmi $1,699 \text{ l/g}$. Suyuqlik hajmini hisobga olmang.

Yechish: Termodinamikaning I qonuniga binoan $Q = A + \Delta U$, suv bug`ining bosimi atmosfera bosimiga teng (qaynash haroratida). $P = 101325 \text{ Pa}$

Jarayon doimiy bosimda sodir bo'lyapti (izobarik jarayon).

$$A_p = P(V_{\text{bug'}} - V_{\text{suyuq}}) = P V_{\text{bug'}} \quad V_{\text{bug'}} >> V_{\text{suv}} \text{ bo'lgani uchun}$$

$$A = 101,325 \cdot 1,699 \cdot 10^{-3} \cdot 18 = 3098,72 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q - A = 72/18(44041 - 3098,78) = 163,8 \text{ kJ}$$

ΔU musbat shuning uchun bug`lanishda yutilayotgan issiqlik ichki energyaning ortishiga sarf bo'ladi.

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad U_2 > U_1$$

3 - masala. 10 g toluol bug`langanda bajarilgan ish, issiqlik miqdori, ichki energiya va entalpiya o'zgarishlarini hisoblang. Toluolning qaynash harorati 383 K , solishtirma bug`lanish issiqligi 336 kJ/mol . Bug`ni ideal gaz deb hisoblab, suyuqlik hajmini hisobga olmang.

Yechish: Toluol doimiy bosimda bug`lanadi, shuning uchun entalpiya o'zgarishi bug`lanish issiqligiga teng.

$$Q_p = \Delta H = n l_{\text{bug}} = \frac{m}{M} l_{\text{bug}},$$

l_{bug} - solishtirma bug`lanish issiqligi, n - mollar soni, m - massasi, M - molekulyar og`irligi - 92g

$$\Delta H = \frac{10}{92} \cdot 33,6 = 3,65 \text{ kJ} = 3,65 \cdot 10^{-3} \text{ J}$$

Izobarik jarayonda bajarilgan ish

$$A_p = P(V_{\text{bug}} - V_{\text{suyuq}}) = P V_{\text{bug}}, \quad V_{\text{bug}} >> V_{\text{sub}} \text{ bo'lgani uchun}$$

$$A_p = PV_{\text{bug}} = nRT = \frac{10}{92} \cdot 8,31 \cdot 383 = 346 \text{ J}$$

Entalpiya o'zgarishi ΔH_n

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + PV_{\text{bug}} \text{ bo'yicha hisoblasak,}$$

$$\Delta U = \Delta H - PV_{\text{bug}} = \Delta H - nRT = 3650 - 346 = 3304 \text{ J}$$

4 - masala. 0,8 m³ vodorodning 20°C da bosimi 84800 Pa. Qizdirilganda gaz 3,6 m³ hajmni egalladi. Bu vaqtida qancha ish bajariladi?

Yechish: Izobarik jarayonda bajarilgan ish

$$A_p = P(V_2 - V_1) = 84800 (3,6 - 0,8) = 237440 \text{ J} = 237,44 \text{ kJ}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 20 gr spirt ular qaynash temperaturasida bug`lanishda ichki energiya o'zgarishini hisoblang. Spirtning bug' hosil qilish solishtirma issig'ligi 858,95 J/g bug'ning solishtirma hajmi 607 sm³/g (suyuqlikning hajmi hisobga olinmasin).

2. Agar suv bug'lari ideal gaz qonunlariga bo'ysunsa va suyuqlik hajmi bug' hajmi bilan solishtirilganda uncha ahamiyatga ega bo'lmasa 20°C da 100 g suvning bug`lanishida ichki energiya o'zgarishini aniqlang. Suvning bug' hosil qilish solishtirma issiqligi 2451 J/g.

3. 100 kg suyuq Al ni 800°C da entalpiyasini hisoblang. Agar a) Al ni yashirin suyuqlanishi issiqliklari $l_{\text{suyuq}} = 361 \text{ kJ/kg}$; b) suyuq Al ning massa solishtirma issiqligi $C_{\text{suyuq}} = 1,19 \text{ kJ / (kg*K)}$; v) Al suyuqlanish harorati 659°C; g) 0 dan 659°C oralig'ida qattiq Al ning haqiqiy massa issiqlik sig'imi.

4. Jadvaldag'i entalpiya qiymatlaridan foydalangan holda 100 kg suv bug'larini 500 dan 100°C gacha sovutilganda issiqlik miqdorini aniqlang (normal bosimda).

5. Hajmiy ulushning 25% i azot va 75% vodoroddan tashkil topgan 100 k/mol gazlar aralashmasining 100°C dan 500°C gacha qizdirish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdorini hisoblang. Bosim normal, gazlarning entalpiya qiymatini jadvaldan toping?

6. Agar 51 g NH₃ 27 °C da 25 l hajmni egallasa, doimiy haroratda 75 l gacha kengaytirilganda bajarilgan ishni hisoblang?

7. Doimiy bosimda 12 kg vodorod solingan sistemaning harorati 12°C ga oshirilganda qanday ish bajara oladi.

8. $1,325 \cdot 10^6$ Pa bosimda 200g havo 80 l hajmini egallaydi. Agar uning hajmi doimiy bosimda 2 marta ortgan bo'lsa, havo bajargan ishni toping?

9. 17°C da 110 g CO_2 50 l dan 175 l gacha kengayganda bajargan ishni (J) hisoblang?

10. Izotermik jarayonda $4,182 \cdot 10^6$ Pa bosim ostidagi 500 l azotga 2514 kJ issiqlik berildi. Jarayon oxiridagi azotning bosimi va hajmini aniqlang?

Termokimyo. Gess qonuni

Jarayonlarning issiqlik effektini o'rganadigan bob termokimyo deb ataladi.

Issiqlik effekti deb, o'zgarmas bosim – o'zgarmas harorat ($P, T - \text{const}$) yoki o'zgarmas hajm – o'zgarmas haroratda ($V, T-\text{const}$) boradigan qaytmas jarayonda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdoriga aytildi. Termokimyoda sistemadan ajralib chiqqan issiqlik musbat (+Q), yutilgan issiqlik manfiy (-Q) hisoblanadi. Termokimyoda issiqlik effekti ΔH bilan belgilanadi va bundan

$$\Delta H = -Q_p.$$

Termokimyoning asosiy qonuni Gess tomonidan ta'riflangan: Jarayonning issiqlik effekti uni qaysi usulda olib borishga bog'liq bo'lmay reaksiyada ishtirot etayotgan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq.

Issiqlik effekti tajribada o'lchanadi yoki hisoblash yo'li bilan topiladi. Bunda reaksiyada ishtirot etayotgan moddalarning standart hosil bo'lish yoki yonish issiqlik effektlaridan foydalaniladi. Ular jadvallarda beriladi.

$$\Delta H_{r-ua}^0 = \sum \Delta H_{h/b\ mahs}^0 - \sum \Delta H_{h/b\ dast\ mod\ dalar}^0$$

$$\Delta H_{r-ua}^0 = \sum \Delta H_{yon\ dast\ mod\ dalar}^0 - \sum \Delta H_{yon\ mahs}^0$$

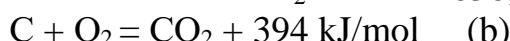
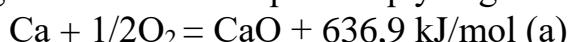
Issiqlik effekti 1 mol modda uchun kJ/mol birlikda hisoblanadi. Gess qonunidan foydalanib, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini hisoblab topish mumkin.

Masala yechish namunalari

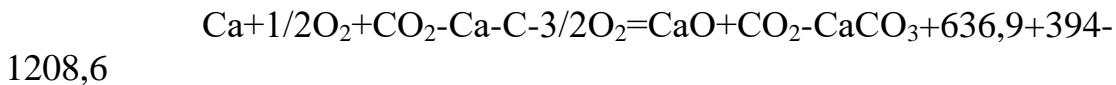
1 - masala. CaCO_3 ning parchalanish reaksiyasi issiqlik effektini hisoblang.



Mahsulotlarning hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:



Yechish: I usul. Berilgan termokimyoviy reaksiyalarni kombinatsiyalaymiz. Buning uchun (a) va (b) tenglamalarni qo'shib, (v) tenglamani ayiramiz.



qisqartirsak,



II usul. Gess qonunidan kelib chiqadigan 1-xulosadan foydalanamiz.

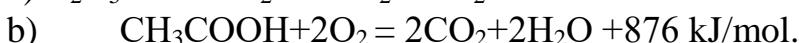
$$\Delta H_x = \sum(n\Delta H_{h/6})_{\text{oxirgi mahc.}} - \sum(n\Delta H_{h/6})_{\text{boshl. mahc.}}$$

$$\Delta H = (\Delta H_{h/b}^{\text{CaO}} + \Delta H_{h/b}^{\text{CO}_2}) - \Delta H_{h/b}^{\text{CaCO}_3} = -636,9 - 394 + 1208,6 = 177,7 \text{ kJ/mol}$$

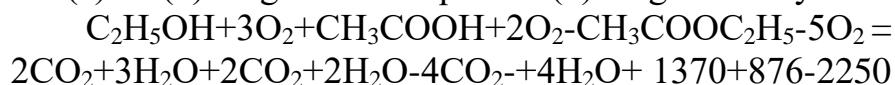
2- masala. Etilatsetat hosil bo'lish $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyasining standart issiqlik effektini hisoblang. Etil spirt, sirka kislota va etilatsetatning yonish reaksiyalari standart issiqlik effektlari -1370 kJ/mol, 876 kJ/mol, 2250 kJ/mol.

Yechish: Ushbu reaksiyalarning issiqlik effektini bir necha usul bilan hisoblash mumkin:

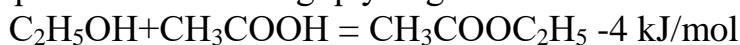
Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning temokimyoviy reaksiyalari:



Berilgan temokimyoviy reaksiyalarni kombinatsiyalaymiz va reaksiyada ishtirok etmaydigan kislorod va uglerod (IV)-oksidni qisqartirib yuboramiz. Buning uchun (a) va (b) tenglamalarni qo'shib (v) tenglamani ayiramiz.



Qisqartirishlardan so'ng quyidagilar hosil bo'ladi:



$$Q = -4 \text{ kJ/mol.}$$

2. Gess qonunining 2- xulosasini tadbiq etamiz:

$$\Delta H_x = \sum(n\Delta H_{\text{yon.}})_{\text{boshl.}} - \sum(n\Delta H_{\text{yon.}})_{\text{ox}}$$

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{yon}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + \Delta H_{\text{yon}}^{\text{CH}_3\text{COOH}}) - \Delta H_{\text{yon}}^{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = -1370 - 876 + 2250 = 4 \text{ kJ/mol.}$$

3 - masala. $2\text{Fe} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ reaksiyaning 291K dagi issiqlik effekti $\Delta H = 823,3 \text{ kJ/mol}$. Shu reaksiya uchun shu haroratdagi ΔU_v ni aniqlang.

Yechish: Reaksiyada gaz molekulalari sonining o'zgarshini aniqlaymiz:

$$\Delta n = 0 - \frac{3}{2} = -\frac{3}{2}$$

$$\Delta H = \Delta U - \Delta n RT \text{ ekanligidan foydalanib}$$

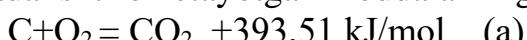
$\Delta U = \Delta H + \Delta n RT$ ni keltirib chiqaramiz:

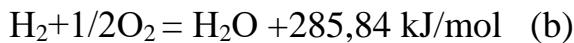
$$\Delta U = \Delta H = \bar{Q}_p + \Delta n RT = 823,3 - \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 291 = 819,7 \text{ kJ/mol}$$

4 - masala. Etil spirtning standart qosil bo'lish issiqligini aniqlang.



Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning standart yonish issiqliklari



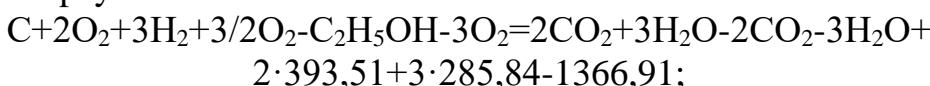


Yechish. 1. Gess qonunining 2-xulosasidan foydalanamiz. Reaksiya tenglamasi-dagi stexiometrik koefitsientlarni hisobga olinadi.

$$\Delta H = \sum(n\Delta H_{\text{yon}})_{\text{bosh}} - \sum(n\Delta H_{\text{yon}})_{\text{ox}}$$

$$\Delta H = (2\Delta H_{\text{yon}}^C + 3\Delta H_{\text{yon}}^{H_2}) - \Delta H_{\text{yon}}^{C_2H_5OH} = -2 \cdot 393,51 - 3 \cdot 285,84 + 1366,91 = -277,6 \text{ kJ/mol}$$

1. Termokimyoviy reaksiyalarni kombinatsiyalab, etil spirt hosil bo'lishida ishtirok etmaydigan uglerod (IV)-oksid va suvni chiqarib tashlaymiz. Buning uchun (a) va (b) tenglamalarni qo'shib, (v) ni ayiramiz. Oldin (a)ni 2 ga, (b)ni 3ga ko'paytirib olamiz.



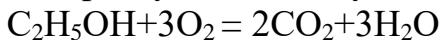
qisqartirishlar va o'zgartirishlardan sung quyidagilar hosil bo'ladi:



Etil spirtning standart hosil bo'lish issiqligi $\Delta H_{298}^0 = 277,6 \text{ kJ/mol}$

Mustaqil yechish uchun masalalar

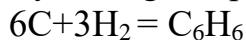
1. Etil spirti yonish reaksiyasining issiqlik effektini aniqlang.



Quyidagi berilganlardan foydalaning

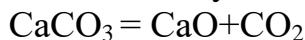


2. Benzol hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effektini hisoblang.



Vodorod, uglerod va benzolning yonish issiqliklari 285, 394 va 3282,4 kJ/mol.

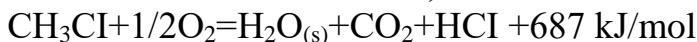
3. Kalsiy karbonatning parchalanish reaksiyasining issiqlik effektini aniqlang.



Kalsiy oksid, uglerod (IV)-oksid va kaltsiy karbonatning oddiy moddalardan hosil bo'lish issiqliklari 636,9; 394 va 1208,6 kJ/mol

4. $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$ reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

Shu haroratda quyidagi reaksiyalarning issiqlik effektlari ma'lum.



5. $C_2H_4 + 2H_2O(s) = 2CO + 4H_2$ va $Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + 2H_2O(\text{bug'})$ reaksiyalar-ning issiqlik effekti moddalarning standart sharoitdagi ΔH qiymatlari jadvaldan foydalanib hisoblansin.

6. Ammoniy xlorid hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effekti hisoblansin.



Ammiak, vodorod va ammoniy xloridning oddiy mahsulotlardan hosil bo'lish issiq'lik effektlari 46,09; 92,18 va 317,6 kJ/mol.

7. Standart ΔH° qiymatlar jadvaldan foydalanib $\text{NH}_3 + \text{HCl}_{(g)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(q)}$ reaksiya uchun ΔH° va \bar{Q}_p hisoblansin.

8. 9,3413 g kaliy xlorid 445,38 g suvda eriganda harorat 1115 °C pasaydi. hosil bo'lgan eritmaning solishtirma issiqlik siqimi 4,068 J/g·grad, kalorimetning issiqlik siqimi 122,7 J/g·grad. Kaliy xloridning erish issiqligi aniqlansin.

9. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ning 20°C da integral erish issiqligi 11,94 kJ/mol, suvsiz tuzning gidratlanish issiqligi 78,50 kJ mol. Suvsiz CuSO_4 ning shu haroratdagi integral erish issiqligini hisoblansin.

10. 20 g 38% li HCl 400 ml suvda eriganda qancha issiqlik ajralib chiqadi?

Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi.

Kirxgoff qonuni

Jadvallarda beriladigan issiqlik effektlari standart (25 °C harorat va 101325 Pa) sharoitda o'lchanadi. Lekin kimyoviy reaksiyalar har xil haroratda boradi. Tajribalar shuni ko'rsatdiki, harorat ortishi bilan jarayonning issiqlik effekti o'zgaradi. Issiq'lik effektining haroratga bog'liqligi Kirxgoff qonunida ifodalanadi.

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = \Sigma \Delta C_2 - \Sigma \Delta C_1 \quad (1)$$

Izobar issiqlik effektini hisoblash uchun: $\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = \Delta C_p$ (2) deb yozish mumkin.

Issiqlik effektining harorat koeffitsienti mahsulotlar issiqlik sig'imi yig'indisidan dastlabki moddalar issiqlik siqimlari yig'indisini ayirmasiga teng.

Bu qonun reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning issiqlik sig'implari va reaksiyaning biror bir haroratdagi issiqlik effekti ma'lum bo'lsa, istalgan haroratdagi issiqlik effektlarini hisoblab topish imkonini beradi.

Berilgan haroratda reaksiyaning izobar issiqlik effektini aniqlash uchun yuqoridagi tenglamani standart haroratdan T gacha integrallanadi:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Moddalarning issiqlik sig'imining kontsentratsiyaga bog'liqligi:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$$

Agar (2) tenglamani integrallahda haroratlar intervalida fazoviy o'zgarishlar sodir bo'lsa, integrallahsh T₁ haroratdan fazoviy o'zgarish sodir bo'ladigan haroratgacha integrallanadi, so'ngra shu haroratdagi fazoviy o'zgarish issiqlik effektiga q'o'shiladi va fazoviy o'zgarish haroratidan T₂ gacha integrallanadi.

Masala yechish namunalari.

1-masala. $ZnS_{(q)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = ZnO_{(q)} + SO_{2(g)}$ reaksiyasining 800°C da entalpiya o'zgarishini hisoblang. Reaksiyalarning issiqlik sig'imi bilan harorat orasidagi bog'lanish quyidagicha:

$$C_p^{ZnC(q)} = 54 \cdot 10^3 + 4,96 \cdot T - 8,12 \cdot 10^8 T^{-2} \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{ZnO(q)} = 47,6 \cdot 10^3 + 4,8 \cdot T - 8,25 \cdot 10^8 T^{-2} \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{O_2(g)} = 31,5 \cdot K 10^3 + 3,39 \cdot K T - 3,77 \cdot K 10^8 T^{-2} \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

$$C_p^{SO_2(g)} = 71,5 \cdot K 10^3 + 10,73 T - 12,72 \cdot K 10^8 T^{-2} \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

Moddalarning oddiy elementlardan hosil bo'lish issiqliklari

$$(\Delta H_{298})_{ZnS} = -203 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

$$(\Delta H_{298})_{ZnO} = -348 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

$$(\Delta H_{298})_{SO_2} = -297 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

Yechish: 800°C yoki 1073K da entalpiya o'zgarishini

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a_o(T - 298) + \frac{\Delta a_1}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta a_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad \text{formula bo'yicha}$$

hisoblaymiz.

$$\Delta H_{1073} = \Delta H_{298} + \Delta a_o(1073 - 298) + \frac{\Delta a_1}{2}(1073^2 - 298^2) - \Delta a_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right);$$

$\Delta a_o, \Delta a_1$ va Δa_2 ni $\Delta a_o = \sum(n\Delta a_o)_{oxirgi} - \sum(n\Delta a_o)_{bosh formula bo'yicha topamiz}:$

$$\Delta a_o = 47,6 \cdot 10^3 + 71,5 \cdot 10^3 - 54 \cdot 10^3 - \frac{3}{2} \cdot 31,5 \cdot 10^3 = 17,3 \cdot 10^3$$

$$\Delta a_1 = 4,8 + 10,73 - 4,96 - \frac{3}{2} \cdot 3,39 = 5,5$$

$$\Delta a_2 = -8,25 \cdot 10^8 - 12,72 \cdot 10^8 + 8,12 \cdot 10^8 + \frac{3}{2} \cdot 3,77 \cdot 10^8 = -7,19 \cdot 10^8$$

Gess qonunining 1-xulosasidan foydalanib, reaksiyaning standart issiqlik effektini hisoblaymiz:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= (\Sigma n \Delta H_{h/6})_{ox.m.} - (\Sigma n \Delta H_{h/6})_{bosh.m.} = -442 \cdot 10^6 + 13,41 \cdot 10^6 + 2,92 \cdot 10^6 - \\ &1,74 \cdot 10^6 = \\ &= -427,41 \cdot 10^6 \text{ J/kmol} \end{aligned}$$

800°C dagi issiqlik effekti:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1073} &= -442 \cdot 10^6 + 17,3 \cdot 10^3 \cdot 775 + \frac{5,5}{2} \cdot 1,06 \cdot 10^6 + 7,19 \cdot 10^8 (-2,42 \cdot 10^{-3}) = \\ &= -4,42 \cdot 10^6 + 13,41 \cdot 10^6 + 2,92 \cdot 10^6 - 1,74 \cdot 10^6 = -427,41 \cdot 10^6 \text{ J/kmol} \end{aligned}$$

2-masala. $CH_4 + H_2O_{(g)} = CO + 3H_2O$ reaksiyaning 800°C dagi issiqlik effekti reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning entalpiyalaridan foydalanib hisoblansin.

Yechish. Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning hosil bo'lish issiqliklaridan foydalanib reaksiyaning standart sharoitdagi issiqlik effektini topamiz.

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \Delta H_{h/b}^{CO} + 3 \Delta H_{h/b}^{H_2} - \Delta H_{h/b}^{CH_4} - \Delta H_{h/b}^{H_2O(g)} = -110,5 + 3 \cdot 0 - (-74,85) - (-241,84) = \\ &= -206,19 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Gazlarning turli haroratlardagi va normal bosimdagи entalpiyalari jadvalidan foydalanib 25°C dan 800°C ga o'tganda kerak bo'ladigan entalpiya qiymatlarini hisoblaymiz.

$$\Delta H_{CH_4}^{800} - \Delta H_{CH_4}^{25} = 44600 - 3660 / 4 = 43685 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{H_2O}^{800} - \Delta H_{H_2O}^{25} = 29960 - 3320 / 4 = 29130 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{CO}^{800} - \Delta H_{CO}^{25} = 24900 - 2880 / 4 = 24810 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{H_2}^{800} - \Delta H_{H_2}^{25} = 23700 - 2900 / 4 = 22975 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma \Delta H_{\text{bosh}} = 43685 + 23130 = 72815 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma H_{\text{ox}} = 24180 + 3 \cdot 22975 = 93105 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Sigma \Delta H_{\text{ox}} - \Sigma \Delta H_{\text{bosh}}$$

$$\Delta H_{800} = 206190 + 93105 - 72815 = 226480 \text{ kJ/mol}$$

3-masala. Quyidagi kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini 127°C va 1,013·105 Pa da aniqlang.



Yechish. $\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_{298}^\circ + \Delta C_p(T-298)$ tenglamadan foydalanamiz. ΔH_{298}° ning qiymatini Gess qonuni xulosasi bo'yicha hisoblaymiz.

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum (n \Delta H_{h/6})_{\text{oh}} - \sum n \Delta H_{h/6} \text{ bosh}$$

Reaksiyada ishtirok etayotgan va hosil bo'layotgan moddalar issiqlik siqimlari va hosil bo'lish issiqlik effektlari qiymatlarini 2-jadvaldan olamiz.

$$\Delta H_{298}^\circ = -393,51 - 2 \cdot 241,84 + 201,17 = -676,02 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta C_p = (\Delta C_p)_{\text{oxirgi}} - (\Delta C_p)_{\text{bosh}} = 37,13 + 2 \cdot 33,57 - \frac{3}{2} \cdot 29,37 - 49,4 =$$

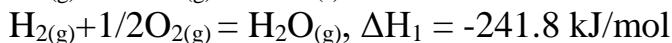
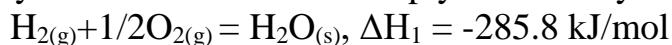
$$= 10,815 \frac{j}{grad \cdot mol} = 10,815 \cdot 10^{-3} \text{ kJ / grad} \cdot mol$$

400°C dagi entalpiya o'zgarishi

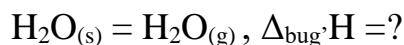
$$\Delta H_{400}^\circ = -676,02 + 10,815 \cdot 10^{-3} (400 - 298) = -676,02 + 1,10 = -674,92 \text{ kJ/mol}$$

4-masala. Suyuq va bug' holdagi suvning standart entalpiyalari 298 K da mos ravishda -285.8 va -241.8 kJ/mol ga teng. Shu haroratdagi suvning bug'lanish entalpiyasini hisoblang.

Yechish. Reaksiyalarni mos ravishda entalpiyalari bilan yozamiz:



Ikkinci reaksiyani ikki bosqichda yozish mumkin: avval vodorodning yonishi natijasida suyuq suv hosil bo'ladi dastlabki reaksiya kabi, keyin suv bug'lanadi:



Gess qonuniga muvofiq:



bundan

$$\Delta_{\text{bug}} H = -241.8 - (-285.8) = 44.0 \text{ kJ/mol}$$

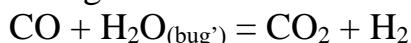
Mustaqil yechish uchun masalalar.

1. 25°C da CO ning CO₂ gacha yonish reaksiyasining issiqlik effekti 283 kJ/molga teng. Shu reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqliklarini aniqlang, va uning 2000 K qiymatini toping. Reaksiyada qatnashuvchi moddalarning molyar issiqlik sig'imirining haroratga bog'liqliklari quyidagi tenglama orqali ifodalanadi.

$$CO_2 \text{ uchun } C_v = 21,39 + 0,02975T - 0,000007793T^2 \text{ kJ/mol}$$

$$CO \text{ uchun va } O_2 \text{ uchun } C_v = 18,92 + 0,00419T \text{ kJ/mol}$$

2. Tenglamasi quyidagicha ifodalanadigan reaksiya 600°C dagi issiqlik effektini hisoblang.



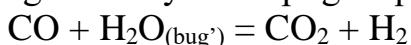
$$CO = C_p = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \quad T - 0,46 \cdot 10^5 \quad T^{-2}$$

$$H_2O = C_p = 30,00 - 10,71 \cdot 10^{-3} \quad T + 0,33 \cdot 10^5 \quad T^{-2}$$

$$CO_2 = C_p = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \quad T - 8,53 \cdot 10^5 \quad T^{-2}$$

$$H_2 = C_p = 27,86 + 3,26 \cdot 10^{-3} \quad T + 0,502 \cdot 10^5 \quad T^{-2}$$

3. Quyidagi tenglama orqali boradigan reaksiyani 600°C dagi moddalarning entalpiya qiymatlari bo'yicha issiqlik effektini hisoblang. Olingan qiymatlarini issiqlik sig'imi bo'yicha topilgan qiymatlar bilan taqqoslang.



4. 900°C da CaCO₃ ning CaO va CO₂ ga dissotsiyalanish issiqligiga 1783 kJ/mol moddalarning issiqlik sig'imi J/mol

$$CaCO_3 = C_p = 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3} \quad T - 25,94 \cdot 10^5 \quad T^{-2}$$

$$CaO = C_p = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3} \quad T - 6,95 \cdot 10^5 \quad T^{-2}$$

$$CO_2 = C_p = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \quad T - 8,53 \cdot 10^5 \quad T^{-2}$$

CaCO₃ ning termik dissotsiyalanish issiqlik effektining haroratga bog'liqligi 1000°C dagi qiymatini belgilang.

5. Agar 25°C 0,5H₂ + 0,5Cl₂ = HCl reaksiyasining issiqlik effekti 92,55 kJ/molga teng bo'lsa, uning 1000°C dagi haroratga bog'liqlik qiymatini hisoblang. Keltirilgan reaksiyaning 727°C dagi Q_p ning qiymatini hisoblang?

$$Cl = C_v = 23,90 + 0,002095 T \text{ J/mol}$$

$$HCl = C_v = 20,53 + 0,003771 T \text{ J/mol}$$

$$H = 18,86 + 0,002933 T \text{ J/mol}$$

6. 500 va normal bosimda entalpiya bo'yicha ammiakning hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effektini hisoblang.

7. N₂ va O₂ orasidagi reaksiya quyidagi tenglama bo'yicha boradi:

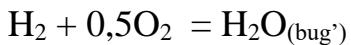


1000°C va normal bosimda reaksiyaga kirishuvchi moddalarning entalpiyalari bo'yicha shu reaksiya issiqlik effektini hisoblang.

8. H₂S quyidagi tenglama bo'yicha yonadi.

2H₂S + 3O₂ = 2H₂O_(bug') + 2SO₂ shu reaksiyaning 500°C dagi issiqlik effektini hisoblang.

9. Quyidagi reaksiyani entalpiya bo'yicha 1000K dagi issiqlik effektini hisoblang. Olingan qiymatni reaksiyaga kirishuvchi moddalarning issiqlik sig'imi bo'yicha hisoblangandagi issiqlik effekti qiymati bilan taqqoslang?



10. $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$ tenglama bo'yicha boradigan reaksiya issiqlik effektini hisoblang. Reaksiyaga qatnashayotgan moddalarning haqiqiy molyar issiqlik sig'implari J/moldagi haroratga bog'liqliklari quyidagicha tenglamalar orqali ifodalanadi.

$$\text{CO} = \text{Cp} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{H}_2 = \text{Cp} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} = \text{Cp} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3}$$

Termodinamikaning ikkinchi qonuni Entropiya Termodinamik potentsiallar

Termodinamikaning I qonuni izolirlangan sistema energiyasining doimiyligini, energiyaning bir turdan ikkinchi turga ekvivalent miqdorda o'tishini tasdiqlaydi, lekin jarayonning qaysi yo'nalishda o'z-o'zidan sodir bo'lishini tushuntira olmaydi.

Termodinamika II qonuni o'rganilayotgan sistemada berilgan sharoitda (T, P, C ea δ) qaysi jarayon o'z-o'zidan sodir bo'lishini belgilab beradi. Bunda sistema qancha miqdorda ish bajaradi va qaysi oraliqda o'z-o'zidan sodir bo'lishini aniqlab beradi.

Termodinamika II qonunining bir nechta ta'rifi bor. Ulardan biri: **Issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zidan o'tmaydi**. Yoki **Berilgan issiqliknki to'laligicha ishga aylantira oladigan mashina II tur abadiy dvigatel qurib bo'lmaydi**.

Har qanday issiqlik mashinasi isitgich vasovutgich haroratlari orasida farq bo'lgandagina ish bajara oladi. $A = Q_1 - Q_2$.

Q_1 – isitgichdan olingan issiqlik miqdori;

Q_2 – sovutgichga berilgan issiqlik miqdori.

Bajarilgan ishning isitgichdan olingan issiqlik miqdoriga nisbati **foydali ish koeffitsienti** deyiladi.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

T_1 – isitgich harorati

T_2 – sovutgich harorati

Demak, energiyaning istalgan shakli issiqlikka o'tishi mumkin, lekin issiqlik energiyasi boshqa turga to'liq o'tmaydi.

η – har doim 1 dan kichik bo'ladi.

Ishga aylanmayotgan energiyani R. Klauzius "**entropiya**" deb atadi.

Izotermik qaytar jarayonda jismga berilgan issiqlikning uning absolyut haroratiga nisbati entropiya deyiladi.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Entropiya modda holatining sodir bo'lish ehtimolligi va tartibsizlik bilan bog'liq.

$$\Delta S = K \ln W$$

K – Boltsman doimiysi

W – holat ehtimolligi

$$\Delta S = K \ln \frac{2 - \text{holatdagi tartibsizlik}}{1 - \text{holatdagi tartibsizlik}}$$

Tartibsizlik qancha katta bo'lsa, entropiya ham katta bo'ladi. Suyuqlanish, bug'lanishda entropiya ortadi.

Jarayonda sistema entropiyasining o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'lib, o'tish yo'liga bog'liq emas.

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

$$\text{Izobarik qaytar jarayon uchun } \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

ΔH - fazoviy o'zgarishlar issiqligi.

T - fazoviy o'zgarish sodir bo'ladigan harorat.

$$\text{qaytmas jarayonlarda } \Delta S > \frac{\Delta H}{T} \text{ bo'ladi.}$$

Agar sistema izolirlangan bo'lsa $\Delta Q = 0$, demak $\Delta S = 0$. Entropiya o'zgarishi manfiy $\Delta S < 0$ bo'ladigan jarayon o'z-o'zidan sodir bo'lmaydi. Bulardan xulosa qilib barcha jaryonlarni sinflash mumkin.

1. $\Delta S > 0$ o'z-o'zidan boradigan tabiiy jarayon;

2. $\Delta S < 0$ o'z-o'zidan bormaydigan jarayon;

3. $\Delta S = 0$ qaytar jarayon, istalgan yo'nalishda boradi.

Yopiq sistemalarda jarayonning o'z-o'zidan sodir bo'lishini termodinamik potentsiallar belgilaydi. Bular:

Izobarik – izotermik potentsial $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (Gibbs energiyasi)

Izoxorik – izotermik potentsial $\Delta F = U - T\Delta S$ (Gelmgolts energiyasi)

$$A_p = -\Delta G \text{ va } A_V = -\Delta F.$$

Bu potentsiallar sistemaning ish qobiliyatini belgilaydi, energiyaning ishga aylangan qisminin ko'rsatadi.

Masala yechish namunalari

1-masala. 140°C da bug` olib, 105°C da bug` chiqarib ishlayotgan Karnoning ideal mashinasi foydali ish koeffitsientini hisoblang.

Yechish: Foydali ish koeffitsienti

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$T_1 = 140 + 273 = 413 \text{ K} \quad T_2 = 105 + 273 = 378 \text{ K}$$

$$\eta = \frac{413 - 378}{413} = 0,085 \text{ yoki } 8,5\%$$

2-masala. $2\text{C}_{(\text{grafit})} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ reaksiyaning ΔS°_{298} sini hisoblab, reaksiyaning borish ehtimolligini aniqlang.

Yechish: Gess qonuniga binoan jarayonning entropiya o'zgarishi

$$\Delta S^\circ_{298} = \sum(n\Delta S^\circ_{298})_{\text{oh.}} - \sum(n\Delta S^\circ_{298})_{\text{boshl.}}$$

Entropiyaning standart qiymatlaridan foydalanib (Jadval 2)

$$\Delta S^\circ_{298} = \Delta S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2} - 2\Delta S_{\text{C}_{(\text{grafit})}} - 2\Delta S_{\text{C}_{(\text{grafit})}} - \Delta S^\circ_{\text{H}_2} = 200,8 - 2 \cdot 5,74 - 130,6 = 58,72 \text{ J/mol}$$

$\Delta S > 0$ bo'lganligi uchun berilgan reaksiya sodir bo'ladi.

3-masala. 15g sirkasi kislotasining suyuqlanish haroratidan 40°C gacha qizdirganda entropiya o'zgarishini hisoblang. Sirkasi kislotaning erish harorati $16,6^{\circ}\text{C}$, erish issiqligi 194 J/g , $0 - 60^{\circ}\text{C}$ oraliqdagi issiqlik sig'imi $C = 1,96 + 0,0039 (\text{J/g} \cdot \text{grad})$.

Yechish: Umumiy entropiya o'zgarishi ΔS erish vaqtidagi entropiya o'zgarishi va berilgan haroratgacha qizdirilgandagi o'zgarishi yig'indisiga teng.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{er}} + \Delta S_2$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad T_{\text{suyuq}} = 16,6 + 273 = 289,6 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\text{er}} = \frac{194}{289,6} = 0,6699 \text{ J/g} \cdot \text{grad}.$$

$$15 \text{ g CH}_3\text{COOH} \text{ uchun } \Delta S_{\text{erish}} = 15 \cdot 0,6699 = 10,05 \text{ J/g} \cdot \text{grad}.$$

ΔS_2 ni topish uchun 40°C dagi solishtirma issiqlik sig'imi hisoblaymiz.

$$C_p^{40} = 1,96 + 3,9 \cdot 10^{-9} \cdot 40 = 2,116 \text{ J/g} \cdot \text{grad}.$$

Izobar jarayon uchun

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,116 \cdot 15 \cdot 2,3 \ln \frac{273 + 40}{273 + 16,6} = 73,002 \ln 1,081 = 73,002 \cdot 0,0338$$

$$= 2,47 \text{ J/g} \cdot \text{grad}$$

4-masala. 42 g azotni 150°C dan 20°C gacha sovutganda bosim $5 \cdot 10^5$ dan $2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ gacha ortadi. Issiqlik sig'imi $C_p = 1,039 \text{ J/g} \cdot \text{grad}$ bo'lsa, entropiya o'zgarishini hisoblang.

Yechish: Entropiya o'zgarishini hisoblash uchun

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} + nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ formuladan foydalanamiz.}$$

$$T_1 = 273 + 150 = 423 \text{ K} \quad T_2 = 273 + 20 = 293 \text{ K}$$

$$\text{Molyar issiqlik sig'imi } C_p = M \cdot C'_p = 28 \cdot 1,039 = 29,09 \text{ J/g} \cdot \text{grad}.$$

Mollar sonini hisoblaymiz

$$n = \frac{m}{M} = \frac{42}{28} = 1,5 \text{ mol}$$

$$\Delta S = 1,5 \cdot 2,3 \left(8,3141 \frac{5 \cdot 10^5}{2,5 \cdot 10^6} + 29,09 \ln \frac{293}{423} \right) = -20,63 \text{ J/grad}$$

(-)ishora gaz sovutilganda entropiya kamayishini ko'rsatadi. ($S_1 > S_2$).

Mustaqil yechish uchun masalalar.

1. 12 l kislorodni 200°C dan -40°C haroratgacha sovutilganda bosim 10^5 dan $6 \cdot 10^6 \text{ g}$ gacha ortadi. Agar $C_p(\text{O}_2) = 29,2 \text{ J/mol}$ bo'lganda entalpiya o'zgarishini hisoblang? (kislorodni ideal gaz deb qabul qiling).

2. 30 g muz sirkasi kislotani suyuqlanish haroratidan boshlab 60°C gacha qizdirilganda entalpiya o'zgarishini aniqlang. Sirkasi kislotaning suyuqlanish harorati $16,6^{\circ}\text{C}$, suyuqlanish issiqligi 194 J/g sirkasi kislotaning -80°C

oralig'idagi massa issiqlik sig'imi quyidagi formula bo'yicha ifodalanadi. $C = 1,96 + 0,0039 t J/g$.

3. 140^0C li bug'ni qabul qilib 105^0C issiqlik chiqaradi ideal mashinasining FIK ni hisoblang.

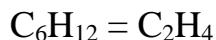
4. Ichki yonuv dvigatelining maksimal harorati 1800^0C mashina silindridan chiqayotgan gazlarning minimal harorati esa 300^0C . Agar dvigatel karnosikli bo'yicha ishlasa uning maksimal termik FIK ni toping?

5. 350 va 50^0C oralig'ida ishlovchi karnoideal mashinasi sikl bo'yicha $33,52 \text{ kJ}$ bajaradi. Shu siklda qancha miqdor issiqlik mashinaga beriladi va issiqlik qabul qilgichga uzatiladi.

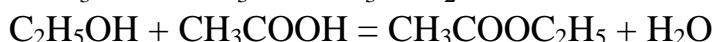
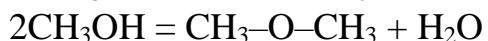
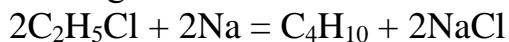
6. 1 kg Pb ni uning suyuqlanish haroratidan ($327,4^0C$) 800^*C gacha qizdirilgandagi entalpiya o'zgarishini hisoblang. Pb ning suyuqlanish issiqligi $24,8 \text{ kJ/kg}$ $327 - 1000^0C$ harorat oralig'ida suyuq Pb ning issiqlik sig'imi $0,1415 \text{ kJ/kg}$.

7. Agar ayni haroratda

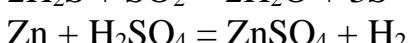
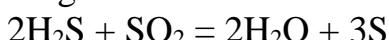
$dG_{C_6H_{12}} = 402,2 \text{ kJ/mol}$ $dG_{C_2H_4} = 114,0 \text{ kJ/mol}$
ekanligini hisobga olib 727^0C da siklogeksanning kreking reaksiyasini qaysi yo'nalishda borishini aniqlang:



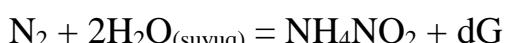
8. Quyidagi reaksiya tenglamalari uchun standart sharoitda entalpiya o'zgarishini hisoblang?



9. Standart sharoitda quyidagi reaksiya uchun entalpiya o'zgarishini hisoblang?



10. Quyidagi reaksiya uchun izobar izotermik potensialning o'zgarishini aniqlang?



larni bilgan holda jarayonning borishi haqida xulosa chiqaring 250 litrli idishda $t = 27^0C$ va $P = 1,2 * 10^7 \text{ Pa}$ da azot joylashtirilgan. Tashqi muhit bosimi $P = 1,5 * 10^5 \text{ Pa}$. Idishdagi azot tashqi muhit bosimigacha izotermik kengaytirilgandagi maksimal foydali ishni hisoblang.

II BOB. Fazalararo muvozanat termodynamikasi.

Gibbsning fazalar qoidasi

Geterogen sistemalarda fazalar bir-biriga o'tib turishi (agregat holatlarining o'zgarishi, qattiq moddalarning erishi, suyuqlikning bug'lanishi va boshqalar) yoki kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi mumkin. Bunday sistemalarda yuzaga keladigan muvozanat fazalararo muvozanat deyiladi.

Geterogen sistemaning boshqa qismlardan chegara sirt bilan ajralgan, bir xil tarkib, bir xil fizik va kimyoviy xossalarga ega bo'lgan qismi faza deyiladi. Masalan, o'ta to'yingan eritma 3 ta fazadan iborat: suv bug'i, eritma va tuz kristallari.

Sistemadan ajralgan holda uzoq vaqt tura oladigan modda xillari tarkibiy qism deyiladi. Masalan, osh tuzi eritmasida 2 ta komponent suv va natriy xlor tarkibiy qism hisoblanadi.

Sistemaning barcha fazalarini kimyoviy tarkibini xarakterlay oladigan modda xillarining eng kichik soni komponentlar soni deyiladi. Fizikaviy sistemalarda komponentlar soni tarkibiy qismlar soniga teng bo'ladi. Kimyoviy sistemalarda komponentlar soni tarkibiy qismlar sonidan sistemada borayotgan reaksiya sonini ayirib topiladi. $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ reaksiyada tarkibiy qism uchta (CaCO_3 , CaO , CO_2), komponentlar soni 2 ga teng. $K = 3 - 1 = 2$.

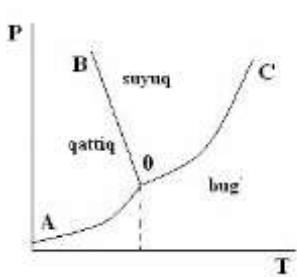
Erkinlik darajasi sistemaning mustaqil o'zgaruvchi parametrlarini bildiradi. Lekin ular o'zgarganda sistemadagi fazalar soni o'zgarmasdan qolishi kerak. 1876 yilda Gibbs geterogen sistemalardagi muvozanat yuzaga kelishi shartini ifodalovchi qoidani ta'rifladi. Unga ko'ra: muvozanatda turgan ko'p komponentli geterogen sistemada erkinlik darajasi komponentlar sonidan fazalar sonining ayirmasi plus ikkiga teng. $F = K - \phi + 2$.

F - erkinlik darajasi, K - komponentlar soni, ϕ - fazalar soni, 2 – harorat va bosim

Kondensirlangan sistemalarda (P -const) faqat harorat hisobga olinadi va fazalar qoidasi $F = K - \phi + 1$.

Gibbsning fazalar qoidasi fizik-kimyoviy tahlil usullarining yaratilishiga asos bo'ldi.

Fizik-kimyoviy tahlil usullarida eritma yoki qotishmaning biror-bir fizik xossasi (zichligi, qovushqoqligi, suyuqlanish harorati, bug' bosimi, sirt tarangligi, elektr o'tkazuvchanligi, sindirish ko'rsatkichi va b.) bilan tarkibi orasidagi bog'lanish o'rganiladi. Sistemaning tarkibi bilan uning suyuqlanish (kristallanish) harorati orasidagi bog'lanishni termik tahlil usuli o'rganadi.



Olingan natijalar asosida "tarkib - suyuqlanish harorati" diagrammasi tuziladi. Bu usul sistema qanday sharoitda qaysi tarkib va miqdorda mavjud bo'la olishini aniqlab beradi. Bir komponentli sistemalarda mustaqil o'zgaruvchi parametr sifatida harorat va bosim olinadi.

AO chizig'i "qattiq – bug" muvozanati

OB chizig'i "qattiq-suyuqlik" muvozanati

OC chizig'i "suyuqlik-bug'" muvozanatini ifodalaydi.

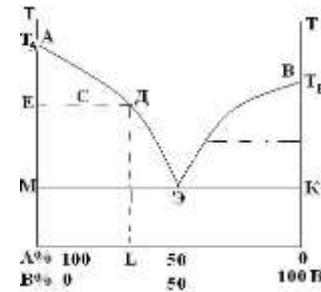
O nuqtada uchta faza (qattiq, suyuq, bug') mavjud.

Rasm 1. Suyuq holda bir-birida cheksiz aralashadigan, qattiq holda aralashmaydigan ikki komponentdan iborat kondensirlangan sistemalarning diagrammasi 2- rasmda keltirilgan.

T_A va T_B – A va B moddalarining suyuqlanish harorati. $A\exists B$ – likvidus chizig'i, $M\exists K$ – solidus chizig'i

Likvidusdan yuqorida bitta suyuq faza bor.

Rasm 2. $A\exists$ chizig'i va $AM\exists$ sohada 2 ta faza A ning kristali va suyuq qotishma bor. $B\exists$ chizig'i va $B\exists K$ sohada B ning kristali va suyuq qotishma, ya'ni 2 ta faza mavjud. C nuqtada A ning kristall tarkibi L nuqtaga mos keladigan suyuq qotishma bor.



kristali va suyuq qotishma, ya'ni 2 ta faza mavjud. C nuqtada A ning kristall tarkibi L nuqtaga mos keladigan suyuq qotishma bor.

Bu nuqtada fazalar massalari nisbatini "richag qoidasi" bo'yicha aniqlanadi. Unga binoan:

$$\frac{A_{\text{kristal massasi}}}{\text{suyuq qotishma massasi}} = \frac{CD}{EC}$$

Enuqtada uchta faza muvozanatda turadi (suyuq, qotishma, A ning kristali va B ning kristali. $M\exists K$ chizig'idan pastda 2 ta faza A va B kristallarining mexanik aralashmasi.

Masala yechish namunaları

1-masala. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ning suvdagi to'yingan eritmasi uchun erkinlik darajasini hisoblang.

Yechish: Sistemada kimyoviy reaksiya bormayotganligi sababli komponentlar soni tarkibiy qismlar soniga: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ va H_2O ya'ni 2 ga teng. Suyuq va bug' holatdagi suv va qattiq $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ya'ni 3 ta faza muvozanatda turibdi. Gibbsning fazalar qoidasidan foydalanib $F=K-\Phi+2=2-3+2=1$

Sistemaning erkinlik darajasi 1 ga teng, ya'ni monovariantli. Shuning uchun faqat 1 ta parametrni ma'lum chegarada o'zgartirish mumkin.

2-masala. Moddalarining 1 ta fazadagi kontsentratsiyalari bir xil bo'lган, lekin bir-biri bilan quyidagi reaksiya bo'yicha ta'sirlashadigan sistemaning erkinlik darajasi sonini hisoblang. $\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}_{(q)}$

Yechish: Komponentlar sonini topish uchun tarkibiy qismlar sonidan sistemada sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiyalar sonini ayirib tashlaymiz. Komponentlar soni 1 ga teng, chunki muvozanat vaqtida gaz fazada moddalar quyidagi 2 ta tenglama orqali bog'langan. $C_{\text{NH}_3} = C_{\text{HCl}}$ va $K_c = C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{HCl}}$

Gaz fazada NH_4Cl yo'q, chunki u uchganda NH_3 va HCl ga to'la parchalanadi. Fazalar soni 2 ga (qattiq va gaz) teng. Demak,

$$F=K-\Phi+2=1-2+2=1$$

Monovariantli sistema.

3-masala. Qotishma tarkibida 40% va 60% Sb bor. 783g evtektik qotishmada 423g qo'rg'oshin bor. Evtektikaning tarkibini hisoblang.

Yechish: Evtektika - 2 la komponentining mayda kristallaridan iborat bir jinsli bo'limgan mexanik aralashma. 783g qotishmadagi har qaysi metallning massasini hisoblaymiz. $m_{\text{Pb}}=783 \cdot 0,4=313,2 \text{ g}$ $m_{\text{Sb}}=783 \cdot 0,6=469,8 \text{ g}$

Evtektik qotishma massasi $783-423=360 \text{ g}$

Shunday qilib, evtektika tarkibida 313,2 g Pb va
 $360-313,2=46,8 \text{ g}$ Sb bor.

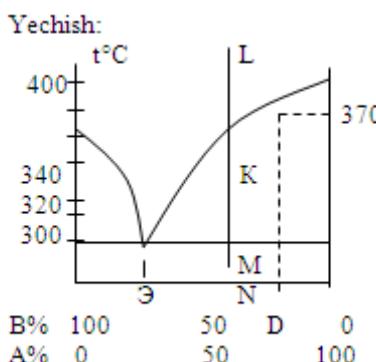
Evtektikaning % tarkibini aniqlaymiz.

$$\text{Pb}\% = \frac{313,2}{360} \cdot 100 = 87; \quad \text{Sb}\% = \frac{46,8}{360} \cdot 100 = 13$$

4-masala. A va B moddalardan iborat 2 komponentli sistema erish diagrammasi berilgan.

a) 300 g evtektik qotishma tarkibida 40% A modda bor. Qotishma 370°C da kristallana boshlashi uchun evtektik qotishmaga yana qancha A modda qo'shish kerak?

b) 60% A va 40% B dan iborat qotishma 400°C dan 240°C gacha sovutilganda nechta faza hosil bo'ladi? Shu hol uchun erkinlik darajasini hisoblang.



c) 370°C da kristallana boshlaydigan qotishma tarkibida 80 % va 20 % B (D nuqta) modda bor.

Berilgan qotishmaga qo'shilishi kerak bo'lgan A moddaning miqdorini X bilan belgilaymiz. Unda 370°C da kristallana boshlaydigan qotishma tarkibi

$$80 = \frac{\frac{300}{100} + X}{300 + X} \cdot 100 = \frac{120 + X}{300 + X} \cdot 100; \quad X=600 \text{ g}$$

d) 60% A va 40% B tarkibli qotishmaga LKMN ordinata to'g'ri keladi. Bu qotishmaning sovushida fazalar soni va erkinlik darajasining o'zgarishini L, K, M, N nuqtalarda ko'ramiz. L nuqtada-suyuq faza. Erkinlik darajasi $F=K-\phi+1=2-1+1=2$

Sistemaning tarkibi va haroratini ixtiyoriy o'zgartirish mumkin. K nuqtada ($t=340^{\circ}\text{C}$) A modda kristallana boshlaydi, bu nuqtada 2 ta faza: suyuq qotishma va A ning kristallari. Erkinlik darajasi $F=2-2+1=1$

Har bir haroratga ma'lum tarkib to'g'ri keladi.

M nuqtada ($t=270^{\circ}\text{C}$) evtektik qotishma kristallana boshlaydi va qotadi. M nuqtada 3 ta faza: suyuq qotishma A ning kristallari va evtektika bor. Erkinlik darajasi $F=2-3+1$ xarorat va tarkib ma'lum qiymatga egaligini ko'rsatadi.

N nuqtada ($t=240^{\circ}\text{C}$) qattiq fazaning sovushi davom etadi. N nuqtada 2 ta faza: A ning kristallari va evtektika. Erkinlik darajasi $F=2-2+1=1$

Har bir haroratga ma'lum tarkib mos keladi.

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Sb - Pb holat diagrammasidan foydalanib 3 kg 40 % li Pb saqlovchi suyuq qotishmani 430°C gacha sovutilganda kristallga tushadigan Sb miqdorini hisoblang.

2. Sb va Pb ning evtektik qotishmasida massa jihatdan 13% Sb bor. Agar 10 kg suyuq qotishmani (massa jihatdan 10% Sb saqlovchi) to'liq qotgunicha sovutilganda kristall holdagi qotishmada qaysi metalldan va qancha miqdorda bo'ladi?

3. Muvozanatda turgan 2 va 3 komponentli sistemalardagi erkinlik darajasi va fazalar sonining maksimal qiymatini toping?

4. Muvozanatda turgan 3 komponentli sistemadagi erkinlik darajasi va fazalar sonining yuqori qiymatini toping?

5. Toza uchuvchan bo'lмаган metallning sovish diagrammasi bo'yicha (2-rasm) sistemaning AB, BC, va CD qismlaridagi erkinlik darajasi qiymatini aniqlang.

6. Massa jihatidan 5% Sb saqlovchi Pb qotishmasining sovish diagrammasi bo'yicha sistemaning AB, BC, CE va ED qismlaridagi erkinlik darajasi qiymatini toping?

7. Quyidagi tarkibiy qismlardan iborat sistemaning erkinlik darajasi qiymatini toping?

a) Na_2SO_4 eritmasi, muz kristallari va suv bug'lari

b) Na_2SO_4 eritmasi, muz kristallari va $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

c) Na_2SO_4 eritmasi va $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallogidrati Na_2SO_4 kristali va suv bug'lari

d) Na_2SO_4 eritmasi va suv bug'lari

8. Quyidagi muvozanatdagi sistema uchun erkinlik darajasi qiymatini aniqlang?



$\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{O}_2$ olingan natijalarni qanday talqin qilish mumkin?

9. 30 % li Sn saqlovchi Pb 500 kg qotishmasi olingan evtektik (*) da qaysi faza va qanday miqdorda kristall ko'rinishda bo'ladi (*) da Sn ning miqdori 61,9 % (6-rasm) ni tashkil etadi.

10. KNO_3 va NaCl suvda eritilganda va suyuqlantirilganda quyidagicha reaksiya borishi mumkin. $\text{KNO}_3 + \text{NaCl} = \text{KCl} + \text{NaNO}_3$

Agar KNO_3 va NaCl eritmasi suv bug'lari va KNO_3 kristallari bilan muvozanarda turgan bo'lsa, sistemaning erkinlik darajasi qiymatini aniqlang?

Klauzius – Klapeyron tenglamasi

Toza modda bilan uning to'yingan bug' bosimi orasidagi muvozanat eng sodda geterogen muvozanatga misol bo'ladi. Bu muvozanat to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqligi egrisi ko'rinishida grafik usulda ifodalanadi. Yopiq idishda $T - \text{const}$ da ma'lum miqdordagi modda bilan muvozanatda turgan bug'ning bosimi to'yingan bug' bosimi deyiladi.

Qattiq modda ustidagi to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik egrisi sublimatsiya egrisi bo'lib, uning shakli bug'lanish egrisiga o'xshash bo'ladi. Bir komponentli ikki fazali sistemalar uchun bu egrilar Klauzius-Klapeyron tenglamasi bilan ifodalanadi.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \quad (1)$$

$\frac{dP}{dT}$ - bosimning haroratga bog'liqligi;

ΔH – fazalararo o'tish issiqlik effekti;

V_1, V_2 - mavjud fazalarning molyar hajmlari.

Bunda V_2 - yuqoriqoq haroratdagi fazaning hajmi.

Bug'lanish va sublimatlanishda suyuq va qattiq fazaning hajmi bug' hajmiga nisbatan juda kichik bo'lganligi uchun ($V_{\text{bug'}} >> V_q, V_s$).

$\Delta V = V_2 - V_1$ (2) ni $V_{\text{bug'}}$ deb olinadi. Bug'larga ideal gaz qonunlarini qo'llash mumkinligidan $PV = RT$ dan $V_{\text{bug'}} = \frac{RT}{P}$ (3) kelib chiqadi.

Yuqoridagilarni hisobga olib, Klauzius-Klapeyron tenglamasi quyidagicha yoziladi.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}}}{RT^2} \quad \text{yoki} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{suyuq}}}{RT^2}$$

$\Delta H_{\text{bug'1}}, \Delta H_{\text{subl}}$ – molyar bug'lanish va sublimatlanish issiqlik effektlari.

Klauzius – Klapeyron tenglamasini qattiq - suyuq muvozanati uchun ham qo'llasa bo'ladi, ya'ni suyuqlanish haroratini tashqi bosimga bog'liqligini aniqlash uchun. Bunda (1) tenglama $\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_s - V_q)}{\Delta H_{\text{suyuq}}}$ ko'rinishda yoziladi.

ΔH_{suyuql} – molyar suyuqlanish issiqligi

V_s, V_q – moddaning suyuq va qattiq holdagi molyar hajmlari.

Masala yechish namunalari

1-masala. Qattiq fenolning zichligi $-1,072 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, suyuq fenolning zichligi $1,056 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, erish issiqligi $1,044 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$, muzlash harorati $314,2\text{K}$.

Fenolning bosim o'zgarganda erish harorati o'zgarishini dT/dP va bosim 300 marta ortgandagi erish haroratini hisoblang.

Yechish: $\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_s - V_q)}{\Delta H_{\text{erish}}}; \quad \Delta V = \frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_q} = \frac{d_q - d_s}{d_s - d_q}; \quad$ lardan foydalanamiz.

ΔV - solishtirma hajmlarning farqi bo'lganligi uchun tenglamada molyar erish issiqligi o'rniga solishtirma erish issiqligini olish mumkin.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(d_q - d_s)}{\Delta H_{er} d_s \cdot d_q} = \frac{314,2(1,072 \cdot 10^3 - 1,056 \cdot 10^3)}{1,044 \cdot 10^5 \cdot 1,056 \cdot 10^5 \cdot 1,072 \cdot 10^5} = 4,254 \cdot 10^{-8} \text{ grad} \cdot \text{m}^2 / \text{n}.$$

Bosim $1,0132 \cdot 10^5$ Pa ga oshganda harorat oshishi $4,254 \cdot 10^{-8}$ grad·m²/n ni tashkil etadi. Bosim 300 marta oshganda ya'ni $3,0396 \cdot 10^7$ Pa da erish harorati o'zgarishi

$$\Delta T = \frac{dT}{dP} \Delta P = 4,254 \cdot 10^{-8} \cdot 3,0396 \cdot 10^7 = 1,93 \text{ K}$$

$3,0396 \cdot 10^7$ Pa bosimda erish harorati

$$T_{erish} = 314,2 + 1,93 = 316,13 \text{ K}$$

2-masala. 97°C da suv bug'ining bosimi 90919 Pa, 103°C da 112651,8 Pa. 108°C da suv bug'i bosimini hisoblang.

$$\underline{\text{Yechish: }} \Delta H_{bug'l} = 2,303 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{P_2}{P_1}$$

$$T_1 = 273 + 97 = 370 \text{ K} \quad T_2 = 273 + 103 = 376 \text{ K} \quad T_3 = 273 + 107 = 380 \text{ K}$$

$$\Delta H_{bug'l} = 2,303 \cdot 8,314 \cdot \frac{370 \cdot 376}{376 - 370} \lg \frac{112651,8}{9091,9} = 41290 \text{ J/mol}$$

Agar yuqoridagi tenglama T_2 va T_3 oraliqda integrallansa, bosim P_2 dan P_3 gacha o'zgaradi. $\Delta H_{bu'l}$ o'zgarmas kattalik ekanligini (tekshirilayotgan harorat oralig'ida) hisobga olib

$$\lg \frac{P_3}{P_2} = \frac{\Delta H_{bug'l}}{2,303} \cdot \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_3} \right) \text{ ni yozamiz.}$$

Undan:

$$\lg P_3 = \frac{\Delta H_{bug'l}}{2,303} \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_3} \right) + \lg P_2 =$$

$$\frac{41290}{2,303 \cdot 8,314} \left(\frac{380 - 376}{380 - 376} \right) + \lg 112651,8 = 0,06 + 5,0518 = 5,1118$$

$$P_3 = 129300 \text{ Pa ekanligini topamiz.}$$

3-masala. Dietil efir to'yingan bug'i bosimining o'zgarishi $dP/dT = 307,9 \text{ K}$ da ya'ni normal qaynash haroratida $3,53 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{grad}$.

Bug'lanish issiqligini hisoblang.

$$\underline{\text{Yechish: }} \frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{bug'l}}{RT^2} \quad \Delta H_{bug'l} = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT}$$

$$\Delta H_{bug'l} = \frac{8,31 \cdot 307,9^2}{1,0132 \cdot 10^3} \cdot 3,53 \cdot 10^3 = 27,46 \cdot 10^3 = 2,746 \cdot 10^4 \text{ J/mol;}$$

4-masala. Muzning erish nuqtasini 1°C ga o'zgartirish uchun zarur bo'lgan bosim o'zgarishini hisoblang. 0°C haroratda muzning entalpiyasi 333,5 J·g⁻¹, suyuq suv va muzning o'ziga xos miqdori Vzh. = 1.0002 sm³·g⁻¹ va Vtv. = 1.0908 sm³·g⁻¹.

Yechish. Muzning erishi paytida hajmning o'zgarishi

$$V_s - V_q = 1.0002 - 1.0908 = -0.0906 \text{ sm}^3 \cdot \text{g}^{-1} = -9.06 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}.$$

$$dp/dT = \Delta H_{bug'l} / T \Delta V$$

$$dp = 1 \cdot 335 / 273,15 \cdot (-9.06 \cdot 10^{-8}) = -1.348 \cdot 10^7 \text{ Pa/K}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Suyuq ruxning $720,4^{\circ}\text{C}$ dagi bug' bosimi $10853,3 \text{ Pa}$, 836°C da esa $47481,5 \text{ Pa}$. Berilgan haroratlar oraliq'ida ruxning o'rtacha bug'lanish issiqligini aniqlang.
2. Yod bug'inining bosimi 90°C da 3572 Pa , 100°C da $6015,15 \text{ Pa}$ bo'lsa, 115°C da yod bug'inining bosimini hisoblang.
3. Qo'rg'oshinining yashirin suyuqlanish issiqligi $23,04 \text{ J/g}$, erish harorati $327,4^{\circ}\text{C}$. Suyuq va qattiq holdagi qo'rg'oshinining molyar hajmlari farqi $0,66 \text{ sm}^3/\text{mol}$. Normal bosimdan 10 marta yuqori bosimda erish harorati qanday o'zgaradi?
4. Suyuq va qattiq simobning uchlamchi nuqtada ($234,3 \text{ K}$) gi erish issiqligi va zichliklari $11,8 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$, $13,69 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ va $14,193 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Erish harorati $235,33 \text{ K}$ ga teng bo'lgandagi bosimni hisoblang.
5. Xlorbenzolning normal qaynash harorati $405,4\text{K}$; $533,2 \text{ Pa}$ bosimda $383,2\text{K}$ da qaynasa, $266,6 \text{ Pa}$ bosimda necha gradusda qaynaydi?
- 1 kmol xlorbenzolning normal qaynash haroratidagi bug'lanish issiqligini hisoblang.
6. Suvning 60°C dagi to'yigan bug' bosimi 19918Pa . 65°C suvning to'yigan bug' bosimini hisoblang va jadvaldagi qiymat 25003Pa bilan solishtiring. 65°C da suv bug'inining yashirin bug'lanish issiqligi $2347,2 \text{ J/g}$.
7. Benzolning erish harorati $5,49^{\circ}\text{C}$. Benzolning suyuq va qattiq holdagi hajmlari farqi $\Delta V = 10,28 \text{ sm}^3/\text{mol}$. $1,0103 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ bosimda qanaqa haroratda eriydi? Benzolning solishtima erish issiqligi $125,7 \text{ J/g}$.
8. Bosim 1 Pa ga ortganda $\left(\frac{dT}{dP}\right)$ muzning erish harorati $7,5 \cdot 10^{-8}$ gradusga pasayadi. Shu vaqtdagi suv hajmining o'zgarishini hisoblang.
$$\Delta V = (V_s - V_{qat})$$
Muzning solishtirma erish issiqligi $333,7 \text{ J/g}$.
9. Hg ning normal atmosfera bosimidagi qaynash xarorati 357°C . Bug' hosil bo'lish issiqligi $283,2 \text{ J/g}$ haroratni 1°C ga o'zgartirish Hg bug'lari bosimi o'zgarishini aniqlang (normal atmosfera bosimida) Suv bug'larining bosimi 97°C da $90919,9 \text{ Pa}$ 103°C da esa $112651,8 \text{ Pa}$ ga teng. 110°C dagi suv bug'lari bosimi (P_3) ni hisoblang?
10. Naftalinning normal suyuqlanish xarorati $79,9^{\circ}\text{C}$ dagi solishtirma suyuqlanish issiqligi $146,25\text{J/g}$ suyuqlanish xaroratdagi suyuq va qattiq holatlari uchun solishtirma hajmlarining farqi (dV) $0,146\text{ml/g}$ normal atmosfera bosimiga nisbatan bosimni 100 barobar oshirganda naftalin suyuqlanish haroratining o'z garishini hisoblang?

III – BOB. Suyultirilgan eritmalarining xossalari Eritmalar konsentratsiyasi.

Ikki yoki undan ortiq komponentdan tashkil topgan bir jinsli gomogen sistema eritma deyiladi. Eritmaning eng muhim xarakteristikasi uning konsentratsiyasidir. Konsentratsiya erituvchi va erigan modda qanday nisbatda (og'irlilik yoki hajmi) olinganini ko'rsatadi.

Konsentratsiya quyidagi usullarda ifodalanadi:

1) Massa ulushi -100g eritmada erigan modda massasi (g) bilan ifodalanadi.

$$\omega = \frac{m}{m_0} \text{ yoki } \omega\% = \frac{m}{m_0} \cdot 100\%$$

m-erigan modda massasi;

m_0 -eritma massasi.

2) Molyar konsentratsiya "C" 1 l eritmada erigan mollar sonini ifodalaydi.

$$C = \frac{n}{V}$$

n – modda miqdori, g/mol.

$$C = \frac{m}{M \cdot V}$$

V – eritma hajmi, l. O'lchov birligi mol/l; mol/dm³.

3) Normal konsentratsiya "C_n" 1 l eritmada erigan g-ekv lar soni.

$$C_n = \frac{m}{\Theta \cdot V}$$

m – erigan modda massasi, g.

Θ – erigan moddaning g-ekvivalenti,

V – eritma hajmi, l. O'lchov birligi mol/l; mol/dm³.

4) Molyal konsentratsiya "C_m" – 1000 g (1 kg) erituvchida erigan modda miqdori bilan ifodalanadi.

$$C_m = \frac{n}{q} \text{ yoki } C_m = \frac{m}{M \cdot q},$$

n – erigan modda miqdori, g/mol,

q – erituvchi massasi, kg.

$$\text{Grammlarda ifodalansa } C_m = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M},$$

a - erigan modda massasi, g;

b – erituvchi massasi, g;

M - erigan moddaning molyar massasi, g/mol.

5) Molyar hissa (ulush) – eritmadagi umumiy mollar sonini qancha qismini erigan modda (yoki erituvchi) tashkil etishini ko'rsatadi.

$$N_B = \frac{n_b}{n_a + n_b} - \text{erigan moddaning molyar hissasi.}$$

$$N_A = \frac{n_a}{n_a + n_b} \text{ erituvchining molyar hissasi.}$$

Eritma ikkita komponentdan tashkil topgan bo'lsa, $N_A + N_B = 1$, bundan $N_B = 1 - N_A$.

Eritmaning massa ulushi (ω), zichligi (ρ) ma'lum bo'lsa, uning molyar, normal, molyal konsentratsiyalarini quyidagi formulalar bo'yicha topiladi:

$$C = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}; \quad C_n = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{\varrho}; \quad C_m = \frac{\omega \% \cdot 1000}{M(1000 - \omega \%)};$$

Raul eritmalarining kontsentratsiyalari va erituvchi bug' bosimining pasayishi, muzlash haroratining pasayishi, qaynash haroratining ortishi bilan bog'liqligi to'g'risidagi qonunlarni ta'rifladi.

I-qonun. Uchmaydigan noelektrolit modda saqlagan eritma ustidagi erituvchi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar hissasiga teng.

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_B;$$

P^0 -toza erituvchining to'yingan bug' bosimi, kPa;

P - eritma ustidagi erituvchining to'yingan bug' bosimi, kPa;

N_B -erigan moddaning molyar hissasi.

II-qonun. Eritma qaynash haroratining ortishi, muzlash haroratining pasayishi eritmaning molyal konsentratsiyasiga to'g'ri proportsional.

$$\Delta T_q = E \cdot C_m; E - \text{ebulioskopik doimiy}$$

$$\Delta T_m = K \cdot C_m; K - \text{krioskopik doimiy}$$

$$\Delta T_q - \text{eritma qaynash haroratining ortishi}$$

$$\Delta Tq = T_{q \text{ er-ma}} - T_{q \text{ er-chi}}$$

ΔT_m - eritma muzlash haroratining pasayishi

$$\Delta T_m = T_{m \text{ er-chi}} - T_{m \text{ er-ma}}$$

Masala yechish namunalari

1-masala. 200 ml eritmada 1,6g natriy gidroksid erigan. Eritmaning molyar konsentratsiyasini hisoblang.

$$\text{Yechish: Molyar konsentratsiya } C = \frac{m}{M \cdot V}$$

m -erigan modda massasi, g.

M -erigan modda molyar massasi, g/mol

V - eritma hajmi, l.

$$M_{NaOH} = 40$$

$$C = \frac{1,6}{40 \cdot 0,2} = 0,2 \text{ mol/l}$$

2-masala. 5% fruktoza eritmasining molyar konsentratsiyasini hisoblang. Eritmaning zichligi 1,03 g/sm³.

Yechish: 5g fruktoza 100g eritmada erigan. 1 l eritmaning massasi
 $m = \rho \cdot V = 1,03 \cdot 1000 = 1030 \text{ g}$

$$5\text{g} - 100\text{g}$$

$$x \text{ g} - 1030\text{g}$$

$$x = \frac{1030 \cdot 5}{100} = 51,5 \text{ g}$$

$$\text{Fruktozaning miqdorini topamiz: } n = \frac{m}{M} = \frac{51,5}{180} = 0,286$$

Eritmaning molyar konsentratsiyasi 0,286 M. C=0,286 M.

3-masala. 0,5l eritmada 42,6g $FeCl_3$ erigan. Eritmaning normal konsentratsiyasini aniqlang.

Yechish: 1) $C_H = \frac{m}{\varrho \cdot V}$ formuladan foydalanamiz.

$$2) \varrho_{FeCl_3} = \frac{162,206}{3} = 54,07 \text{ g}$$

$$3) C_H = \frac{42,6}{54,07 \cdot 0,5} = 1,576 \text{ mol/l}$$

4-masala. 15% li sirkal kislota eritmasining molyalligini hisoblang.

Yechish: 85 g - 15 g

$$1000 \text{ g} - x \text{ g} \quad (x=m) \qquad m_x = \frac{15 \cdot 1000}{85} = 176,46 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{176,46}{60} = 2,941 \text{ mol}$$

$$\text{yoki } C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot q} = \frac{15 \cdot 1000}{60 \cdot 85} = 2,941 \text{ mol}$$

Demak, $C_m = 2,941 \text{ M}$

Mustaqil yechish uchun masalar

1. 0,02 l eritmada 2,74g K_2SO_4 erigan. Eritmaning molyar konsentratsiyasini hisoblang.

2. 0,8m³ $Fe_2(SO_4)_3$ eritmasining normal, molyal konsentratsiyasini va massa ulushini aniqlang. Eritmaning zichligi 1 g/sm³.

3. Zichligi 1,246 g/sm³ bo'lgan 8n HNO_3 eritmasining massa ulushi va molyalligini hisoblang. Ushbu eritmada HNO_3 va H_2O larning molyar hissalari qanday?

4. Zichligi 1,825 g/sm³ bo'lgan 91,0% li sulfat kislota eritmasining normal, molyal konsentratsiyalarini hisoblang.

5. 4,7 n $NaOH$ eritmasining molyalligini hisoblang. Eritmaning zichligi 1,175 g/sm³.

6. 47,0 % li spirtning suvli eritmasini molyar va molyalligini hisoblang. Eritmaning zichligi 0,904 g/sm³.

7. 40% $NaOH$ eritmasidagi $NaOH$ va H_2O ning molyar hissalarini hisoblang.

8. Sulfat kislota eritmasining konsentratsiyasi 577 g/l. Eritmaning zichligi 1,335 g/sm³, eritmaning a) massa ulushini, b) molyar va molyalligini v) sulfat kislotaning molyar hissasini hisoblang.

9. 1000g suvda 245,7g KCl erigan. Eritmaning zichligi 21°C da 1,1310 g/sm³. Eritmaning: molyarligi, normalligi, molyalligi, massa ulushi va molyar hissalarini hisoblang.

10. 4,5g suvda 6,84g qand erigan. Qand va suvning molyar hissalarini hisoblang.

Eritmalarning osmotik va bug' bosimlari

Agar erituvchi qatlami bilan eritma qatlami yarim o'tkazgich membrana bilan ajratilsa, erituvchi molekulalarining membrana orqali bir tomonlama diffuziyasi sodir bo'ladi. Erituvchining yarim o'tkazgich parda orqali o'z-o'zidan eritmaga o'tishi osmos hodisasi deyiladi. Osmos hodisasini to'xtatish uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan gidrostatik bosim osmotik bosim deyiladi.

Osmos hodisasi o'simlik va hayvon organizmlari hayotida muhim rol o'ynaydi. Vant-Goff osmotik bosimni eritma kontsentratsiyasiga va haroratga bog'liqligini ifodalovchi qonunni ta'rifladi: Agar erigan modda gaz holatida bo'lib, eritma hajmiga teng hajmni egallaganda edi, gazning bosimi eritmaning osmotik bosimiga teng bo'lar edi.

$$\pi = CRT \quad \text{yoki} \quad \pi = \frac{n}{V} RT \quad (1) \quad \text{bu tenglama Mendeleev-Klapeyron}$$

tenglamasiga mos keladi: $PV = nRT$ bunda

n –modda miqdori, g-mol; T –absolyut harorat, K; C –eritmaning molyar konsentratsiyasi, mol/l (mol/dm³); R – universal gaz doimiysi, 8,31 J/mol·K.

Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, 10⁻² mol/l dan kichik konsentratsiyalarda Vant-Goff qonuni to'g'ri natija beradi. Yuqori konsentratsiyalarda Vant-Goff tenglamasida molyar kontsentratsiya o'rniga molyal konsentratsiyadan foydalanish to'g'riq bo'ladi

$$\pi = CRT = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M} RT \quad (2) \quad \text{bunda}$$

a - erigan modda massasi, g; b – erituvchi massasi, g; M – erigan modda molyar massasi.

Ideal eritmalarda barcha konsentratsiyalar uchun osmotik bosimni quyidagi tenglamalar bo'yicha hisoblash mumkin.

$$\pi = \frac{RT}{V} \ln \frac{P_A^0}{P_A} \quad \text{yoki} \quad \pi = -\frac{RT}{V} \ln(1 - N_B) \quad (3)$$

P_A^0 - toza erituvchi ustidagi to'yangan bug' bosimi, kPa;

P_A - eritma ustidagi erituvchining partsial bug' bosimi, kPa;

V – erituvchining molyar hajmi (erituvchi molyar massasini uning zichligiga nisbati)

N_B - erigan moddaning molyar hissasi.

Osmotik bosim qiymati eritmadi zarachalar soniga bog'liq, lekin ularning massasi, o'lchami va shakliga bog'liq emas. Zarachalarning (molekula, ion, ionlashmagan kolloid zarracha) konsentratsiyalarining yig'indisi osmotik konsentratsiya deyiladi.

Har bir molekulasi n ta ionga dissotsiatsiyalanadigan moddning C_m molyal konsentratsiyali eritmadi dissotsiatsiya darajasi α bo'lgan elektrolitlar eritmalar uchun osmotik konsentratsiya $C_{osm} = C \cdot \alpha \cdot n + C_m(1 - \alpha)$ (4) bo'ladi.

Bundan $C_{osm} = C[1 + \alpha(n - 1)]$ (5).

Tajribada aniqlangan osmotik bosimning (1) va (2) tenglamalar bo'yicha nazariy hisoblangan qiymatidan qancha marta ortiq ekanligini ko'rsatuvchi kattalik izotonik koeffitsient deyiladi va i harfi bilan belgilanadi.

$$i = \frac{\pi_{tajr}}{\pi_{naz}} = \frac{C_{osm}RT}{CRT} \quad (6) \text{ bundan}$$

$$C_{osm} = iC \quad (7)$$

(5) va (7) tenglamalardan $i = 1 + \alpha(n - 1)$ (8)

Binar elektrolitlar uchun n 2ga tehg va (8) tenglama $i = 1 + \alpha$ yoki $\alpha = i - 1$ (9)

(α - dissotsiatsiya darajasi

$$(8) \text{ tenglamadan } \alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (10) \text{ kelib chiqadi.}$$

Yuqoridagi aytilganlardan kelib chiqib, kuchsiz elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarining osmotik bosimlari quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$\pi = iCRT \quad (11)$$

Kuchli elektrolitlar Debay-Xukkel nazariyalari bo'yicha eritmada to'la dissotsialangan bo'ladi, ya'ni $\alpha = 1$. U holda (8) tenglama $i = n$ ko'rinishda bo'ladi. (11) tenglama esa $\pi = nCRT$ (12) bo'ladi.

Kuchli elektrolit eritmalarining tajribada aniqlangan osmotik bosimlari hamma vaqt (12) tenglama bo'yicha nazariy hisoblangan qiymatidan kichik bo'ladi. Bu hol ionlar orasidagi elektrostatik tortish kuchlari ta'sirida ularning aktivligi kamayishi bilan tushuntiriladi. Buning natijasida ular to'liq dissotsiatsiyalanmagandek tuyuladi. Shuning uchun kuchli elektrolitlar dissotsiatsiya darajasini hisoblaganda ularning haqiqiy dissotsiatsiya darajasi emas, ularning eritmadi "kuzatilayotgan" dissotsiatsiya darajasi hisoblanadi. Kuchli elektrolitlarda tajribada aniqlangan osmotik bosimning (12) tenglama bo'yicha hisoblangan osmotik bosimga nisbati osmotik koeffitsient deyiladi va f harfi bilan belgilanadi

$$f = \frac{\pi_{taj}}{\pi_{naz}}$$

Osmotik bosimlari teng bo'lgan eritmalar izotonik eritmalar deyiladi.

Eritmalarning to'yigan bug' bosimi muhim ahamiyatga ega, chunki bir qator boshqa xossalari unga bog'liqdir. Tajriba shuni ko'rsatadiki, doimiy haroratda har qanday erituvchida biror bir uchmaydigan modda eritsa, uning ustidagi to'yigan bug' bosimi pasayadi. Bundan shunday xulosaga kelish mumkin: eritma ustidagi to'yigan bug' bosimi toza erituvchininig to'yigan bug' bosimidan kichik bo'ladi. Eritma kontsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, bug' bosimining pasayishi shuncha ko'p bo'ladi.

Frantsuz fizigi Raul eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar hissasiga teng ekanligini aniqladi.

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B = \frac{n_B}{n_A - n_B} \quad (1)$$

$P_A^0 - P_A$ - to'yigan bug' bosimining absolyut pasayishi,

$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}$ - to'yigan bug' bosimining nisbiy pasayishi,

P_A^0 - toza erituvchining to'yigan bug' bosimi,

P_A - eritma ustidagi to'yigan bug' bosimi,

N_B - erigan moddaning molyar hissasi.

Erigan modda ham uchuvchan bo'lsa, eritma ustidagi umumiy bug' bosimi ikkala komponent partsial bug' bosimlarining yig'indisiga teng bo'ladi.

$$P_{umum} = P_A + P_B \text{ va } P_A = P_A^0 \cdot N_A^C \quad (2) \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B^C \text{ bo'ladi.}$$

N_A -erituvchining molyar hissasi. (2) tenglama Raul I qonunining matematik ifodasi. Unga binoan: Doimiy haroratda eritma ustidagi erituvchining partsial bug' bosimi uning molyar hissasiga to'g'ri proportsional. Juda suyultirilgan eritmalar uchun: $n_B \ll n_A$ $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A}$ (3)

$$N_A + N_B = 1 \text{ ekanligi hisobga olinsa, } P_A = P_A^0(1 - N_B) \quad (4)$$

Agar erigan modda dissotsiatsiyalansa (1) tenglama

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = i \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (5) \text{ ko'rinishda yoziladi.}$$

Hamma konsentratsiyalarda Raul qonuniga bo'ysunadigan eritmalar ideal eritmalar deyiladi. Ideal eritmalarни tuzilishi, kimyoviy tarkibi, polyarligi o'xshash moddalar hosil qiladi. Bu moddalarning molekulalari orasidagi o'zaro ta'sirlanish kuchi, har xil molekulalar orasidagi o'zaro ta'sirlashish kuchiga teng bo'ladi.

$$F_{A-A} = F_{A-B} = F_B$$

Benzol – toluol, geksan – oktan sistemalari ideal eritma hisoblanadi. Bular aralashtirilganda issiqlik effekti kuzatilmaydi va hajm o'zgarmaydi ($\Delta H = 0$) ba-

$$(\Delta V = 0) \quad V_{umum} = V_1 + V_2$$

Ideal eritmalarda komponentlarning bug' bosimlari ularning molyar hissalariga proportsional (2 tenglama) A va B komponentlardan tashkil topgan ideal eritmalarning tarkib-bug' bosimi diagrammasida partsial bug' bosimlarining tarkibga bog'liqligi to'g'ri chig'iqlar bilan ifodalanadi.

Umumiy bug' bosimining suyuq aralashma tarkibiga bog'liqligi

$$P_{umum} = P_A + P_B = P_A N_A + P_B N_B \quad (6)$$

Umumiy bug' bosimining tarkibga bog'liqligi ham ideal eritmalarda to'g'ri chig'iqlar bilan ifodalanadi. Real eritmalar Raul qonuniga bo'ysunmaydi. Ularda komponentlarning partsial bug' bosimlari va umumiy bug' bosimi Raul qonuni bo'yicha nazariy hisoblangandan ko'ra ko'p yoki kam bo'lishi mumkin. Bunda Raul qonunidan musbat va manfiy chetlanish kuzatiladi.

Musbat chetlanishda $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$ bir yoki ikkala komponentlarning assotsiatsiyalangan molekulalari parchalanib, eritmadagi molekulalar soni toza erituvchinikidan ko'p bo'ladi. Bunda sistemaning hajmi ortadi $\Delta V > 0$ va issiqlik yutiladi $\Delta H > 0$.

Manfiy chetlanishda $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$ eritma hosil bo'lishi issiqlik ajralishi $\Delta H < 0$ va hajm kamayishi $\Delta V < 0$ sodir bo'ladi.

Bug'dagi A va B komponentlarning partsial bug' bosimlari Dalton qonuni bo'yicha $P_A = P_{umum} \cdot N_A^{bug}$ (7) $P_B = P_{umum} \cdot N_B^{bug}$ (8) bilan ifodalanadi.

(2) va (7), (8) tenglamalardan

$$P_A^0 \cdot N_A^C = P_{umum} \cdot N_A^b, \quad P_B^0 \cdot N_B^C = P_{umum} \cdot N_B^b$$

Ulardan

$$N_A^r = \frac{P_A^0}{P_{umum}} \cdot N_A^C \quad (10) \quad N_B^r = \frac{P_B^0}{P_{umum}} \cdot N_B^C$$

Ideal eritma qonunlariga bo'ysunmaydigan sistemalarda (10) tenglamadan sezilarli chetlanish kuzatiladi.

Masala yechish namunalari

1-masala. 0,8l eritmada 42g mochevina $(NH_2)_2CO$ erigan. Eritmaning $25^\circ C$ dagi osmotik bosimini hisoblang.

Yechish: Osmotik bosimni hisoblash formulasi $\pi = \frac{n}{V} RT$

Mochevinaning eritmadagi miqdorini aniqlaymiz. $n = \frac{m}{M}$

$$M_{(NH_2)_2CO} = 60; n = \frac{42}{60} = 0,7$$

$$\pi = \frac{0,7}{0,8} \cdot 8,31 \cdot 298 = 2167,875 \cdot 10^3 = 2,17 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

2-masala. 625ml eritmada 7,5g noelektrolit erigan. Eritmaning $285K$ dagi osmotik bosimi $8,307 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ bo'lsa, erigan moddaning molyar massasini aniqlang.

Yechish: $\pi = \frac{n}{V} RT$ tenglamadan foydalanamiz. $n = \frac{m}{M}$ ni qo'ysak,

$$\pi = \frac{m}{MV} RT \text{ bundan } M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{7,5 \cdot 8,31 \cdot 285}{0,625 \cdot 10^{-3} \cdot 8,307 \cdot 10^4} = 342,15 \text{ g/mol}$$

Demak, $M=342,15 \text{ g/mol}$

3-masala. 1 mol kaliy bromid 8 1 suvda eritilishdan hosil bo'lган eritmaning 25°C dagi osmotik bosimi $5,63 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Kaliy bromidning suvdagi dissotsiatsiya darajasini hisoblang.

Yechish: $M_{KBr} = 119$. Eritmaning molyal konsentratsiyasini topamiz.

$$C_M = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M} = \frac{119 \cdot 1000}{8000 \cdot 119} = 0,125 \text{ mol/kg}$$

$$\pi = iCRT \text{ dan } i = \frac{\pi}{C_M RT} = \frac{5,63 \cdot 10^5}{0,125 \cdot 8,31 \cdot 298} = 1,817$$

$$n = 2; \alpha = i - 1 = 1,817 - 1 = 0,817$$

$$\alpha = 0,817 \text{ yoki } 81,7 \%$$

4-masala. Mochevinaning suvli eritmasi 27°C da $0,5\text{M}$ kaltsiy xlorid eritmasi bilan izotonik. Kaltsiy xloridning dissotsiatsiya darjası $65,4\%$. Mochevina eritmasining konsentratsiyasini hisoblang.

Yechish: Mochevina eritmasining osmotik bosimini $\pi_M = CRT$, kaltsiy xlorid eritmasining osmotik bosimini $\pi_{CaCl_2} = iCRT$ tenglama bo'yicha hisoblanadi. Eritmalar izotonik bo'lGANI uchun $\pi_M = \pi_{CaCl_2}$ undan $C_{mooc} = iC_{CaCl_2}$ kelib chiqadi.

$$CaCl_2 \text{ uchun } n = 3$$

$$i = 1 + \alpha(n - 1) = 1 + 0,65(3 - 1) = 2,3$$

$$\text{Demak, } C_M = 2,3 \cdot 0,5 = 1,154 \text{ mol/l}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 1%-saxaroza eritmasining 22°C dagi osmotik bosimi hisoblansin.
2. 0,6% mochevina eritmasining zichligi 1 g/sm^3 . Eritmaning 0°C va 27°C dagi osmotik bosimlari hisoblansin.
3. $0,5\text{l}$ eritmada $1,52 \cdot 10^{23}$ ta noelektrolit modda molekulasi bor. Ushbu eritmaning 0°C va 30°C lardagi osmotik bosimlari hisoblansin.
4. 0°C dagi osmotik bosim 454 Pa bo'lgan glyukoza eritmasining massa ulushini hisoblang. Eritmaning zichligi $\rho = 1,013 \text{ g/sm}^3$.
5. Glitserin eritmasining 291K dagi osmotik bosimi $3,039 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Eritmani 3 marta suyultirilsa, haroratni 37°C gacha oshirilsa, uning osmotik bosimi qanday bo'ladi?
6. Noelektrolit modda eritmasining 290K dagi osmotik bosimi $4,82 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Eritmaning 57°C dagi osmotik bosimi hisoblansin.
7. 3 1 eritmada $18,6\text{g}$ anilin erigan. Necha gradusda uning osmotik bosimi $2,84 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ga teng bo'ladi?

8. Dengiz suvining tarkibi $NaCl = 27,2 \text{ g/l}$; $MgCl_2 = 3,4 \text{ g/l}$; $MgSO_4 = 2,3 \text{ g/l}$; $CaSO_4 = 1,1 \text{ g/l}$; $KCl = 0,6 \text{ g/l}$. Ushbu suvning 298K dagi osmotik bosimini hisoblang. Tuzlarning dissotsiatsiya darajalari 1 ga teng deb oling.

9. Noelektrolit moddaning molekulyar massasi 123,11. 20°C dagi osmotik bosimi $4,56 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bo'lishi uchun 1 l eritmada qancha noelektrolit modda erigan bo'lishi kerak?

10. 3 l eritmaning 283 K dagi osmotik bosimi $1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Eritmaning molyalligini hisoblang.

IV – BOB. Konovalov qonunlari

Suyuqliklar aralashmasini haydash

Konovalov birinchi qonuniga binoan, suyuq fazada berilgan komponent miqdorini ortishi, bug'da ham uning miqdorini oshishiga olib keladi. Ikki komponentli sistemada bug'ning tarkibi u bilan muvozanatda turgan suyuqlikka qo'shilganda uning umumiy bug' bosimini oshiradigan, ya'ni qaynash haroratini pasaytiradigan komponentga boy bo'ladi.

Konovalov ikkinchi qonuniga muvofiq umumiy bug' bosimi diagrammasidagi maksimum va minimumlarga to'g'ri keladigan nuqtalardagi eritmalar tarkibi bug'ning tarkibi bilan bir xil bo'ladi.

Tashqi bosim ortganda qaynash harorati ortadi. Agar suyuqliklar aralashmaydigan bo'lsa, istalgan tarkibda har ikkala komponentning partsial bosimlari ularning toza holdagi bug' bosimlariga teng bo'ladi.

$$P_{umum} = P_A + P_B = P_A^0 + P_B^0 \quad (11)$$

Bir-birida aralashmaydigan A va B suyuqliklar sistemasini haydaganda ularning kondensatdagi miqdorlari nisbati

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad (12) \text{ bo'ladi.}$$

n_A, n_B - A va B moddalarning kondensatdagi mollar soni,

P_A^0, P_B^0 - toza erituvchilar ustidagi bug' bosimi.

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}, \quad n_B = \frac{m_B}{M_B} \text{ ligidan}$$

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{m_A \cdot M_B}{m_B \cdot M_A} \quad \text{yoki} \quad \frac{m_A}{m_B} = \frac{M_B \cdot P_A^0}{M_A \cdot P_B^0} \quad (13)$$

Suv bug'i bilan haydaganda $M_B = 18$

$$\frac{m_A}{m_{H_2O}} = \frac{M_B \cdot P_A^0}{18 \cdot P_B^0} \quad (14)$$

Tenglamaning chap tarafi bir birlik A modda uchun sarflanadigan suv miqdorini ko'rsatadi.

$$\text{Kondensat tarkibidagi suyuqliklar massa ulushini } G_A = \frac{m_A}{m_{H_2O} + m_A} \cdot 100 \quad (15)$$

$$\text{yoki } G_A = \frac{P_A^0 \cdot M_A}{18 \cdot P_{H_2O}^0 + P_A^0 \cdot M_A} \cdot 100 \quad (16) \text{ tenglamalari bo'yicha hisoblanadi.}$$

$$G_{H_2O} = 100 - G_A$$

Masala yechish namunalari

1-masala. 27g glyukoza 90g suvda erishidan hosil bo'lган eritmaning 50°C dagi bug' bosimini hisoblang. Suvning shu haroratdagi bug' bosimi 12320 Pa.

$$\text{Yechish: } \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad M_{C_6H_{12}O_6} = 180, \quad M_{H_2O} = 18$$

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{24}{180} = 0,15 \text{ mol}; n_{H_2O} = \frac{90}{18} = 5,0 \text{ mol}$$

$$P_A = P_A^0 - P_A^0 \cdot \frac{n_B}{n_A + n_B}; P_A = 12320 - 12320 \cdot \frac{0,15}{0,5 + 5} = 11961,17 \text{ Pa}$$

2-masala. 6,18g anilin 740g efirda erigan. 30°C da eritmaning bug' bosimi 85800 Pa. Erituvchining shu haroratdagi bug' bosimi 86380 Pa. Anilinning molekulyar massasini aniqlang.

$$\text{Yechish: } \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B}, n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

$$n_{\text{anilin}} = \frac{m_{\text{anilin}}}{M_{\text{anilin}}}, n_{\text{efir}} = \frac{m_{\text{efir}}}{M_{\text{efir}}}; n_{\text{anilin}} = \frac{6,18}{M_{\text{anilin}}}, n_{\text{efir}} = \frac{740}{74} = 10 \text{ mol}$$

$$\frac{86380 - 85800}{86380} = \frac{M_{\text{anilin}}}{10 \text{ mol} \cdot \frac{6,18}{M_{\text{anilin}}}}; 6,71 \cdot 10^{-3} = \frac{6,18}{10 \text{ mol} + 6,18}$$

$$M_{\text{anilin}} = 91,5 \text{ g/mol}$$

3-masala. 12g natriy nitrat 138g suvda erigan. Eritmaning 20°C dagi bug' bosimi 2268,8 Pa. Shu haroratda suvning bug' bosimi 2337,8 Pa. $NaNO_3$ ning ushbu eritmadi dissotsiatsiya darajasini aniqlang.

$$\text{Yechish: Elektrolit eritmasi uchun Raul qonuni } \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = i \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

$$M_{NaNO_3} = 85 \text{ g/mol}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$n_A = \frac{138}{18} = 7,667 \text{ mol}; n_B = \frac{12}{85} = 0,141 \text{ mol}$$

$$i = \frac{(P_A^0 - P_A)(n_A + n_B)}{P_A^0 \cdot n_B}; i = \frac{(2337,8 - 2268,8)(7,667 + 0,141)}{2337,8 \cdot 0,141} = 1,634$$

$$i = 1 - \alpha(n-1) \text{ edi. Undan } \alpha = \frac{i-1}{n-1}, n = 2; \alpha = \frac{1,634 - 1}{2 - 1} = 0,634$$

Demak, $NaNO_3$ ning eritmadi dissotsiatsiya darajasi $\alpha = 63,4\%$

4-masala. 6,4g naftalin ($C_{10}H_8$) ning 117g benzol (C_6H_6) da erishidan hosil bo'lган eritma 80°C da qaynaydi. Bu haroratda toza benzolning bug' bosimi 100500 Pa bo'lsa, atmosfera bosimini hisoblang.

Yechish: Qaynash haroratida eritma ustidagi bug' bosimi atmosfera bosimiga teng bo'ladi. Eritma ustidagi bug' bosimi P_A ni hisoblasak, atmosfera bosimini topgan bo'lamiz.

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B} \text{ dan } P_A = P_A^0 \left(1 - \frac{n_B}{n_A + n_B}\right)$$

$$M_{C_{10}H_8} = 128 \text{ g/mol}$$

$$M_{C_6H_6} = 78 \text{ g/mol}$$

$$n_A = \frac{117}{78} = 1,5 \text{ mol}; \quad n_B = \frac{6,4}{128} = 0,05 \text{ mol}; \quad P_A = 100500 \left(1 - \frac{0,05}{1,5 + 0,05}\right) = 97258 \text{ Pa}$$

$$P_A = P_{atm} \quad P_{atm} = 97258 \text{ Pa}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Suv bug'ining 65°C dagi bug' bosimi 25003 Pa . $34,2\text{g}$ shakar $C_{12}H_{22}O_{11}$ ning 90g suvdagi eritmasining shu haroratdagi bug' bosimini hisoblang.
2. 50°C da suvning to'yigan bug' bosimi 12334 Pa . 900g suvda 50g etilenglikol erigan bo'lsa, eritmaning shu haroratdagi bug' bosimini hisoblang.
3. 20°C da $6,4\text{g}$ naftalinning 90g benzoldagi eritmasi ustidagi bug' bosimini hisoblang. Shu haroratda toza benzolning bug' bosimi $9953,82 \text{ Pa}$.
4. 303 K da bug' bosimi 2666 Pa ga kamayishi uchun uchun 50 mol efirda necha mol noelektrolit eritish kerak? 30°C da efirning bug' bosimi $8,64 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.
5. 100°C da $1\%-li$ natriy xlorid eritmasining bug' bosimini hisoblang. Tuzning eritmadiagi dissotsiatsiya darajasi 1 ga teng.
6. 303K da eritmaning bug' bosimi $266,5 \text{ Pa}$ ga pasayishi uchun 90g suvda necha gramm glitserin eritish kerak? Ushbu haroratda suvning bug' bosimi $4242,3 \text{ Pa}$.
7. 60g naftalinning 200g benzoldagi eritmasining 40°C dagi bug' bosimini hisoblang. Bu haroratda benzolning bug' bosimi $24144,6 \text{ Pa}$.
8. Glitserinning 270g da suvda eritmasi ustidagi bug' bosimi 70°C da 30470 Pa . Berilgan haroratda suvning bug' bosimi 31157 Pa bo'lsa, eritmada qancha glitserin erigan?
9. $0,4\text{mol}$ anilinning $3,04 \text{ kg}$ uglerod sulfiddagi eritmasining berilgan haroratdagi bug' bosimi $1003,7 \text{ Pa}$. Shu haroratda uglerod sulfidning bug' bosimi $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Uglerod sulfidning molyar massasini hisoblang.
10. 200g atsetonda $10,5\text{g}$ noelektrolit erigan. Eritma ustidagi bug' bosimi $21854,40 \text{ Pa}$. Atsetonning shu haroratdagi bug' bosimi $23939,35 \text{ Pa}$. Eriyan moddaning molyar massasini hisoblang.

Suyultirilgan eritmalarining muzlash va qaynash haroratlari

Eritmalar toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlashi va yuqori haroratda daynashini dastlab M.V.Lomonosov aniqlagan. Eritmalarining muzlash va qaynash haroratlari ular ustidagi to'yigan bug' bosimiga bog'liq.

Toza suyuqliklar qattiq holatdagi bug' bosimi suyuq holatdagi bug' bosimiga tenglashganda muzlaydi va uning ustidagi to'yigan bug' bosimi tashqi atmosfera bosimiga tenglashganda qaynaydi. Masalan, distillangan suv normal atmosfera bosimida 0°C da muzlaydi va 100°C da qaynaydi.

Agar suvda biror uchmaydigan qattiq modda eritilsa, Raul qonuniga binoan eritmaning bug' bosimi pasayadi. Endi uni qaynatish uchun 100°C dan yuqoriroq haroratgacha isitish kerak, chunki o'sha haroratda uning ustidagi bug' bosimi

tashqi atmosfera bosimiga tenglashadi. Shunga o'xshash eritma, suvgaga nisbatan pastroq haroratda muzlaydi.

Erituvchi va eritma muzlash haroratlari orasidagi farq eritma muzlash haroratining pasayishi (Δt_m) deyiladi.

$$\Delta t_m = t_{m \text{ erituvchi}} - t_{m \text{ eritma}} \quad (1)$$

$t_{m \text{ erituvchi}}$ - erituvchining muzlash harorati,

$t_{m \text{ eritma}}$ - eritmaning muzlash harorati.

Eritma va erituvchi qaynash haroratlari orasidagi farq qaynash haroratining ortishi(Δt_K) deyiladi.

$$\Delta t_K = t_{K \text{ eritma}} - t_{K \text{ erituvchi}} \quad (2)$$

Raul ikkinchi qonuniga binoan eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ortishi uning molyal kontsentratsiyasiga to'g'ri proportsional.

$$\Delta t_m = K \cdot C_m \quad (3) \quad \Delta t_q = E \cdot C_m$$

K va E – krioskopik va ebulioskopik doimiyliklar.

Krioskopik konstanta faqat erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib, 1000g erituvchida 1 mol noelektrolit modda eriganda muzlash harorati qanchaga pasayishini ko'rsatadi.

Ebulioskopik konstanta, berilgan erituvchi uchun doimiy qiymat bo'lib, 1000g erituvchida 1 mol noelektrolit modda eriganda uning qaynash harorati qancha ortishini ko'rsatadi.

Krioskopik va ebulioskopik konstantalar qiymatlari jadvallarda beriladi.

(3) tenglamalar molyal konsentratsiya formulasini hisobga olganda quyidagicha yoziladi:

$$\Delta t_m = \frac{K \cdot a \cdot 1000}{b \cdot M} \text{ va } \Delta t_q = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{b \cdot M} \quad (4)$$

$$\text{Undan } M = \frac{K \cdot a \cdot 1000}{b \cdot \Delta t_m} \text{ va } M = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{b \cdot \Delta t_q} \quad (5)$$

bu erda, a- erigan modda massasi, g;

b- erituvchi massasi, g;

M – erigan modda molyar massasi.

(4) va (5) tenglamalar uchmaydigan noelektrolit moddalarning suyultirilgan eritmalarini uchungina to'g'ri bo'ladi.

Elektrolit eritmalarini uchun Raul qonuni quyidagicha ko'rinishda yoziladi.

$$\Delta t_m = iKC_m, \Delta t_q = iEC_m \quad (6) \text{ va } M = \frac{i \cdot K \cdot a \cdot 1000}{b \cdot \Delta t_m} \text{ va } \Delta t_q = \frac{i \cdot E \cdot a \cdot 1000}{b \cdot \Delta t_q}$$

(5) tenglamaga asosan erigan noelektrolit moddaning molyar massasini (7) tenglama bo'yicha elektrolitning massasini hisoblash mumkin.

Kriometrik va eboliometrik usullar bilan izotonik koeffitsientni ham aniqlash mumkin.

$$i = \frac{\Delta t_{m\ tajr}}{\Delta t_{m\ naz}} = \frac{\Delta t_{q\ tajr}}{\Delta t_{q\ naz}} \quad (8)$$

Izotonik koeffitsient aniqlangach, dissotsiatsiya darajasini topish mumkin.

$$i = 1 + \alpha(n - 1) \quad \text{dan} \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (9)$$

Kuchsiz elektrolitlar uchun osmotik konsentratsiyani quyidagicha aniqlanadi.

$$C_{osm} = C_m [1 + \alpha(n - 1)] \quad (10)$$

C_m -molyal kontsentratsiya,

n - erigan moddaning 1 ta molekulasi dissotsiatsiyasidan hosil bo'lgan ionlar soni.

Eritmalarning osmotik bosimini muzlash va qaynash haroratlarining farqi orqali ham hisoblab topish mumkin.

$$\pi = \frac{\Delta t_m}{K} RT \quad \text{yoki} \quad \pi = \frac{\Delta t_q}{E} RT \quad (11)$$

Qon plazmasining osmotik bosimi 7,6-8,0 atm. O'rtacha 7,63 atm ga teng.

Qon plazmasining normadagi osmotik konsentratsiyasi 0,3 mol/l.

Masala yechish namunalari

1-masala. Nitrobenzolning benzoldagi 8% li eritmasining muzlash va qaynash haroratlarini aniqlang.

$$K_{benzol} = 5,1, \quad E_{benzol} = 2,57, \quad t_{M\ benzol} = 5,5^{\circ}\text{C}, \quad t_{K\ benzol} = 80,2^{\circ}\text{C}.$$

Yechish: $\Delta t_m = \frac{K \cdot a \cdot 1000}{b \cdot M}$ va $\Delta t_q = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{b \cdot M}$ tenglamalardan foydalanamiz.

$$M_{nitrobenzol} = 123,11$$

8 % li eritmada 8g nitrobenzol va 92g benzol

$$K_{benzol} = 5,1$$

$$\Delta t_M = \frac{5,1 \cdot 8 \cdot 1000}{123,11 \cdot 92} = 3,6^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{m\ eritma} = t_{m\ erituvchi} - \Delta t_m = 5,5 - 3,6 = 1,9^{\circ}\text{C}.$$

Demak, eritma $1,9^{\circ}\text{C}$ da muzlaydi.

$$\Delta t_q = \frac{2,57 \cdot 8 \cdot 1000}{92 \cdot 123,11} = 1,81^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{q\ eritma} = t_{q\ erituvchi} - \Delta t_q = 80,2 + 1,81 = 82,01^{\circ}\text{C}$$

Eritma $82,01^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi.

2-masala. 1000g suvda 29,4g noelektrolit modda erigan. Eritmaning muzlash haroratining pasayishi $1,6^{\circ}\text{C}$ bo'lsa, erigan moddaning molekulyar massasini aniqlang.

Yechish: $M = \frac{1,86 \cdot 29,4 \cdot 1000}{1000 \cdot 1,6} = 341,8$; demak Erigan moddaning molekulyar massasi $M=342$.

3-masala. 18g natriy gidroksidning 150g suvdagi eritmasi normal atmosfera bosimida necha gradusda qaynaydi? Natriy gidroksidning eritmadi dissotsiatsiya darajasi 65%.

Yechish: Natriy gidroksid molekulasi dissotsiatsiyalanganda 2 ta ion hosil bo'ladi. $n = 2$. Izotonik koeffitsientni hisoblaymiz.

$$i = 1 + \alpha(n - 1) = 1 + 0,65(2 - 1) = 1,65$$

$$M_{NaOH} = 40$$

Eritmaning molyalligini hisoblaymiz.

$$C_m = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M} = \frac{18 \cdot 1000}{150 \cdot 40} = 3M$$

$$\Delta t_{q\ eritma} = i \cdot E \cdot C_m = 1,65 \cdot 0,52 \cdot 3 = 2,57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_q = t_{q\ eritma} - t_{q\ erituvchi}$$

$$t_{q\ eritma} = t_{q\ erituvchi} + \Delta t_q = 100 + 2,57 = 102,57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Eritma $102,57^\circ\text{C}$ da qaynaydi.

4-masala. Uchmaydigan noelektrolit modda saqlagan suvli eritma $-4,2^\circ\text{C}$ da muzlaydi. Eritmaning qaynash haroratini aniqlang.

$$\underline{\text{Yechish: }} \Delta t_{q\ eritma} = t_{q\ erituvchi} - \Delta t_q = 0 - (-4,2) = 4,2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$K_{H_2O} = 1,86 \quad E_{H_2O} = 0,52$$

$$\Delta t_m = K \cdot C_m \text{ dan } C_m = \frac{\Delta t_m}{K} = \frac{4,2}{1,86} = 2,26 \text{ m}$$

$$\Delta t_q = E \cdot C_m = 0,52 \cdot 2,26 = 1,175 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_{q\ eritma} = t_{q\ erituvchi} + \Delta t_q = 100 + 1,175 = 101,175 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 3,6% glyukoza suvli eritmasining muzlash haroratini aniqlang.
2. Glyukozaning 10% li suvli eritmasi necha gradusda qaynaydi?
3. 1g naftalinning 20g efirdagi eritmasining qaynash haroratini hisoblang. Efirning qaynash harorati $34,5^\circ\text{C}$.
4. Toza benzol $5,5^\circ\text{C}$ da muzlasa, 1g nitrobenzolning benzoldagi eritmasi necha gradusda muzlaydi?
5. Metil spirtining 45% li suvli eritmasi necha gradusda muzlaydi?
6. 10% glyukoza va shakarning suvli eritmalari mavjud. Qaysi eritma pastroq haroratda muzlaydi va qaysisining osmotik bosimi yuqori?
7. 6,48g oltingugurt ni 80g benzolda eritganda uning qaynash harorati $0,81^\circ\text{C}$ ga ortdi. Oltingugurt molekulasi necha atomdan tashkil topgan?
8. 0,052g kamforaning 26g benzoldagi eritmasining muzlash haroratini pasayishi $0,067^\circ\text{C}$ ga teng. Kamforaning molekulyar massasini hisoblang.
9. 10,6g etil spirtli eritmada 0,401g salitsil kislota erigan. Bu eritma qaynash haroratining ortishi $0,337^\circ\text{C}$. Salitsil kislotaning molekulyar massasini aniqlang.

10. Muzlash harorati -15°C bo'lgan antifriz tayyorlash uchun 1 kg suvg'a qancha etilenglikol qo'shish kerakligini hisoblang.

Elektrolitlar va elektrolitmaslar eritmalar

Elektrolitlar eritmalarida boradigan jarayonlar va ularning qonuniyatları

Elektrolimaslar eritmalar osmotik va bug' bosimini hisoblash

Agar erituvchi bilan eritma o'rtasiga yarim o'tkazgich parda qo'ysak bu parda orqali erituvchi eritmaga o'tib, uni suyultira boshlaydi. Erituvchining yarim ot'kazgich parda orqali o'tish jarayoni osmos deyiladi. Bu jarayonda gidrostatik bosim vujudga keladi. Bu eritmaning osmotik bosimi deyiladi. Osmotik bosim kattaligi erituvchi va eruvchi moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat konsentratsiya va haroratga bog'liq. Bu bog'lanish Vant – Goff qonunida o'z ifodasini topgan:

$$p_{\text{osm}} = c \cdot RT$$

Bu yerda p_{osm} – eritmaning osmotik bosimi, Pa; c – eritmaning molyar konsentratsiyasi, mol/m³; T – absolyut harorat, 273 K; R – universal gaz doimiysi, 8,3144 J/(mol·K).

Eritmaning osmotik bosimi erigan modda ayni haroratda gaz holatida bo'lib, eritma hajmiga teng hajmni egallaganda ko'rsata oladigan bosimiga barobardir. Bu Vant – Goff qonunidir. Agar osmotik bosim eritma hajmiga ham bog'liqligini hisobga olsak uni quyidagicha ifodalaymiz:

$$p_{\text{osm}} = n \cdot RT/V$$

Ya'ni n – erigan modda miqdori va V – eritma hajmi chunki $c = n/V$.

Suyuqlik bilan muvozanatda turgan bug' to'yingan bug' deyiladi. Bu g' bosimiga teng bo'lgan harorat qaynash harorati deyiladi. Agar P_0 – toza erituvchining bug' bosimi, P – eritmaning bug' bosimi bo'lsa, $P_0 - P / P_0$ bug' bosimning nisbiy pasayishi bo'ladi.

1887 yilda fransuz olimi X.F.Raul quyidagi qonunni ta'rifladi: Eritma bug' bosimining nisbiy kamayishi $\Delta P / P_0$ erigan moddaning molyar soni « n_1 » ning erituvchi molyar soni « n_2 » bilan erigan modda molyar soni « n_1 » ning yig'indisiga bo'lgan nisbatiga teng bo'ladi, lekin erigan modda tabiatiga bog'liq emas:

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{n_1}{n + n_1}$$

yoki n_1 ning qiymati n_2 ga nisbatan juda kichik ekanligini e'tiborga olsak, Raulning I qonuni $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_1}{n_2}$ formula ko'rinishiga ega bo'ladi.

Masala yechish namunalari

1 – masala. Eritma osmotik bosimini hisoblash. Tarkibida 63 g C₆H₁₂O₆ saqlagan glyukoza eritmasining osmitik bosimini hisoblang.

Yechish: Dastlab eritmadiagi glyukoza miqdorini hisoblaymiz: $n = 63/180,16 = 0,35$ mol.

Vant – Goff qonuniga asosan eritma osmotik bosimini hisoblaymiz:

$$p_{osm} = \frac{0,35 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,4 \cdot 10^{-3}} H / m^2 = 5,67 \cdot 10^5 Pa$$

2 – masala. Elektrolitmasning eritmasi osmotik bosimi bo'yicha molekulyar massasini aniqlash. Agar 5 l eritmada 2,5 g elektrolitmas bo'lsa, bu elektrolitmasning molekulyar massasini aniqlang. Bu eritmaning 20°C dagi osmotik bosimi $0,23 \cdot 10^5$ Pa ga teng.

Yechish. Miqdorni massa orqali $n = m/M_r$ ifodalab quyidagini olamiz:

$$p_{osm} = mRT/(MV).$$

Bundan erigan moddaning molyar massasini topamiz:

$$M = mRT/(p_{osm} V) = \frac{2,5 \cdot 8,314 \cdot 293}{0,23 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 52,96 g/mol$$

3 – masala. Eritma ustidagi erituvchi bug' bosimini hisoblash.

Tarkibida 34,23 g shakar – $C_{12}H_{22}O_{11}$ saqlagan 45,05 g suvning 65°C da (bu haroratda suvning bug' bosimi $2,5 \cdot 10^4$ Pa ga teng) eritma ustidagi bug' bosimini hisoblang.

Yechish. Raul qonunini ifodalasak: $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}$

Bunda p_0 – toza erituvchi ustidagi bug' bosimi; p – eritma ustidagi erituvchi bug' bosimi; n – erigan modda miqdori, mol; N – Erituvchi miqdori, mol. $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342,3$ g/mol; $M(H_2O) = 18,02$ g/mol.

Erigan modda va erituvchi miqdori: $n = 34,23/342,3 = 0,1$; $N = 45,05/18,02 = 2,5$ mol Eritma ustidagi bug' bosimi:

$$p = p_0 - p_0 \frac{n}{N + n} = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \frac{0,1}{2,5 + 0,1} = 2,5 \cdot 10^4 - 0,096 \cdot 10^4 = 2,4 \cdot 10^4$$

Pa

4 – masala. Agar 40°C da 28,5 g elektrolitmasni 785 g suvda eritilganda eritma ustidagi suv bug'i bosimini 52,37 Pa ga pasaytirgan bo'lsa, elektrolitmasning molekulyar massasini aniqlang. Ayni haroratda suv bug'i bosimi 7375,9 Pa ga teng.

Yechish. Raul qonuniga ko'ra dastlab modda miqdorini topishda uning massasini m_x g va molyar massasini M_x g/mol deb belgilab olib quyidagini olamiz:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n} \Rightarrow \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{m_x / M_r}{m_{H_2O} / M_{H_2O} + m_x / M_r} \Rightarrow$$

$$\frac{52,37}{7375,9} = \frac{28,5 / M_x}{785 / 18,02 + 28,5 / M_x} \Rightarrow \text{bundan } 0,309M_x + 0,202 = 28,5 \text{ tenglamani}$$

olib yechsak $M_x = 91,58$ g/mol olinadi.

Demak elektrolitmas molyar massasi 91,58 g/mol ga teng ekan.

Elektrolimaslar eritmalarining muzlash va qaynash haroratlarini aniqlash

Raulning ikkinchi qonuni ta’rifi: eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ko’tarilishi erigan moddaning molyal konsentratsiyasiga to’g’ri proporsionaldir.

$$\text{Bu qonuning matematik ifodasi: } \Delta t = A \cdot C \text{ yoki } \Delta t = \frac{K \cdot 1000 \cdot a}{M \cdot b}$$

bu yerda Δt – muzlash haroratining pasayishi yoki qaynash haroratining ko’tarilishi, a – erigan modda massasi, b – erituvchi massasi, M – erigan modda molyar massasi, K – proporsionallik koeffisiyenti, C – molyal konsentratsiya.

Har qaysi erituvchi uchun “K” o’zgarmas son. Muzlash harorati pasaygan holda u krioskopik, qaynash harorati ortgan holda esa ebulioskopik konstanta deyiladi.

1 – masala. Elektrolitmas eritmalar qaynash va muzlash haroratlarini aniqlash.

10 g benzol tarkibida 1 g nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ saqlagan eritma qaynash va muzlash haroratlarini aniqlang. Benzolning krioskopik va ebulioskopik konstantalari tegishlichcha $2,57$ va $5,1^{\circ}C$. Sof benzolning qaynash harorati $80,2^{\circ}C$, muzlash harorati $-5,4^{\circ}C$.

Yechish. Nitrobenzolning benzoldagi eritmasi qaynash haroratining ko’tarilishi:

$$\text{Demak eritma qaynash harorati } t_{qayn} = 2,09 + 80,2 = 82,29^{\circ}C$$

$$\text{Eritma muzlash haroratining pasayishi: } \Delta t_{muz} = \frac{5,1 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 4,14^{\circ}C \text{ yoki}$$

bundan eritma muzlash haroratini topsak: $t_{muz} = 5,4 - 4,14 = 1,26^{\circ}C$.

2 – masala. Eritmaning qaynash haroratiga ko’ra elektrlit eritmasning molekulyar massasini aniqlash.

0,552 g kamforaning 17 g efirdagi eritmasi toza efriga nisbanat $0,461^{\circ}$ ga yuqori haroratda qaynaydi. Efrining ebulioskopik konstantasi $2,16^{\circ}C$. Kamforaning molekulyar massasini aniqlang.

Yechish. Kamforaning Mr ni eritma qaynash harorati ko’tarilishi formulasidan foydalanib: $M = \frac{K_{eb} \cdot 1000 \cdot a}{\Delta t_q \cdot b} \rightarrow M = \frac{2,16 \cdot 1000 \cdot 0,552}{0,461 \cdot 17} = 155,14$

Demak kamforaning molekulyar massasi 155,14 ga teng.

3 – masala. Erituvchi krioskopik konstantasini aniqlash. Agar etil spirtining ($\omega=11,3\%$) eritmasi $-5^{\circ}C$ da muzlasa suvning krioskopik konstantasini aniqlang.

Yechish. Eritmaning muzlash haroratining pasayishini 42ichadi formulasidan krioskopik konstantani topamiz:

$$K_k = \frac{M \cdot \Delta t_{muz} \cdot b}{1000 \cdot a} = \frac{5,0 \cdot 88,7 \cdot 46,07}{1000 \cdot 11,3} = 1,81^{\circ}C$$

Demak suvning krioskopik konstantasi $K_k = 1,81^\circ\text{C}$.

Elektrolitlik dissotsialanish va ion almashinish jarayonlari

1 – masala. 0°C da ZnSO_4 ning $0,1 \text{ n}$ eritmasidagi osmotik bosim $1,59 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Bu eritmaning izotonik koeffisiyentini hisoblang.

Yechish. Elektrolitlar eritmalar uchun izotonik koeffisiyent 1 dan katt, elektritmaslarn uchun esa bu qiymat 1 dan kichikdir: $p_{osm} = i \frac{nRT}{V}$ bu yerda p_{osm} – eritmaning bosimi, i – eritmaning izotonik koeffisiyenti, n – erigan modda miqdori, R – universal doimiylik, eritma harorati.

Formuladan foydalanib eritmaning izotonik koeffisiyentini topamiz:

$$i = \frac{p_{osm}V}{nRT} = \frac{1,59 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{0,05 \cdot 8,3144 \cdot 273} = 1,4.$$

2 – masala. Eritma ustidagi erituvchui bug’ bosimi bo'yicha izotonik koeffisiyentni aniqlash.

100°C da 100 g suv tarkibida $24,8 \text{ g}$ KCl saqlagan eritma ustidagi bug’ bosimi $9,14 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Agar shu haroratda suv bug’i bosimi $1,0133 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ga teng bo’lsa, eritmaning izotonik koeffisiyentini aniqlang.

Yechish. Elektritlar uchun Raulning 1-qonunini quyidagicha ifodalay olamiz:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = i \frac{n}{N + n}$$

$$M(\text{KCl}) = 74,56 \text{ g/mol} \text{ bo'lsa } n = 24,8 / 74,56 = 0,33 \text{ mol}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g/mol} \text{ bo'lsa } N = 100 / 18,02 = 5,55 \text{ mol.}$$

Izotonik koeffisiyentni hisoblaymiz:

$$i = \frac{(p_0 - p)(N + n)}{p_0 n} = \frac{(1,0133 \cdot 10^5 - 9,14 \cdot 10^4)(0,33 + 5,55)}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = \frac{0,0993 \cdot 10^5 \cdot 5,88}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = 1,75$$

3–masala. Eritma qaynash haroratining oshishi bo'yicha izotonik koeffisiyentini hisoblash.

1000 g suvda 8 g NaOH saqlagan eritma $100,184^\circ\text{C}$ da qaynaydi. Izotonik koeffisiyentini ($K_{eb}=0,516^\circ\text{C}$) aniqlang.

Yechish. Elektrolit eritmalar uchun Raulning 2-qonuni quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta t_{qayn} = i \frac{K_{eb} \cdot 1000 \text{ g}}{GM_r}$$

NaOH ning molekulyar massasini aniqlaymiz $40,0 \text{ g/mol}$ ga teng. Izotonik koeffisiyent: $i = \frac{\Delta t_{qayn} GM_r}{K_{eb} 1000 \text{ g}} = \frac{0,184 \cdot 1000 \cdot 40}{0,516 \cdot 1000 \cdot 8} = 1,78$

4– masala. Izotonik koeffisiyenti qiymati bo'yicha elektrolit disotsilanish darajasini aniqlash.

Kalsiy nitrat $0,2 \text{ n}$ eritmasining izotonik koeffisiyenti $2,48 \text{ g/mol}$ ga teng. Bu elektrolitning disotsilanish darajasini aniqlang.

Yechish. Disotsilanish darajasi quyidagicha topiladi: $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$

bu yerda n – modda molekulasining disotsilanishida hosil bo’ladigan ionlar soni.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ disotsilanganda 3 ta ion hosil bo’ladi. Uning disotsilanish darajasi:

$$\alpha = \frac{2,48 - 1}{3 - 1} = \frac{1,48}{2} = 0,74 \text{ (yoki } 74\%)$$

Erurvchanlik ko’paytmasi

Qiyin eriydigan elektrolitning to’yingan eritmadiji ionlari konsentratsiyalari ko’paytmasi o’zgarmas haroratda doimiy qiymatga ega. Bu kattalik erurvchanlik ko’paytmasi (EK) deyiladi.

AgCl uchun quyidagicha topiladi: $EK_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$. Qachonki elektrolit molekulasida bir xil ionlardan bирfan ortiq tutsa, unda erurvchanlik ko’paytmasini hisoblashda o’sha darajaga ko’tariladi. Masalan, $EK(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$.

Umumiy holda ko’rib chiqsak, A_mB_n elektrolit uchun erurvchanlik ko’paytmasi:

$$EKA_mB_n = [A]^m [B]^n.$$

Har xil moddalar uchun erurvchanlik ko’paytmasi har xil qiymatga ega. Masalan, $EK_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$; $EK_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$. Berilgan haroratda birikmaning eruvchanligini bilgan holda EK qiymatini oson 44ichadi mumkin.

1 – masala. Ma’lum haroratdagi CaCO_3 eruvchanligi $0,0069$ yoki $6,9 \cdot 10^{-3}$ g/l ga teng. CaCO_3 uchun eruvchanlik kop’aytmasi qiymatini aniqlang.

Yechish. Erurvchanlikni mollarda ifodalaymiz:

$$EKA_mB_n = (6,9 \cdot 10^{-3}) / 100,09 = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Har bir CaCO_3 molekulasi eriganda bittadan Ca^{2+} va CO_3^{2-} ionlarini hosil qilsa, unda $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

$$\text{Bundan } EK_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

EK qiymatini bilgan holda o’z navbatida birikmaning eruvchanligini mol’l yoki g’l da hisoblash mumkin.

2 – masala. Teng hajmdagi 0,2 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaCl eritmalar aralashtirilganda cho’kma tushadimi? $EK_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

Yechish. Teng hajmdagi eritmalar qo’shilganda hajm ikki marta oshib moddalarning konsentratsiyasi 2 marta oshadi va 0,1 mol/l ga yetadi. Demak eritmadiji Pb^{2+} va Cl^- ionlarining konsentratsiyasi ham 0,1 mol/l ga teng bo’ladi. Bundan: $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-1} \cdot (1 \cdot 10^{-1})^2 = 1 \cdot 10^{-3}$.

Olingan bu qiymat $EK_{\text{PbCl}_2} (2,4 \cdot 10^{-4})$ dan oshib ketadi. Shuning uchun PbCl_2 tuzining bir qismi cho’kmaga tushadi.

4 –masala. Eritmadagi natriy bromidning qanday minimal konsentratsiyasida kumush iodid kumush bromidga o’tadi ($EK_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$, $EK_{\text{AgBr}} = 6,3 \cdot 10^{-13}$)?

Yechish. Kumush iodidning kumush bromidga aylanishi quyidagicha 45ichadi:



AgI ga nisbatan eritma to'yingan va undagi Ag⁺ ionlari konsentratsiyasi:

$$c_{\text{Ag}^+} = \sqrt{EK_{\text{AgI}}} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-16}} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

EK_{AgBr} qiymatidan kelib chiqqan holda c_{Br⁻} ni aniqlaymiz:

$$\tilde{n}_{\text{Br}^-} = \frac{6,3 \cdot 10^{-13}}{1,23 \cdot 10^{-8}} = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Demak eritmadagi NaBr ning konsentratsiyasi $5,12 \cdot 10^{-5}$ mol/l bo'lsa, kumush 45ichad kumush bromidga o'ta boshlaydi.

5-masala. Yog'ingarchilik sharoitlarini aniqlash. Kaltsiy xlorid va natriy karbonatining 0,02 M eritmalari teng miqdorda aralashtirilganda CaCO₃ cho'kmasi hosil bo'ladimi? ($EK(\text{CaCO}_3) = 1,0 \times 10^{-3}$)

Yechimi: teng miqdordagi CaCl₂ va Na₂CO₃ eritmalarini aralashtirganda aralashmaning hajmi 2 baravar ko'payadi va har bir ionning konsentratsiyasi 2 baravar kamayadi. Shunday qilib,

$$[\text{CaCl}_2] = [\text{Ca}^{+2}] = 0,02 \cdot 0,5 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,2 \cdot 0,5 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Bu yerdan $[\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-4}$. Cho'kindi hosil bo'lmaydi, chunki $1,0 \cdot 10^{-3} > 1 \cdot 10^{-4}$.

Suvning ion ko'paytmasi. Vodorod ko'rsatkich.

Suv kuchsiz elektrolit bulsa ham qisman ionlarga ajraladi:



$$\text{Suv uchun disotsiatsiya doimiysi } K_w = \frac{\text{H}^+ \cdot \text{OH}^-}{\text{H}_2\text{O}}$$

Suv juda kuchsiz elektrolit bo'lganligi uchun ionlarga ajralmagan suv molekulalari soni o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi, $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$ deb yozish mumkin. K_w qiymatga suvning *ion ko'paytmasi* deyilib u faqat haroratga bog'liq bo'ladi. 25°C da K_w = $1 \cdot 10^{-14}$ ga teng. Suvda $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$ ga teng bo'ladi.

Eritma pH iga bog'liq ravishda indikatorlar rangining o'zgarishi

Nomi	Muhitlardagi indikatrolar rangi		
	Kislotali $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ $\text{pH} < 7$	Neytral $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ $\text{pH} = 7$	Ishqoriy $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ $\text{pH} > 7$
<i>Lakmus</i>	Qizil	Binafsha	Ko'k
<i>Fenolftalein</i>	Rangsiz	Rangsiz	Alvon
<i>Metiloranj</i>	Pushti	Zarg'aldoq	Sariq

Kislotali muhitga ega eritmalarda $[H^+] > 10^{-7}$ mol/l, neytral muhitli eritmalarda $[H^+] = 10^{-7}$ mol/l, ishqoriy muhitli eritmalarda $[H^+] < 10^{-7}$ mol/l bo'ladi. Eritmaning kislotaligini ifodalash uchun vodorod ko'rsatkich (pH) dan foydalilaniladi.

Vodorod ko'rsatkich deb vodorod ionlari kontsentratsiyasining manfiy ishora bilan olingen unli logarifmiga aytildi.

$$pH = -\lg [H^+]$$

Kislotali eritmalarda $pH < 7$, neytral eritmalarda $pH = 7$, ishqoriy muhitda esa $pH > 7$ bo'ladi.

1 – masala. Eritma vodorod ko'rsatgichini aniqlash.

Tarkibida konsentratsiyasi $4,2 \cdot 10^{-3}$ ga teng kaliy gidroksid bo'lgan eritma pH vodorod ko'rsatkichini aniqlang.

Yechish. Eritmadagi gidroksid ionlari konsentratsiyasi topiladi:

$$C_{OH^-} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Suvning ion ko'paytmasi ifodasidan vodorod ionlari konsentratsiyasini topsak:

$$\tilde{N}_{f^+} = K_{H_2O} / C_{OH^-} = 10^{-14} / 4,2 \cdot 10^{-3} = 0,24 \cdot 10^{-11}$$

Eritmadagi vodorod ko'rsatgich: $pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{H^+} = -\lg 0,24 \cdot 10^{-11} = 11,62$.

2 – masala. Eritmaning vodorod ko'rsatgichidan foydalanib gidroksid ionlari konsentratsiyasini aniqlash.

pH qiymati 3,28 ga teng bo'lgan eritmadagi OH^- ionlarining konsentratsiyasini ainqlang.

Yechish. pH qiymatiga ko'ra eritmadagi H^+ ionlari konsentratsiyasini topamiz: $pH = -\lg C_{H^+}$; $-\lg C_{H^+} = -3,28 = 4,7200$. Bundan $C_{H^+} = \text{anti lg} 0,72 \cdot 10^{-4} = 5,25 \cdot 10^{-4}$.

Eritmadagi OH^- ionlari konsentratsiyasi suv ion ko'paytmasi ifodasidan topiladi:

$$C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{5,25 \cdot 10^{-4}} = 0,19 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

3 – masala. Kuchli elektrolit faollik koeffisiyenti bo'yicha uning eritmasidagi pH ini hisoblash.

HNO_3 ning molyar konsentratsiyasi 0,178 mol/l bo'lgan eritmasidagi vodorod ko'rsatgichni aniqlang.

Yechish. Nitrat kislota eritmasining ion kuchini aniqlaymiz:

$$I = \frac{1}{2}(0,178 \cdot 1^2 + 0,178 \cdot 1^2) = \frac{0,356}{2} = 0,178.$$

So'ngra topilgan ion kuchi qiymati bo'yicha H^+ ionlari faollik koeffisiyentini aniqlaymiz: $f_{H^+} = 0,838$. Unda H^+ ionlari faolligi: $a_{H^+} = 0,83 \cdot 0,178 = 0,148$.

HNO_3 eritmasining vodorod ko'rsatgichini aniqlaymiz: $pH = -\lg a_{H^+}$ bundan

$$\text{pH} = -\lg 0,148 = -\lg 1,48 \cdot 10^{-1} = -(0,148 + \lg 10^{-1}) = -(0,148 - 1) = -(-0,852) = 0,83.$$

4 – masala. Kuchli elektrolitlar aralashmasida pH ni aniqlash.

1000 g suvda 0,01 mol NaOH va 0,12 mol NaCl saqlagan eritma pH ini aniqlang.

Yechish. Eritma ion kuchini aniqlaymiz:

$$I = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,12 \cdot 1^2 + 0,12 \cdot 1^2) = \frac{0,26}{2} = 0,13.$$

Faollik koefisiyenti qiymatini quyidagicha topiladi:

$$\lg f_{OH^-} = \frac{-0,5z_{OH^-}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,51^2 \sqrt{0,13}}{1 + \sqrt{0,13}} = -0,12 = 1,88 \text{ bundan}$$

f_{OH^-} = anti $\lg 0,88 \cdot 10^{-1} = 7,95 \cdot 10^{-1} = 0,795$. OH⁻ ionlari aktivligini aniqlasak.

$A_{OH^-} = 0,01 \cdot 0,795 = 0,00795 = 7,95 \cdot 10^{-3}$. Suvning ion ko'paytmasidan:

$$a_{H^+} = \frac{10^{-14}}{7,95 \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^{-12}. \text{ Eritmaning vodorod ko'rsatgichini hisoblasak:}$$

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} = -\lg 1,25 \cdot 10^{-12} = -(0,12 + \lg 10^{-12}) = -(0,12 - 12) = -(-11,88) = 11,9.$$

Hisoblashlarda yaxlitlanish va faollikni inobatga olmaganda pH 12 ga teng ekan.

Molekulyar ion almashinish reaksiyalar

Ion almashinish reaksiyalar – elektrolitlarning disotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan ionlar orasida kechadigan reaksiya. Bunday reaksiyalar tenglamalarini tuzishda quyidagicha qoidalarga amal qilib tuziladi:

1. Suvda erimaydigan birikmalar (oddiy moddalar, oksidlar, ba'zi kislotalar, asos va tuzlar) disotsilanmaydi.

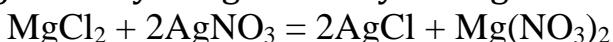
2. Reaksiyalarda moddalarning eritmali qo'llaniladi, shuning uchun hatto kam eruvchan moddalar ham eritmada ionlar holida bo'ladi.

3. Agar reaksiya natijasida oz eriydigan modda hosil bo'lsa, ion tenglamani yozishda uni erimaydigan deb hisoblanadi.

4. Ionlarning zaryadlari yig'indilari tenglamaning chap va o'ng qismida bir xil bo'lishi kerak.

Reaksiyalarning ion tenglamalarini tuzish tartibi:

a) Reaksiyaning molekulyar tenglamasini yoziladi.

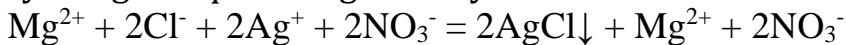


b) Eruvchanlik jadvalidan foydalanib har bir modda eruvchanligi aniqlanadi:

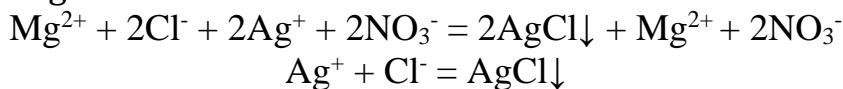
c) Eruvchan boshlang'ich moddalar va reaksiya mahsulotlarining disotsilanish tenglamalari ifodalanadi.



d) Reaksiyaning to'liq ion tenglamasi yoziladi.

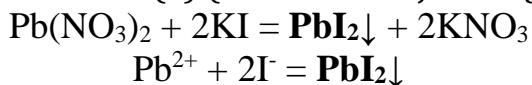


e) Tenglamanming ikkala tomonidagi bir xil ionlar qisqartirilib qisqa ionli tenglamasi tuziladi.

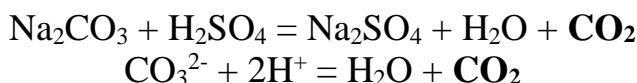


Ion almashinish reaksiyalarining 48ichadi sharti

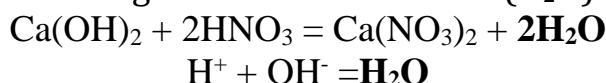
f) Agar cho'kma hosil bo'lsa (\downarrow) (eruvchanlik jadvaliga q.)



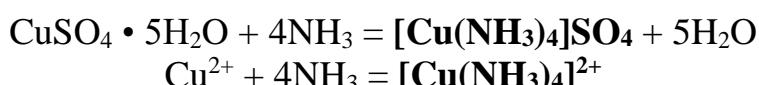
g) Agar gaz modda hosil bo'lsa



h) Agar oz disotsilanadigan modda hosil bo'lsa (H_2O)



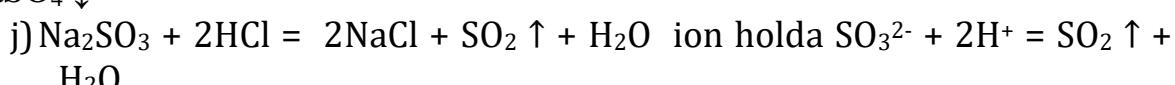
i) Agar kompleks birikmalar (oz disotsilanadigan kompleks ionlar) hosil bo'lsa.



Shunday shartlar bajarilmasa ion almashinish reaksiyalari qaytar jarayondir.

1–masala. Kuchli elektrolitlar orasidagi ion almashinish reaksiya tenglamalari. Quyidagi moddalar orasidagi o'zaro ta'sirlashuv reaksiyalari molekulyar va ion tenglamalarini yozing: a) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; b) Na_2SO_3 va HCl .

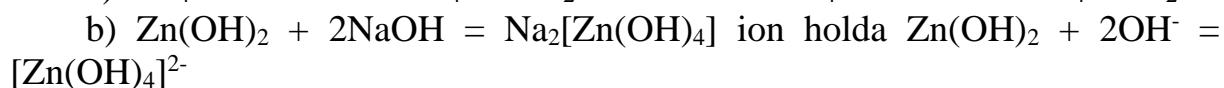
Yechish. Ta'sirlashuv reaksiyasi molekulyar va ion tenglamalarini yozamiz: a) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$ ion holda $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$



2 – masala. Reaksiyaga kirishuvchi moddalardan biri kam eruchan yoki oz disotsilanadigan modda bo'lgan holatdagi ion lamashinish reaksiya tenglamalari.

Quyidagi moddalar orasidagi o'zaro ta'sirlashuv reaksiyalari molekulyar va ion tenglamalarini yozing: a) ammoniy gidroksid va xlorid kislota; b) rux gidroksid va natriy gidroksid.

Yechish. Ta'sirlashuv reaksiyasi molekulyar va ion tenglamalarini yozamiz:



3 – masala. Molekulyar-ion tenglamadan foydalanib reaksiya molekulyar tenglamasini tuzish.

Quyidagi qisqa ion tenglama berilgan: $\text{CN}^- + \text{H}^+ = \text{HCN}$. Bunga asosan reaksiyaning mumkin bo’lgan molekulyar tenglamasini yozing.

Yechish. Berilgan qisqa ionli tenglamaga asosan molekulyar tenglamani ifodalaymiz: a) $\text{KCN} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HCN}$; b) $\text{NaCN} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{HCN}$.

4 – masala. Suv tarkibidagi tuzlar massasi bo'yicha uning umumiyligini aniqligini aniqlash.

Agar 0,25 l suvda 16,20 mg kalsiy gidrokarbonat, 2,92 mg magniy gidrokarbonat, 11,1 mg kalsiy xlorid va 9,5 mg magniy xlorid bo'lsa suvning umumiyligini (mmol/l, gradus) aniqlang.

Yechish. Suvning bir daraja qattiqligi 100 l suvdagi 1 g CaO ning bo'lishiga to'g'ri keladi. Boshqa metallar miqdori CaO ekvivalent miqdoriga nisbatan hisoblanadi. Qattiqligi 4 mol/l gacha bo'lgan suvni yumshoq, 12,0 mol/l dan yuqorisini juda qattiq suv hisoblanadi. 1 l suvdagi ikki zaryadli ionlarga nisbatan umumiyligini hisoblash quyidagicha olib boriladi.

$$Qat = m_1/M_1V + m_2/M_2V + m_3/M_3V$$

bu yerda m_1, m_2, m_3 – suvdagi ikki zaryadli metallar kationlari (yoki ularning tuzlari) massalari, mg; M_1, M_2, M_3 – metallar kationlarining (yoki ularning tuzlari) ekvivalent molyar massalari; V – suv hajmi, l.

$$M/2(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = Mr/2 = 162,11/2 = 81,05;$$

$$M/2(\text{CaCl}_2) = Mr/2 = 110,99/2 = 55,49 \text{ g/mol.}$$

$$M/2(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = Mr/2 = 146,34/2 = 73,17;$$

$$M/2(\text{MgCl}_2) = Mr/2 = 95,21/2 = 47,60 \text{ g/mol.}$$

Suvning umumiyligini aniqlaymiz:

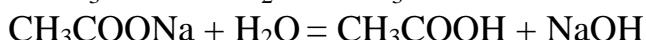
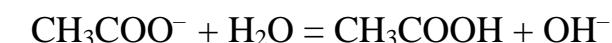
$$Qat_{um} = \frac{16,20}{81,05 \cdot 0,25} + \frac{2,92}{73,17 \cdot 0,25} + \frac{11,10}{55,49 \cdot 0,25} + \frac{9,50}{47,60 \cdot 0,25} = 0,8 + 0,16 + 0,8 + 0,8 = 2,56$$

Agar bir daraja qattiqlik 0,357 mmol ikki zaryadli 49icha kationlari miqdoriga to'g'ri kelsa, unda suv namunasi umumiyligini qattiqligi darajalarda aniqlansa: $2,56/0,357 = 7,17^\circ$. Bu suv namunasi nisbatan yumshoq hisoblanadi.

Eritmalarda ion reaksiyalar. Gidroliz turlari va ta'sir etuvchi omillar

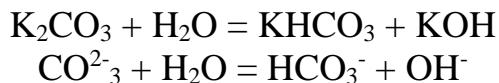
Tuzlarning suv bilan ta'siri natijasida kislota (nordon tuz) yoki asos (asosli tuz) hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarga *tuzlar gidrolizi* deyiladi.

Gidroliz turlari. 1. Tuz kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan bo'lsa, u suvli eritmada $\text{CH}_3\text{COONa} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ tenglama bo'yicha dissotsilanadi va kuchsiz kislota qoldig'i suvdan protonni biriktirib olishga intiladi, natijada eritma ishqoriy muhitga (Bu anion bo'yicha *gidroliz* deyiladi) ega bo'ladi:

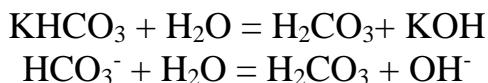


Ko'p asosli kislota qoldiqli tuzlar suvda eriganda gidroliz bosqichli boradi. Masalan K_2CO_3 gidrolizi quyidagicha boradi:

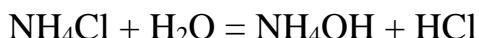
1 bosqich:



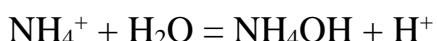
2 bosqich:



- k) Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlar suvda eriganda eritma kislotali muhitga (Bu *kation bo'yicha gidroliz* deyiladi) ega bo'ladi. NH_4Cl gidriolizi:

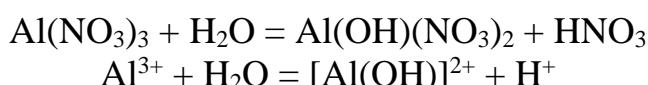


Ion ko'rinishida:

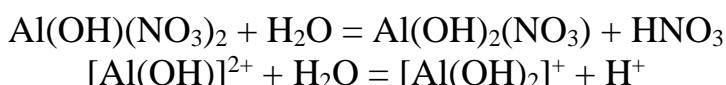


Ko'p negizli asoslardan hosil bo'lgan tuzlar suvda eriganda gidroliz bosqichli boradi. Masalan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ gidrolizi quyidagicha boradi:

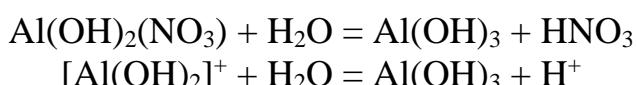
1 bosqich:



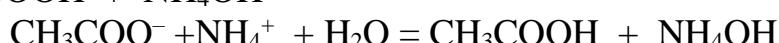
2 bosqich:



3 bosqich:



- l) Kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlar suvda eritilganda ularning ko'pchiligi to'liq gidrolizga (Bu *ham anion, ham kation bo'yicha gidroliz* deyiladi) uchraydi.
- $$\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$$



Bunday tuzlar eritmalarini muhiti kislota yoki asosning qaysi kuchli ekanligiga bog'liq bo'ladi. Masalan $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzi eritmasining muhiti kuchsiz ishqoriy bo'ladi. Chunki ammoniy gidroksidning dissosiatsiya doimiyligi $K_b = 6,3 \cdot 10^{-5}$ bo'lib, sirka kislotaniki esa $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ga tengdir.

- m) Kuchli asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizga uchramaydi va ular eritmalarining muhiti neytral bo'ladi.

Gidroliz jarayoni qaytar jarayon hisoblanadi. Gidrolizni to'liq amalga oshirish yoki to'xtatib qo'yish mumkin. Buning uchun quyidagi shartlar bajarilishi lozim.

Gidroliz oldini olish uchun:

1. Eritma konsentratsiyasini oshirish.
2. Eritmani sovitish.
3. Gidroliz natijasida hosil bo'lishi kutilayotgan muhitni oldindan tayyorlash kerak.

Gidrolizni tezlatish uchun:

1. Eritmani suyultirish kerak.
2. Eritmani qizdirish kerak.
3. Gidroliz natijasida hosil bo'lishi kerak bo'lgan muhitga teskari muhit yaratish lozim.

1 – masala. Gidroliz doimiysini hisoblash.

Ammoniy xlorid ($K_d=1,77 \cdot 10^{-5}$) tuzi gidrolizi doimiysini hisoblang.

Yechish. Turli tipdagи tuzlar gidroliz doimiyliklari turlicha topiladi. Masalan kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuz gidroliz doimiysi: $K_{gid} = K_w / K_{kislota}$. Bu yerda K_w – suvning ion ko'paytmasi; $K_{kislota}$ – kislota disotsilanish doimiysi.

Yoki kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuz gidroliz doimiysi: $K_{gid}=K_w/K_{asos}$ da K_{asos} – asos disotsilanish doimiysi.

Agar kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuz gidrolizi doimiysi:

$K_{gid} = K_w / K_{kislota} K_{asos}$ ga asosan hisoblanadi. NH_4Cl uchun kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuz gidroliz doimiysini hisoblash formulasi qo'l keladi. Ya'ni: $K_{gid}=10^{-14}/(1,77 \cdot 10^{-5})=5,65 \cdot 10^{-10}$

2 – masala. Tuzning gidroliz darajasini aniqlash.

CH_3COOK ning 0,01 n. eritmasida tuzning gidroliz darajasini va pH ni aniqlang. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1,75 \cdot 10^{-5}$.

Yechish. Gidroliz darajasini β bilan ifodalasak, u quyidagicha aniqlanadi:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_d c}}$$

bu yerda K_{H_2O} – suvning ion ko'paytmasi, K_d – kuchsiz kislota yoki asos disotsilanish doimiysi, c – tuz konsentratsiyasi. 0,01 n CH_3COOK eritmasi uchun β qiymati: $\beta = \sqrt{10^{-14} / (1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3})} = \sqrt{0,57 \cdot 10^{-6}} = 0,75 \cdot 10^{-3}$



$K_{gid} = C_{\text{OH}^-}^2 / C_{\text{CH}_3\text{COOK}} = K_w / K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ dan foydalanib eritmadiagi pH ni aniqlaymiz:

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{gid} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOK}}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{kisl}} C_{\text{CH}_3\text{COOK}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-14}} 10^{-3}} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{C}_{\text{H}^+} = 10^{-14} / 0,75 \cdot 10^{-3} = 1,32 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}; \text{pH} = -\lg \text{C}_{\text{H}^+} = -\lg 1,32 \cdot 10^{-8} = 7,9$$

H^+ yoki OH^- ionlari konsentratsiyasi quyidagi umumiy formula yordamida topiladi:

$$C_i = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_d} C_{\text{tuz}}}$$

$C_i - H^+$ yoki OH^- ionlari konsentratsiyasi; K_d – tegishlicha kislota (H^+ uchun) va asos (OH^-) disotsilanish doimiysi; C_{tuz} – kislota yoki asos hosil qilgan tuz konsentratsiyasi.

3-masala. NH_4Cl ning gidrolizlanish darajasini hisoblang.

Yechish: Jadvaldan $K_d(NH_4OH) = 1.8 \cdot 10^{-3}$ ni topamiz?, shu yerdan

$$K_\gamma = K_v / K_d = 10^{-14} / 1.8 \cdot 10^{-3} = 5.56 \cdot 10^{-10}.$$

4-masala. $ZnCl_2$ ning gidrolizlanish darajasini 0,5 M li eritmasida 1 bosqichda hisoblang.

Yechish: $Zn^2 + H_2O \leftrightarrow ZnOH^+ + H^+$ gidrolizi uchun ionli tenglama

$$K_{dZnOH^+} = 1.5 \cdot 10^{-9}; h_\gamma = \sqrt{K_v / [K_{dOH} \cdot C_m]} = 10^{-14} / 1.5 \cdot 10^{-9} \cdot 0.5 = 0.36 \cdot 10^{-2} (0.36\%).$$

Masalalar

1. Agar KCl va KNO_3 larning 0,2 n eritmalrining izotonik koeffisiyentlari tegishlicha 1,81 va 1,78 ga teng bo'lsa, bularning disotsilanasih darajalarini aniqlang.

2. Agar zichligi 1000 kg/m^3 bo'lган $MgCl_2$ suvli eritmasining ($\omega=0.5\%$) $18^\circ C$ dagi osmotik bosimi $3.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ga teng bo'lsa, bu eritmadiagi disotsilanasih darajalarini aniqlang.

3. Agar elektrolitning disotsilanish darjasini 66 % ga teng bo'lsa, bu 0,01 n $MgSO_4$ eritmasining $18^\circ C$ dagi osmotik bosimini aniqlang.

4. 0,125 M KBr eritmasining $25^\circ C$ dagi osmotik bosimi $5.63 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ga teng. Eritmadagi tuzning disotsilanish darajasini aniqlang.

5. Agar $NaCl$ ning 0,25 n eritmasi $18^\circ C$ dagi 0,44 M glyukoza eritmasi bilan izotonik bo'lsa, eritmadiagi tuzning disotsilanish darjasini aniqlang.

6. 100 g suvda 4,47 g KCl saqlagan eritma $-2^\circ C$ da muzlasa, eritmadiagi kaliy xloridning disotsilanish darjasini aniqlang.

7. KOH ning suvli eritmasini ($\omega=0.5\%$) $50^\circ C$ dagi osmotik bosimini aniqlang. Shu haroratdagi suv bug'i bosimi 12334 Pa ga teng. Bu eritmadiagi kaliy gidroksidning disotsilanish darjasini 87 % ga teng.

8. 1 1 0,0001 n HCN eritmasida qancha erigan zarrachalar (ionlar va disotsillanmagan molekulalar) bo'ladi? Kislotaning disotsilanish konstantasi $4.9 \cdot 10^{-10}$ ga teng.

9. 1 1 ammoniy gidroksid eritmasida $6.045 \cdot 10^{23}$ ta erigan zarracha saqlasa, bu eritmadiagi NH_4OH ning disotsilanish darjasini aniqlang.

10. Chumoli kislotaning qanday konsentratsiyali eritmasida 98 % molekulalari eritmada disotsillanmagan holatda bo'ladi? $HCOOH$ ning disotsilanish konstantasi $1.77 \cdot 10^{-4}$ ga teng.

V -BOB. Taqsimlanish qonuni.

Ekstraksiya

Agar bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlik sistemasiga oz miqdorda uchinchi bir modda qo'shilsa, ma'lum vaqtidan so'ng u ikkala suyuqlikda erib taqsimlanadi.

Masalan, benzol-suv sistemasiga uchinchi komponent yod qo'shibil, chayqatilsa, u ikkala suyuqlikda taqsimlanadi. Lekin uning benzoldagi konsentratsiyasi suvdagi konsentratsiyasidan yuqori bo'ladi. Sistemaga yana yod qo'shilsa, uning har ikkala qavatdagi konsentratsiyasi ortadi. Lekin berilgan haroratda konsentratsiyalar nisbati doimiy bo'ladi.

Muvozanatda turgan ushbu sistema uchun Nernst quyidagi qonunni ta'rifladi:

O'zaro aralashmaydigan ikkita suyuqliklar sistemasida taqsimlangan uchinchi modda konsentratsiyalarining nisbati ayni haroratda o'zgarmas son bo'lib, muvozanatda ishtirok etayotgan moddalarning absolyut qiymatlariga bog'liq emas.

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

C_1 - uchinchi moddaning birinchi erituvchidagi konsentratsiyasi;

C_2 - uchinchi moddaning ikkinchi erituvchidagi konsentratsiyasi;

K - taqsimlanish koeffitsienti.

Bu qonun erituvchilarda assotsiatsiyalanmaydigan, dissotsiatsiyalanmaydigan moddalar uchun, ya'ni molekulyar eritmalar uchun to'g'ri bo'ladi.

Erigan modda erituvchilardan birida assotsiatsiyalangan yoki dissotsiatsiyalangan bo'lsa, Nernst-Shilov formulasi qo'llaniladi.

$$K = \frac{C_1^n}{C_2}, \quad n = \frac{M_1}{M_2}$$

n - moddaning ikkala erituvchidagi o'rtacha molyar massalari nisbati.

Taqsimlanish koeffitsientidan ekstraktsiyada foydalaniladi. Eritmada erigan moddani boshqa erituvchi yordamida ajratib olish ekstraktsiya deyiladi.

Ekstraktsiya dorivor o'simliklardan biologik aktiv moddalarni ajratib olishda qo'llaniladi.

V_1 -hajmdagi eritmada g_1 modda erigan. Uni V_2 hajmdagi erituvchi bilan ajratib olindi. Bir marta ekstraktsiyadan so'ng eritmada g_0 g_1 modda qoldi. Ekstraktsiya qilib ajratib olingan modda $g_n = g_0 - g_1$

$$\text{Taqsimlanish qonuniga binoan } K = \frac{\frac{g_1}{V_1}}{(g_0 - g_1)} \text{ undan } g_1 = g_0 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}$$

n marta ekstraktsiyadan so'ng eritmada qolgan modda massasi

$$g_n = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n$$

n - ekstraktsiyalar soni

$$\text{Ajratib olingan modda massasi } g_n = g_0 \left[1 - \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right]^n$$

Bulardan ko'riniq turibdiki, ekstragentni bir marta emas, balki bo'lib-bo'lib bir necha marta ekstraktsiya qilinsa ko'proq modda ajratib olinadi.

Masala yechish namunalari

1-masala. Xilonni 20°C da suv va etil spirti qatlamlarida taqsimlanishi natijasida quyidagi natijalar olindi: xilonning efirdagi konsentratsiyalari (mol/l) 0,00893 va 0,02614, suvdagi konsentratsiyalari mos ravishda 0,002915 va 0,008516. Taqsimlanish koeffitsientini hisoblang.

Yechish: $K = \frac{C_1}{C_2}$ formuladan foydalanamiz.

$$K_1 = \frac{0,00893}{0,002915} = 3,06$$

$$K_2 = \frac{0,02616}{0,008516} = 3,08$$

K_1 va K_2 lar doimiy son. Demak, taqsimlanish qonuni ushbu sistema uchun to'g'ri bo'ladi.

2-masala. 0,1g yodning 1 l suvli eritmasidan yodni uglerod sulfid bilan ekstraktsiya qilindi. 50 ml uglerod sulfid bilan: a) bir marta; b) 10 ml dan 5 marta ekstraktsiya qilinsa, eritmada qancha yod qoladi? Yodning suv va uglerod sulfiddagi taqsimlanish koeffitsienti 0,0017.

Yechish: Bir marta ekstraktsiyadan keyin eritmada qolgan yodning massasini hisoblaymiz.

$$g_1 = g_0 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = 0,1 \frac{0,0017 \cdot 1000}{0,0017 \cdot 1000 + 50} = 0,003288 \text{ g.}$$

$$\text{Bu } \frac{0,003288 \cdot 100}{0,1} = 3,29\% \text{ ni tashkil etadi.}$$

5 marta ekstraktsiyadan keyin qolgan yodning massasi:

$$g_5 = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^5 = 0,1 \left(\frac{0,0017 \cdot 1000}{0,0017 \cdot 1000 + 50} \right)^5 = 6,47 \cdot 10^{-5} \text{ g.}$$

$$\text{Bu } \frac{6,47 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{0,1} = 0,00647 \%$$

Demak, 0,1-0,0000647q 0,09999353 g ekstraktsiya qilib ajratib olingan.

1 marta ekstraktsiyada $100 - 3,29 = 96,72\%$

5 marta ekstraktsiyada $100 - 0,00647 = 99,99\%$ ajratib olindi.

3-masala. 1 g yodni o'z ichiga olgan 1 l suvli eritma uglerod disulfidi bilan ekstraksiya qilinadi. Yodning suv va uglerod disulfidi o'rtasida taqsimlanish koeffitsienti 0,0017 ga teng. Hisoblang:

a) 40 ml ekstragent hajmidagi bitta ekstraksiya operatsiyasidan so'ng suvli eritmada qolgan yodning massasi;

b) 10 ml karbonat sulfid bilan 4 marta ekstraksiya qilingandan so'ng suvli eritmada qolgan yodning massasi;

v) (a) va (b) holatlarda uglerod disulfidi bilan chiqariladigan yod massasi;

- d) (a) va (b) hollarda yodning ajralib chiqish darjasи;
d) suvli eritmadan 97% yodni olish uchun zarur bo'lган 10 ml uglerod disulfidi bo'laklari bilan ajratib olish operatsiyalari soni.

Yechish. a) bir marta ekstraksiya qilish uchun tenglamadan foydalanamiz:

$$KV_1 \cdot 0.0017 \cdot 1000 \text{ ml} = m_0^{\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}} = \frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4} = 0.041 \text{ g}, KV_1 + V_2 \\ 0.0017 \cdot 1000 + 40$$

bu yerda K - erigan moddaning taqsimla sh koeffitsienti;

m_0 - dastlabki suvli eritmadagi yod massasi (g);

m_1 - bitta ekstraksiya operatsiyasidan keyin suvli eritmada (raffinat) qolgan yod massasi;

V_1 - dastlabki suvli eritmaning hajmi (ml);

V_2 - bitta ekstraksiya operatsiyasidagi ekstraktoring hajmi (ml).

b) Rafinatda ko'p ekstraktsiya qilingan taqdirda qoladigan

$$KV_1 \cdot 0.0017 \cdot 1000 \text{ ml} = m_0^{\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}} = 1^{\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}} = 0.00044 \text{ g}, KV_1 \\ + V_2 \cdot 0.0017 \cdot 1000 + 10$$

bu erda n – ekstraksiya operatsiyalari soni.

c) ekstract to'rt marta ekstractsiya qilinadi

$$m_e = m_0 - m = 1 - 0.00044 = 0.99956 \text{ g}$$

$$KV_1 \cdot 0.0017 \cdot 1000 \text{ ml} = m_0 [1 - (\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4})] = 1 \cdot [1 - (\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4})] = \\ 0.99956 \text{ g } KV_1 + V_2 \cdot 0.0017 \cdot 1000 + 10$$

Olingan moddaning massasini boshqa tenglama yordamida ham hisoblash mumkin:

d) Ekstraktsiya darjasи ekstraktsiyaga yuborilgan yod massasining dastlabki suvli eritmadagi massasiga nisbati sifatida hisoblanadi. Birinchi holda:

$$a_1 = (1 - 0.041) / 1 = 0.959 \text{ yoki } 95\%;$$

ikkinchi holatda:

$$a_2 = 0.99956 / 1 = 0.99956 \text{ yoki } 99.956\%.$$

d) $V_2 = 10 \text{ ml}$ ning ma'lum darajadagi ekstraktsiya darajasiga erishish uchun ekstractlar soni, (c) paragrafda ishlatalgan tenglamadan foydalanib topamiz:

$$KV_1 \cdot a = m_e / m_0 = 1 - (\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}/\frac{3}{4}); 0.97 = 1 - 0.145^n; 0.03 = 0.145^n. KV_1 + V_2$$

Shu yerdan

$$\log 0.03 = n \log 0.145; n = \log 0.03 / \log 0.145 = (-1.5229 / -0.8386) = 1.82.$$

ekstraksiyalar soni ikkitadir (1,82»2).

4-masala. T = 291K bo'lган 0,8718 mol / 1 shakarni o'z ichiga olgan eritma 0,5 mol / 1 NaCl o'z ichiga olgan natriy xlorid eritmasi bilan izotonik bo'lib: a) natriy xlorid uchun izotonik va osmotik koeffitsientlarni; b) uning tarqalishining aniq darajasini hisoblang.

Yechish: a) Shakar eritmasi uchun elektrolitlar bo'lмаганлиги uchun osmotik bosim Vant-Goff tenglamasi bo'yicha hisoblanadi: $p_1 = C_1 RT$; va elektrolitlar uchun tenglama bo'yicha NaCl eritmasi uchun: $p_2 = iC_2 RT$, bu erda i

izotonik koeffitsient. Eritmalarning osmotik bosimi teng bo'lgani uchun, ya'ni. $p_1 = p_2$, shuning uchun $C_1 RT = i C_2 RT$.

Demak, $i = C_1 / C_2 = 0.8718 / 0.5 = 1.7436$.

Izotonik koeffitsient qiyomatiga ko'ra g osmotik koeffitsientini hisoblaymiz:
 $g = i / n = 1.7436 / 2 = 0.8718$,

bu erda n - bitta molekulaning dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan ionlar soni.

b) ko'rinaligan dissosiatsiyalanish darajasi a izotonik koeffitsientga bog'liq bo'lgan tenglama yordamida hisoblanadi:

$i = 1 + a(n-1)$;

Demak $a = (i-1) / (n-1) = (1.7436-1) / (2-1) = 0.7436$.

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Qahrabo kislotasining suvdagi konsentratsiyalari (g/l) 59,4; 64,74; 77,95.

Efirdagi kontsentratsiyalari mos ravishda 9,6; 10,7; 12,8. Qahrabo kislotasining suv va efir qatlamlarida taqsimlanish koeffitsientini hisoblang.

2. Qahrabo kislotasining efir va suvdagi molekulyar massalari teng. 18°C da 12,1 g/l kontsentratsiyali suvli eritma 2,2 g/l efirli eritma bilan muvozanatda turibdi. 4,84 g/l suvli eritma bilan muvozanatda turgan efirli eritmaning kontsentratsiyasini hisoblang.

3. Iodning benzol va suv qatlamlarida taqsimlanish koeffitsienti 25°C da 256 ga teng. Yodning suvdagi muvozanat kontsentratsiyasi 0,2 g/l bo'lsa, uning benzoldagi konsentratsiyasini aniqlang.

4. Yodning suvdagi eritmasi uglerod (IV) xlorid bilan chayqatilgandan keyin uning CCl_4 dagi kontsentratsiyasi 0,1088 mol/l bo'lib qoldi. Yodning suv-uglerod (IV) xlorid qatlamlarida taqsimlanish koeffitsienti 0,0117 bo'lsa, uning suv qatlamidagi konsentratsiyasini hisoblang.

5. 25°C da fenolning amil spirtidagi 10,53 g/l li eritmasi 0,658 g/l li suvli eritmasi bilan muvozanatda turibdi. 37,6 g/l kontsentratsiyali 0,5 l suvli eritmagan 2 marta 100 ml dan amil spirti bilan ekstraktsiya qilish natijasida qancha fenol ajratib olinadi?

6. Etil spirtining suv va uglerod(IV) xlorid qatlamlarida taqsimlanish koeffitsienti 25°C da 41,8. Spirtning suvdagi konsentratsiyalari shu haroratda a) 0,520 mol/l; b) 1,85 mol/l bo'lsa, uning uglerod(IV) xloriddagi konsentratsiyasini aniqlang.

7. 500 sm^3 amil spirtda 20g yod saqlagan eritmani 1 l suv bilan chayqatilganda yodning suvdagi konsentratsiyasini aniqlang. Yodning taqsimlanish koeffitsienti 230.

8. Yodning 0,2 g/l suvli eritmasidan yodni 60 ml uglerod sulfid bilan ekstraktsiya qilindi. a) 1 marta (60 ml); b) 3 marta (20 ml dan) ekstraktsiya qilinganda yodning qanchasi (%) ajratib olinadi? Yodning suvda va uglerod sulfid qatlamlaridagi taqsimlanish koeffitsienti 0,0017.

9. 100 sm³ 0,5 M sut kislotasining xloroformdagi eritmasidan uni suv bilan ekstraktsiya qilindi. a) 1 marta 100 ml; b) 2 marta 50 ml suv bilan ekstraktsiya qilinsa, qancha sut kislotasini ajratib olinadi? Sut kislotasining xloroform-suv qatlamlarida taqsimlanish koeffitsienti 25 °C da 0,02.

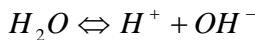
10. Sirka kislotasini uglerod (IV) xlorid va suv qatlamlarida taqsimlanishi natijasida quyidagi natijalar olindi:

C _(CCl) , g/l	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
C _(HO) , g/l	48,7	54,2	76,4	93	
	107,0				

Sirka kislotasi suvda assotsiatsiyalanmaydi. Ushbu sistema uchun taqsimlanish qonunining matematik ifodasini keltirib chiqaring va sirka kislotasining uglerod (IV) xloriddagi molyar massasini hisoblang.

Eritmalarining kislotaliligi

Kimyoviy toza suv kuchsiz elektrolit bo'lib, ionlarga qisman dissotsiatsiyalanadi:



Vodorod ionlari suv bilan gidrolizlanib H₃O⁺ gidroksoniy ionini hosil qiladi, lekin oson bo'lishi uchun H⁺ bilan belgilaymiz.

Kislota tutgan eritmalarida muvozanat holatiga vodorod ionlari, asos saqlagan eritmalarida esa gidroksid ioni ta'sir qiladi. Bu muvozanat termodinamik dissotsiatsiya konstantasi bilan ifodalanadi.

$$K_T = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

Suyultirilgan eritmalar va toza suv uchun aktivlik o'rniga konsentratsiya qo'llaniladi.

$$K_g = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

K_g = 1,8 · 10⁻⁹ (25°C da) suvning molyar konsentratsiyasi (1 l H₂O dagi mollar soni) [H₂O] = $\frac{1000}{18}$ = 55,56 ni doimiy hisoblab, K[H₂O] = [H⁺] + [OH⁻] = K_w keltirib chiqariladi. Bu suvning ion ko'paytmasi deyiladi. 25°C da K_w = 10⁻¹⁴ ga teng. Bundan [H⁺] = [OH⁻] = $\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ g-ion/l.

Kislotali muhitda [H⁺] ionlari suvga nisbatan ko'p, ishqoriy muhitda kam bo'ladi.

Muhitning kislotaliligini ifodalash uchun vodorod ko'rsatkich pH dan foydalilanadi. $pH = -\lg[H^+]$

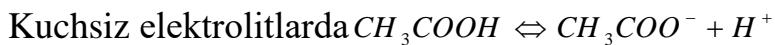
Neytral muhitda pH = 7

Kislotali muhitda pH < 7

Ishqoriy muhitda pH > 7

Shunga o'xshab, pOH = -lg[OH⁻]

Suvning ion ko'paytmasidan $pH + pOH = 14$ kelib chiqadi.



$$\text{Massalar ta'siri qonuni bo'yicha } K_g = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = K \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = C \cdot \alpha; [CH_3COOH] = C - C \cdot \alpha$$

$$\text{Bundan } K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \text{ va } [H^+] = \sqrt{K \cdot C(1 - \alpha)}$$

$$\text{Agar } \alpha \ll 1 \text{ bo'lsa } K = C \cdot \alpha^2 \text{ va } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}};$$

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_K}$$

Bufer eritmalar

Kuchli kislota va asoslarning suyultirilgan eritmalarida pH doimiy saqlanmaydi. Kuchsiz kislota va uning kuchli asos bilan hosil qilgan tuzini saqlagan eritmalarida pH doimiy bo'ladi. Ularga oz miqdorda kuchli kislota va kuchli ishqor qo'shilsa va suyultirilsa, ularning pH-i deyarli o'zgarmaydi. Sistemaning o'z pH qiymatini o'zgartirmay saqlash xususiyati bufer eritmalar ta'sir deyiladi. Bufer ta'sirga ega bo'lgan eritmalar bufer eritmalar deyiladi. Bufer eritmalar tarkibiga ko'ra asosan 2 xil bo'ladi.

- 1) kislotali
- 2) asosli

$$\text{Kislotali bufer eritmalarining pH-i } pH = pK_{k-ta} + \lg \frac{C_{tuz}}{C_{k-ta}}$$

$$\text{Asosli bufer eritmalarining pH-i } pH = 14 - pK_{asos} - \lg \frac{C_{tuz}}{C_{asos}} \text{ formulalari}$$

bo'yicha hisoblanadi.

Bufer sistemalarining muhim xarakteristikasi bufer sig'imidir.

1 1 bufer eritmaning pHini bir birlikka o'zgartirish uchun kerak bo'lgan kuchli kislota va asosning gramm-ekvivalentlardagi miqdori bufer sig'im deyiladi.

$$\beta = \frac{q}{\Delta pH} \text{ g-ekv/l}$$

q – kuchli kislota va asosning gramm-ekvivalenti,

ΔpH - pH ning o'zgarishi.

Kislota bo'yicha bufer sig'im:

$$\beta = \frac{C_{k-ta} \cdot V_{k-ta}}{(pH_0 - pH_1) \cdot V_{bufer}}$$

Ishqor bo'yicha bufer sig'im:

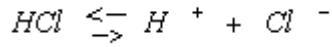
$$\beta = \frac{C_{ishq} \cdot V_{ishq}}{(pH_1 - pH_0) \cdot V_{buf\ er.}}$$

Formulalar bo'yicha hisoblanadi.

Masala yechish namunalari

1-masala. 0,01 n HCl eritmasining pHini hisoblang.

Yechish: HCl kuchli kislota, to'la dissotsiatsiyalanadi:



$$0,01n \quad 0,01 \text{ g-ion/l}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,01 = 2$$

2-masala. 25°C da eritmaning pH-i 8,59. Eritmadagi $[H^+]$ va $[OH^-]$ larni hisoblang.

Yechish: $\lg[H^+] = -pH = -8,59 = -9 + 0,41 = \lg 10^{-9} + \lg 2,57 = \lg 2,57 \cdot 10^{-9}$. Demak $[H^+] = 2,57 \cdot 10^{-9}$ g-ion/l

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2,57 \cdot 10^{-9}} = 3,89 \cdot 10^{-9} \text{ g-ion/l}$$

3-masala. 0,002 n CH_3COOH eritmasining pHini hisoblang. CH_3COOH eritmadagi dissotsiatsiya darajasi $\alpha = 0,113$.

Yechish: $C_{H^+} = C \cdot \alpha = 0,002 \cdot 0,113 = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion/l}$

$$pH = -\lg_{H^+} = -\lg 2,25 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 2,25 = 4 - 0,35 = 3,65$$

4-masala. a) 0,1 n sut kislotasining b) 0,5 n ammoniy gidroksid eritmasining pHini hisoblang. Sut kislotasining dissotsiatsiya konstantasi $K_g = 1,44 \cdot 10^{-4}$, ammoniy gidroksidning dissotsiatsiya konstantasi $K_g = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

Yechish: Kuchsiz kislota pHini quyidagi formula bo'yicha hisoblaymiz.

$$pH = \frac{1}{2} pK_K - \frac{1}{2} \lg C_K$$

$$pK = -\lg K = -\lg 1,44 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 1,44 = 4 - 0,16 = 3,84$$

$$pH = \frac{1}{2} 3,84 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 1,92 + \frac{1}{2} = 2,42$$

Kuchsiz asos pHini $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{asos} + \frac{1}{2} \lg C_{asos}$ bo'yicha hisoblaymiz.

$$pK_{acoc} = -\lg 1,85 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,85 = 5 - 0,26 = 4,74$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} 4,74 + \lg 5 \cdot 10^{-1} = 14 - 2,37 - 1 + 0,6990 = 11,63 - 0,3010 = 11,33$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. 0,005n nitrat kislota eritmasining pHini hisoblang.
2. 0,05 n nitrat kislota eritmasining pHini hisoblang.
3. 0,01 n H_2SO_4 eritmasining pHini hisoblang.
4. 0,02 n xlorid kislota eritmasining pHini hisoblang.

5. 25°C da eritmaning pH_i 3,24 ga teng bo'lsa, eritmadiagi $[\text{H}^+]$ va $[\text{OH}^-]$ larni hisoblang.

6. 0,001 n sirkal kislota eritmasining pH_i hisoblang. Dissotsiatsiya darajasi 0,1.

7. 0,1 n ammoniy gidroksid eritmasining pH_i hisoblang.

8. 0,01 n sirkal kislotsasi eritmasidagi vodorod ionlari konsentratsiyasi va pH_i hisoblang. $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Eritmani 10 marta suyultirilsa, uning pH_i qanchaga o'zgaradi?

9. 0,001 n nitrat kislota eritmasidagi vodorod ionlari konsentratsiyasi va pH_i hisoblang. Eritmani 10 marta suyultirilsa uning pH_i qanday o'zgaradi?

10. 0,1 n sirkal kislota eritmasining pH_i hisoblang. Kislotsaning eritmadiagi dissotsiatsiya darajasi 1,3 %.

VI - BOB. Elektrokimyo.

Elektr toki ishtirokisiz boradigan elektron almashinuvi jarayonlari.

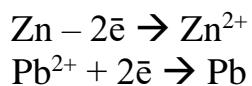
Galvanik element

Ma'lumki oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida elektronlar bir atom yoki ionlardan boshqa atom yoki ionlarga o'tadi. Bunda kimyoviy reaksiya energiyasi boshqa tur energiyaga aylanadi. Shunga o'xshash oksidlanish-qaytarilish jarayonlari galvanik element deb ataladigan asboblarda ham sodir bo'ladi. Bu asboblarda kimyoviy energiya elektr energiyaga aylanadi. Galvanik elementdagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bir-biriga bevosita tegib turmaydi hamda elektronlar oksidlovchi bilan qaytaruvchini tutashtirib turadigan metall o'tkazgich yordamida o'tadi.

Galvanik elementlarning ta'sirlashuv mexanizmi metallarning kristall tuzilish xususiyati bilan chambarchas bog'liq. Masalan ikki metall o'zlarining tuzlari eritmalari botirilgan holda joylashtirilib, ular o'zaro yarim ot'kazgich yordamida bog'langan bo'lsa bu sistema galvanik elementga yaqqol misol bo'la oladi. Eritmalarga botirilgan metall plastinkalar esa element elektrodlari deyiladi. Agar shu metall plasinkalar yuqori qismlarini sim bilan bog'llansa shu sim orqali metallar elektronlari potensiali katta elementga harakatlanadi (masalan, Zn dan Pb ga). Lekin elektronlar ko'chish eritmadi metal-eritma sistemadagi muvozanatni buzadi va ionlarni eritmaga o'tishiga olib keladi hamda metall eriy boshlaydi. Bir vaqtning o'zida otgan elektronlar boshqa metall ionlarini qaytarib metall eritmada ajralishiga olib keladi.

Oksidlanish jarayoni brogan elektrod anod, qaytarilish jarayoni borgani esa - katod deyiladi. Pb-Zn galvanik elementida Zn elektrodi – anod, Pb esa-katod bo'ladi.

Shunday qilib galvanik elementda bir metal atomi elektronlarni chiqarib ionlarga, ikkinchi metal ioni esa shu elektronlarni biriktirib olib, atomlarga aylanadi. Bir metal atomi ikkinchi metallni uning tuzi eritmasidan siqib chiqaradi. Masalan, galvanik elementda Zn va Pb metallari tegishli tuzlari $Zn(NO_3)_2$ va $Pb(NO_3)_2$ eritmalarida joylashtirilsa elektrodlarda quyidagi jarayonlar kechadi:



Ikkala jarayoni umumiyligi holda ifodalasak $Zn + Pb^{2+} = Pb + Zn^{2+}$ tenglamani olamiz. Ushbu reaksiyaning molekulyar tenglamasi quyidagicha ko'rinishga ega bo'ladi: $Zn + Pb(NO_3)_2 = Pb + Zn(NO_3)_2$

Galvanik elementning E.Yu.K ini xuddi oksidlanish qaytarilish potensiallari kabi topiladi ya'ni ikkala elektrod potensiallari farqiga tengdir. Potensial qiymatini aniqlashda katta potensial qiyamatidan kichigi ayrıldi. Masalan, ko'rib o'tilayotgan element E.Yu.K si:

$$E_{Pb} = -0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ v}$$

Bu qiymatni sistema matallar joylashtirilgan eritmadiagi ionlar konsentratsiyalri 1 g-ion/l bo'lganda olinishi mumkin. Eritmaning konsetrasiyasi boshqa xil qiymatilarida potensial qiymatlari ham o'zgacha bo'ladi. Ularni quyidagi formula yordamida hisoblash mumkin:

$$E = E^0 + (0,059 / n) \cdot \lg C$$

bu yerda E – metalning aniqlanadigan potensiali (voltlarda); E^0 – metallning normal potensiali (standart); n – metall ioni valentligi; C – metall ionlarining eritmadiagi konsetrasiyasi (g-ion/l).

Masala yechish namunalari:

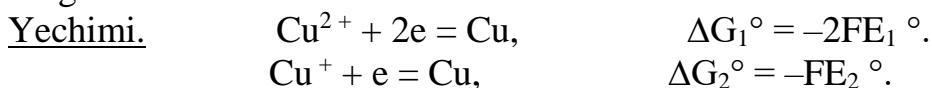
1 – masala. Metallarning elektrod potensiallarini hisoblash.

Zn^{2+} ionlari konsentrasiyasi 0,001 mol/l bo'lgan rux tuzi eritmasi tushirilgan Zn ning elektrod potensialini aniqlang.

Yechimi. Agar E^0 qiymati Zn/Zn^{2+} uchun 0,76 ga teng bo'lsa, potensial qiymati:

$$E = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,76 - 0,0295 \cdot 3 = 0,85 \text{ V.}$$

2-masala. Cu^{2+} / Cu^+ elektrodining standart elektrod potentsialini hisoblang.



Birinchi tenglamadan ikkinchisini olib tashlasak:

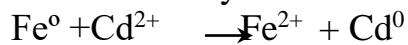


Bundan $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$, keyin

$$E_3^\circ = 2E_1^\circ - E_2^\circ = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = +0,153 \text{ V.}$$

3 – masala. Galvanik elementda reaksiya borish imkoniyatini aniqlash.

Standart elektrod potensiallar ΔG_{298}° qiymatlaridan foydalanib, galvanik elementda quyidagi reaksiya borishi imkoniyatini baholang.



Yechish. Galvanik elementda quyidagi jarayonlar boadi:

Temir elementining oksidlanishi: $Fe^\circ - 2e \rightarrow Fe^{2+}$

Kadmiy ionlarining qaytarilishi: $Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd^\circ$

Galvanik element sxemasini tasvirlasak: $(-) Fe^\circ/Fe^{2+} \parallel Cd^\circ/Cd^{2+} (+)$

Standart elektrod potensiallar ΔG_{298}° qiymatlaridan foydalanib, galvanik elementda EYuK ni topamiz:

$$E = E_{\text{oks}}^\circ - E_{\text{qayt}}^\circ = E^\circ(Fe^\circ/Fe^{2+}) - E^\circ(Cd^\circ/Cd^{2+}) = 0,4 - (-0,44) = 0,04 \text{ V}$$

Gibbs energiyasini o'zgarishi element EYuK qiymati bilan quyidagicha bog'liq:

$$\Delta G_{298}^\circ = -nFE$$

bu yerda n – reaksiyada ishtirok etgan elektronlar soni; F – Faraday doimiysi ($9,65 \cdot 10^4 \text{ Kl/mol}$); E – galvanik element EYuK si. Bundan:

$$\Delta G_{298}^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot 0,04 = -7720 \text{ J.}$$

Agar $\Delta G^\circ_{298} < 0$ bo'lsa bu reaksiya galvanik elementda kechadi va to'g'ri reaksiya o'z – o'zidan boradi.

4 – masala. Eritma konsentratsiyasi bo'yicha galvanik elementdagi EYuK ni aniqlash. Agar eritmadi FeSO₄ va NaOH ning elektrolitik disotsilanish darajasi tegishlicha 60 va 100 % bo'lsa, Fe/0,1M FeSO₄ || 0,01 n. NaOH/H₂ Pt galvanik zanjirdagi EYuK aniqlang.

Yechish. Galvanik elementdagi EYuK ni aniqlash uchun dastlab Fe²⁺ va H⁺ ionlari konsentratsiyalarini topish lozim: $c_{ion} = c_{elektrolit} \cdot n\alpha$ formuladan foydalanib

$C(Fe^{2+}) = 0,1 \cdot 1 \cdot 0,6 = 0,06$; $C(H^+) = 10^{-14}/C(OH^-) = 10^{-14}/C(NaOH) = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12}$ mol/l natijalarni olamiz. Bulardan foydalanib temirning elektrod potensialini hisoblasak:

$$E_{Fe^{2+}/Fe^0} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 6 \cdot 10^{-2} = -0,44 + \frac{0,059}{2} (-1,2218) = -0,476 \text{ V}$$

Vodorod elektrodning elektrod potensiali:

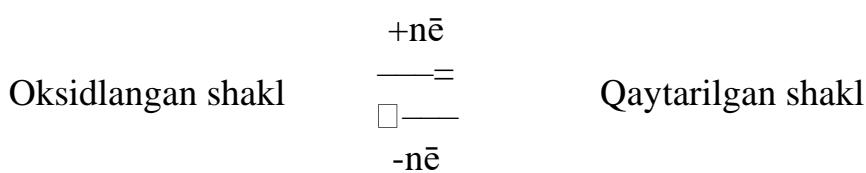
$$E_{2H^+/H_2^0} = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-12} = -0,059 \cdot 12 = -0,708 \text{ V}$$

Elektrod potensiallar qiymatlarini hisobga olganda (-) H₂/2H⁺(Pt)||Fe⁰/Fe²⁺ (+) galvanik zanjirda reaksiya kechadi. Galvanik elementdagi EYuK qiymatini topamiz:

$$\Delta E = E_{Fe^{2+}/Fe^0} - E_{2H^+/H_2^0} = -0,476 - (-0,708) = 0,232 \text{ V.}$$

Metallar elektrokimyoviy kuchlanish (aktivlik) qatori va ularni qaytarib olish

Har bir oksidlanish qaytarilish jarayoni o'zining potensialiga ega ekanligi ko'rib o'tildi. Bunday jarayonlarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:



1865 yilda Beketov o'z kuzatishlari natijasida metallarning kuchlanishlar qatorini tavsiya etdi. U quyidagi tartibga ega bo'lib, qatorda metallar o'z faollikkleri kamayib boradi. Demak o'ng tomonda turgan metallarning birikmalaridan chap tomonda turgan metallar siqib chiqaradi.

Li,Rb,K,Ba,Sr,Ca,Na,Mg,Al,Mn,Zn,Cr,Fe,Cd,Co,Ni,Sn,Pb,(H),Sb,Bi,Cu,Hg , Ag,Pd,Pt,Au

Metallarning kimyoviy xossalari shu qator xarakterlab beradi, ya'ni;

1) Qatorda qanchalik chapga borgan sari metall qaytaruvchilik xossasi shunchalik oshadi (ya'ni u elektronini oson beradi (oksidlanadi)).

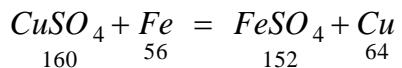
2) Kuchlanish qatorida metall qancha chaproqda joylashgan bo'lsa, eritmadagi metall ionining oksidlovchanlik xossasi kuchsizroq bo'ladi va uning ioni elektronini qaytarib olishi qiyin kechadi.

3) Kuchlanishlar qatorida vodoroddan chapda turgan metallar kislota eritmasidan (HNO_3 dan tashqari) vodorodni siqib chiqara oladi.

Masala yechish namunalari:

1 – masala. Ma'lum bir idishda 250g 16 % li CuSO_4 eritmasi mavjud. Eritmaga 16 g massali temir plastinka tushirildi. Ma'lum vaqtadan so'ng esa plastinka chiqarib olingach plastinka massasi 2,5 % ga oshganligi aniqlandi. Quyidagilarni aniqlang: a) plastinkaga o'tirgan mis metali va eritmaga o'tgan temir massasi; b)eritmadagi mis va temir tuzlarining massa ulushlari;

Yechish. Dastlab eritmada boradigan reaksiya tenglamasini ifodalaymiz:



Agar massa 8 g ga (56 g temir erib 64 g mis o'tiradi $64-56=8$) oshishini miqdoriy deb hisoblasak, massa 0,4 g ($16 \cdot 0,025$) ga oshgani bo'yicha quyidagini hosil qilamiz:

a) massa 8 g oshsa —— 56 g temir eriydi —— 64 g mis hosi bo'ladi
massa 0,4 g oshsa —— x g temir eriydi —— y g mis hosi bo'ladi
bulardan $x = 56 \cdot 0,4 / 8 = 2,8$ va $y = 0,4 \cdot 64 / 8 = 3,2$ g natijalarni olamiz.

Demak eritmadan chiqarib olingan plastinkada 13,2 g ($16-2,8$) Fe va 3,2 g Cu mavjud

b) Agar reaksiya bo'yicha 8 g massa o'zgarishini inobatga olsak, unda:
massa 8 g oshsa —— 160 g CuSO_4 sarflanib —— 152 g FeSO_4 hosi bo'ladi

massa 0,4 g oshsa —— x g CuSO_4 sarflanib —— y g FeSO_4 hosi bo'ladi
bulardan $x = 160 \cdot 0,4 / 8 = 8$ va $y = 0,4 \cdot 152 / 8 = 7,6$ g natijalarni olamiz.

Demak eritmadi 8 g CuSO_4 sarflanib, 7,6 g FeSO_4 hosi bo'ladi.

Agar eritmadi mis sulfat tuzini dastlabki massasini hisoblasak:
 $m_1 = 250 \cdot 0,16 = 40$ g.

Unda qolgan CuSO_4 massasi 32 g ($40-8$) bo'ladi. Eritma massasi esa: $250 - 0,4 = 249,6$ g

Bundan eritmadi tuzlarning massa ulushlari:

$$\omega_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m_{\text{eritma}}} = \frac{32}{249,6} = 0,1282 \ (12,82\%) \quad \omega_{\text{FeSO}_4} = \frac{m_{\text{FeSO}_4}}{m_{\text{eritma}}} = \frac{7,6}{249,6} = 0,0304 \ (3,04\%)$$

2 – masala. Qo'rgo'shin (II) nitrat va kumush nitratning 200 ml eritmasi berilgan. Eritmada har qaysi tuzning konsentratsiyasi 0,1 mol'l ga teng. Bu eritmaga massasi 1,12 g bo'lgan temir botirilgan. Temir ta'sirida qancha qo'rgoshin va qancha kumush siqib chiqarilganligini aniqlang.

Yechish. Agar eritma hajmini 0,2 l deb hisoblasak ($200/1000$) unda tuzlar miqdorlari: $v_{\text{tuz}} = V_{\text{eritma}} \cdot c_{\text{tuz}} = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02$ mol. Ya'ni har bir tuzdan 0,02

moldan mavjud. Temir miqdori esa $v = 1,12/56 = 0,02$ g-atom yoki mol. Kumush qo'rg'oshingan qaraganda kuchsizroq shuning uchun dastlab 0,02 mol kumushni siqib chiqarishda

$2\text{AgNO}_3 + \text{Fe} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$ reaksiya asosida 0,01 mol temir sarf bo'ladi

Qolgan 0,01mol (0,02-0,01) temir esa $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$ reaksiyada 0,01 mol qo'rg'oshinni siqib chiqaradi. Ajralib chiqqan metalla massalarini topsak:

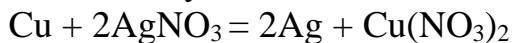
$$m_{\text{Ag}} = 108 \cdot 0,02 = 2,16 \text{ g} \text{ va } m_{\text{Pb}} = 207 \cdot 0,01 = 2,07 \text{ g.}$$

3-masala. 10 g massali mis plastinka kumush nitrat eritmasiga botiriladi, keyin suv bilan yuviladi va quritiladi. Uning massasi 11,0 g ga teng bo'lib, plastinkada eritmaning qancha kumushi ajratilgan?

Yechish. Ushbu muammoni hal qilish uchun metallarning standart elektrod potentsiallarini bilish kerak (Beketov metallarining bir qator faolligi).

$$\varphi^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0.34 \text{ V}, \varphi^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = +0.80 \text{ V}$$

Ushbu potentsiallardan misning standart elektrod potentsiali pastroqdir, shuning uchun o'rinni almashish reaksiyasi davom etadi:



Mis plastinada chiqarilgan kumush miqdorini hisoblash uchun, bu reaksiyadagi mis plastinka o'z-o'zidan massani yo'qotishini esga olish kerak.

Eritilgan mis miqdorini x g orqali belgilaymiz, keyin mis plastinkaning massasi, uning eritishini hisobga olgan holda, (10) g, reaksiyaga asoslanib, chiqarilgan kumushning massasi bo'ladi:

$$64,0 \text{ g Cu} - 2 \cdot 108 \text{ g Ag}$$

$$x \text{ g Cu} - (1+x) \text{ g Ag}$$

$$216x = 64 + 64x, 152x = 64, x = 0,42 \text{ g}$$

Shunday qilib, reaksiya paytida 0,42 g mis eritilib, $1,0 + 0,42 = 1,42 \text{ g}$ kumush chiqdi.

4-masala. Agar anodda kationning konsentratsiyasi 0,1 mol/l, katodda esa 0,001 mol/l bo'lsa, ularning tuzlari eritmalariga botirilgan mis va magniyli plastinkalardan tashkil topgan elementning EYuKini hisoblang.

Yechish. Magniy va mis elektrodlarining standart elektrod potentsiallari mos ravishda quyidagicha:

$$\varphi^0_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}} = -2,38 \text{ V}; \varphi^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0.34 \text{ V.}$$

Shuning uchun anod magniy elektrodiga, kated esa misga aylanadi. Eritmadagi har qanday kation kontsentratsiyasiga ega bo'lgan metallning elektrod potentsiali Nernst formulasi bilan aniqlanadi:

$$\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = \varphi^0_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} + \frac{0.059}{n} \lg C_{[\text{Me}^{n+}]}$$

bu yerda: C - kationning kontsentratsiyasi, mol / l;

n - reaksiyada qatnashadigan elektronlar soni.

Shunday qilib, magniy elektrodining potentsiali

$$\varphi_{qayta} = -2.38 + \frac{0.059}{2} \lg 10^{-1} = -2.409 \text{ V}$$

Mis elektrordining potentsiali

$$\varphi_{oksid} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 10^{-3} = 0.253 \text{ V}$$

Keyin galvanik element uchun

$$\Delta E = \varphi^o_{oksid} - \varphi^o_{qayta} = +0.253 - (-2,409) = 2.662 \text{ V.}$$

Metallar korroziyasi va undan saqlash usullari

Metallarning tevarak atrofidagi muhit bilan kimyoviy yoki elektrokimyoviy ta'sirlanishi natijasidagi yemirilish korroziya deyiladi.

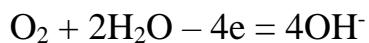
Metallga quruq gazlar, masalan, kislород, sulfat angidrid, vodorod xlorid, vodorod sulfid va boshqa gazlar ta'sir etganda u korroziyaga uchraydi. Metallarning ko'pchiligi elektrokimyoviy korroziyaga duchor bo'ladi. Bunday korroziya metallarga nam xavo yoki elektrolit eritmasi ta'sir etishi natijasida sodir bo'ladi. Va bundan shu joyning o'zida mikrogalvanik element hosil bo'ladi.

Texnikada ishlatiladigan metallarga oz bo'lsada boshqa metallar aralashgan bo'ladi. Shu sababli metallar elektrolit eritmasiga tekkanda uzlusiz ishlaydigan galvanik element hosil qiladi va bunda aktiv metall yemiriladi.

Masalan temir xavoda ko'p korroziyaga uchraydi. Nam xavoda temir bilan mis bir-biriga tegib turganda galvanik element hosil bo'ladi (bunda temir anod, mis katod vazifasini bajaradi). Bunday galvanik elementda quyidagi reaksiya boradi.



Katod sirtiga kelayotgan elektronlar elektrolit eritmasidagi kislородни qaytaradi.



Natijada $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ hosil bo'ladi va $\text{Fe}(\text{OH})_2$ havo kislороди va nam ta'sirida $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ga aylanadi. $4\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Shunday qilib, metallarni korroziyaga uchrashi xilma xildir.

Metallarning korroziyadan saqlashning ham xilma xil usuli bordir. Ular quyidagilar.

1. Muhit tarkibini o'zgartirish, ya'ni korroziyani tezlatuvchi moddalarni muhitdan chiqarib tashlash.

2. Ximoya qavatlар-metallni turli yordamida aggressiv muhitdan ajratish.

Masalan: temir sirtini rux bilan qoplansa anod qoplama deyilib rux yemirilib tugaguncha temir yemirilmaydi. Himoya qiluvchi metallga nisbatan aktivligi kamroq metall bilan qoplansa katod qoplama deyiladi. Yana metallarni korroziyadan saqlash uchun bo'yaladi, polimerlanadi va hokazo qilinadi.

Masala yechish namunalari:

1-masala. Mis buyum nikel bilan qoplangan. Nikel qoplami yemirilgandan

keyin. Nikelning misni korroziyadan ximoyalanish xususiyati saqlanib qoladimi?

Yechish. Yo'q chunki nikel qoplama tashqi ta'sir natijasida elektronlarini berib yemirilib mis sirt ochilib qoladi. Natijada mis himoya qoplamsiz qoladi.

2 – masala. Sirti qalay bilan qoplangan temir (oq tunuka) mavjud. Uning butun sirtida qalay bo'lsa, u korroziyaga uchramay turaveradi. Lekin qalaynin biror joyi shikastlansa yoki sini darz bo'lib qolsa, temir juda tez zanglab qoladi. Buning sababi nimada?

Yechish. Temir qalaya qaraganda ancha faol metal. Oq tunukaning sirti shikastlanganda o'sh joyda galvanik juft hosil bo'lib, unda anod vazifasini temir o'taydi. Shuning uchun temir tezda oksidlanib, zanglab qoladi.

3 – masala. Xrom bilan mis metali o'zaro tegib turgan holda turibdi. Agar bu juftlik kislotali muhitga (HCl)tushib qolsa, korroziya paytida metallardan qaysi biri oksidlanadi? Bunda galvanik elementdagi kechadigan jarayonning sxemasini ifodalang.

Yechish. Elektrod potensiallar qiymatlaridan foydalanib aytish mumkinki, xrom ($E_{\text{Cr/Cr}}^0 = -0,744\text{V}$) misga ($E_{\text{Cu/Cu}}^0 = 0,377\text{V}$) qaraganda faol metallik xossasiga egadir. Shuning uchun xrom anod va mis –katod vazifasini o'taydi. Xromli anod eriydi, misli katodda vodorod hosil bo'ladi: $(-)2\text{Cr}^\circ/\text{Cr}^{3+}|\text{HCl} |(\text{Cu})3\text{H}_2/6\text{H}^+(+)$. Xrom oksidlanadi.

Elektr tok yordamida elektron almashinuviga asoslangan jarayonlar

Elektroliz – bu elektrolitlarning eritmalarini yoki suyuqlanmalarida elektr toki ta'sirida boradigan oksidlanish qaytarilish reaksiyalaridir. Manfiy zaryadlangan elektrodda (katod) kationlarning elektron olish jarayoni, ya'ni ularning qaytarilishi sodir bo'ladi. Musbat zaryadlangan elektrodda (anodda) anionlarning elektron berish jarayoni, ya'ni ularning oksidlanishi sodir bo'ladi.

Katod jarayonlari :

$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
H^+	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2[\text{H}] \rightarrow \text{H}_2$
$\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+$	$\text{Met}^{n+} + n\text{e} \rightarrow \text{Met}^0$

a) agar metall metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida vodoroddan o'ngda joylashgan bo'lsa, katodda faqatgina metall ionlari qaytariladi: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$

Agar eritmada bir nechta metall kationlari mavjud bo'lsa, kuchlanishlar qatorida eng o'ngdagisi birinchi bo'lib ajraladi.

b) agar metall kuchlanishlar qatorida alyuminiydan chapda joylashgan bo'lsa katodda faqat vodorod ionlari qaytariladi: $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$

v) agar metall elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida alyuminiydan o'ngda lekin vodoroddan chapda joylashgan bo'lsa, katodda bir vaqtning o'zida xam metall, xam vodorod ionlari qaytariladi.

S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-	$X^{n-} - ne \rightarrow X^0$
OH^-	$4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$
NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

Anoddagi jarayonlar:

1) inert yoki erimaydigan anodlarda ikki xil jarayon boradi:

a) agar kislota qoldig'i tarkibida kislород atomi bo'lmasa(HF dan tshqari), anodda ularning o'zi oksidланади: $2Cl^- - 2e = Cl_2$

b) agar kislota qoldig'i tarkibida kislород atomi bo'lsa (SO_4^{2-}), anodda gidroksil ionlari oksidланади, natijada anodda kislород ajraladi (kislota koldig'i esa o'zgarmaydi): $4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$

2) agar anod eruvchan (mis,nikel) bo'lsa, unda anod metallining oksidланishi sodir bo'ladi va metall eritmaga ion xolda o'tadi: $Ni - 2e = Ni^{2+}$

Elektroliz jarayonlarida inert anodda anionlar quyidagi ketmакetlikda oksidланади:



Elektroliz qонунлари

Bu qонунлар 1836 yil ingliz olimi Faradey tomonidan yaratilgan. *Faradeyning birinchi qонуни* – elektroliz vaktida anodda oksidланган yoki katodda qaytarilgan moddaning miqdori elektrolit eritmasi yoki suyuqlanmasi orqali o'tgan tok kuchiga to'g'ri proporsionaldir.

$$m = k_1 I t \quad (1) \quad \text{yoki} \quad m = k_2 Q \quad (2)$$

Bunda m- ajralgan modda massasi, k- elektrokimiyoviy ekvivalenti, Q- elektr miqdori, $Q=I t$ bo'lsa, I-tok kuchi, t- vaqt

Faradeyning ikkichi qонуни – Agar turli xil elektrolitlar eritmalari orqali bir ixl miqdorda elektr toki o'tkazilsa, elektrodлarda ajralib chiqadigan moddalarning massasi uning ekvivalentiga to'g'ri proporsionaldir.

$$(3) k_1 = (1/96500) Ekv \quad \text{yoki} \quad (4) k_2 = (1/26,8) Ekv$$

Qонулarga binoan elektrodлarda ajralagn modda miqdori topishni matematik ifodasi:

$$(5) m = \frac{Ekv}{96500} \cdot i \cdot t \quad \text{agar tok bo'yicha unumдорликни (mahsulot unumi)}$$

kiritsak:

$$(6) m = \frac{Ekv}{96500} \cdot i \cdot t \cdot \eta \quad \text{yoki} \quad (7) m = \frac{Ekv}{26,8} \cdot Q \cdot \eta$$

bu yerda m- ajralib chiqayotgan modda massasi, \varTheta -moddaning kimyoviy ekvivalenti, I-tok kuchi, t-vaqt, F-faradey soni $F=96500$ (agar $i \cdot t$ -amper-soniyada bo'lsa) yoki 26,8 (agar Q-amper-soatda olinsa), η – mahsulot unumi (nazariyga nisbatan ulushi).

Sarflangan tok energiyasi esa quyidagicha topiladi:

$$W = Q \cdot U = I \cdot t \cdot U$$

Bu yerda: W–sarflangan elektr energiyasi sarfi, kkal yoki kJ , U–kuchlanish, V;

Elektroliz va undagi tok manbasiga oid masalalar

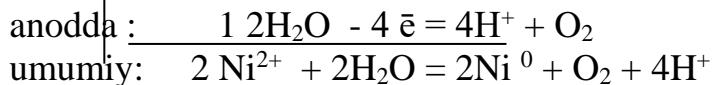
1 – masala. *Tok kuchi va elektr energiya sarfini hisoblash.* Xrom (III) nitrat eritmasining elektrolizida 10 daqiqa davomida 0,26 g xrom olingan. Bunda sarflangan tok kuchini aniqlang.

Yechish. Faradey qonunidan foydalanib sarflanadigan tokning kuchini topsak:

$$m = \frac{I \cdot Ekv \cdot t}{F} \text{ dan } I = \frac{m \cdot F}{Ekv \cdot t} = \frac{0,26 \cdot 96500}{\left(\frac{52}{3}\right) \cdot 10 \cdot 60} = 2,41 \text{ A}$$

2 – masala. Metal namunalari NiSO_4 eritmasini saqlagan elektrolitik hammomida elektrokimyoviy usul bo'yicha nikel bilan qoplanadi. Elektrolitik hammomning klemmalariga 2,5 V kuchlanish beriladi. Radiusi 2,5 sm va balandligi 20 sm li 10 ta metal silindrлarini 0,4 mm qalinlikda nikel bilan qoplash uchun saflanadigan elektr energiya miqdorini hisoblang ($\text{kVt} \cdot \text{soat}$) (Nikelning zichligi $\rho=8,9 \text{ g/sm}^3$; $\text{Ar}(\text{Ni})=58,7$; tok bo'yicha unum $\eta=90\%$).

Yechish: NiSO_4 eritmasi elektroliz qilinganda quyidagi jarayonlar kechadi:
katodda : $2 \text{ Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$



yoki molekulyar tenglamasi: $2 \text{ NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Har bir silindr nikel bilan qoplanishidan oldin quyidagi hajmga ega edi:

$$V_0 = \pi r_0^2 h_0 = 3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 20 = 392,5 \text{ sm}^3$$

Nikel bilan qoplash jarayonida har bir silindrning radiusi 2,54 sm gacha, balandligi esa 20,08 sm gacha ortadi va bunda hajm quyidagicha o'zgaradi:

$$V_0 = \pi r_1^2 h_1 = 3,14 \cdot 2,54^2 \cdot 20,08 = 406,8 \text{ sm}^3$$

ya'ni har bir silindrda $\Delta V = V_1 - V_0 = 406,8 - 392,5 = 19,3 \text{ sm}^3$ nikel ajraladi. 10 ta si-lindrni qoplash jarayonida nikelning umumiyl massasi

$$m = 10 \rho \cdot \Delta V = 10 \cdot 8,9 \cdot 14,3 = 1273 \text{ g}$$

bu esa 1273 : 58,7 = 21,7 mol miqdor nikelni tashkil etadi.

1 mol Ni ajralishi uchun $1 \cdot 2 \cdot F = 2 \cdot 96500 \text{ Kl}$ sarflansa tok bo'yicha unum 90 % bo'lgan holatda 21,7 mol Ni ni olish uchun sarflanadigan tok miqdorini topamiz:

$$Q = \frac{21,7 \cdot 2 \cdot 96500}{0,9} = 4,65 \cdot 10^6 \text{ Kl}$$

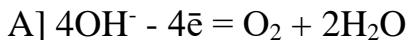
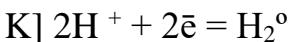
Elektr energiyasining sarfi esa quyidagini tashkil etadi:

$W = Q \cdot U = 4,65 \cdot 10^6 \cdot 2,5 = 1,16 \cdot 10^7 \text{ Dj}$ yoki $\approx 3,2 \text{ kVt} \cdot \text{soat}$ ($1 \text{ kVt} \cdot \text{soat} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Dj}$)

3 – masala. *Elektroliz boradigan vaqtini aniqlash.* Natriy sulfat suvli eritmasini elektroliz qilish natijasida anodda 0,512 g kislorod ajralib chiqdi.

Agar tok kuchi 10 amperni tashkil etgan bo'lsa, elek-troliz qancha vaqt davom etganligini aniqlang.

Yechish. Natriy sulfat eritmasi elektrolizia elektrodlarda ushbu jarayon kechadi:

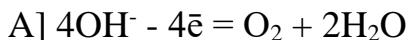
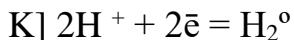


Agar Faradey qonunidan foydalansak unda:

$$t = \frac{m \cdot 96500}{I \cdot Ekv} = \frac{0,512 \cdot 96500}{1,93 \cdot 8} = 617 \text{ sek.}$$

4- masala. 550 ml 12 % li KOH eruitmasidan ($\rho = 1,1 \text{ g/sm}^3$) ishqorning eritmadi massasi ulushi 1,375 marta oshguncha 1,93 a kuchli elektr toki inert elektrodlarda necha soat o'tkazilishi lozim? Bunda qanday moddalar hosil bo'ladi?

Yechish. KOH eritmasi elektroliz qilinganda quyidagi jarayonlar kechadi:



Agar eritmada faqat suv parchalanib kamayadigan bo'lsa, unda eritma massasi

$$M_1 = 550 \cdot 1,1 = 605 \text{ g bo'lib unda } m_1(KOH) = V_1 \cdot \rho_1 \cdot \omega_1 = 550 \cdot 1,1 \cdot 0,12 = 72,6 \text{ g KOH bor.}$$

Elektroliz jarayaonida tuzning massasi ulushi 1,375 marta oshadigan bo'lsa, uning massasi o'zgarmaydi. Bundan hosil bo'ladigan eritma massasini topamiz($m_1=m_2$):

$$M_2 = m_1 / 1,375 \omega_1 = 72,6 / (1,375 \cdot 0,12) = 72,6 / 0,165 = 440 \text{ g.}$$

Demak eritmadi 165 g suv (605- 440g) elektrilik parchalangan. Sarglangan vaqt:

$$t = \frac{m \cdot 96500}{I \cdot Ekv} = \frac{165 \cdot 96500}{1,93 \cdot 9} = 916666,67 \text{ sek.yoki } t=916666,67 \text{ sek}=254$$

soat 37 daqiqa

Masalalar

1. Nikel (II) sulfat eruitmasidan 7,42 g nikelni siqib chiqarish uchun tarkibidan 18 % qo'shimchalar saqlagan texnik temirdan qancha massa talab etiladi?

2. Kumush eritmasiga 28 g massadagi mis plastinka tushirib qo'yildi. Reaksiya tugagach plastinka eritmadan chiqarib olindi, yuvildi, quritildi va tarozida tortildi. Uning massasi 32,52 g. Dastlabki eritmada qancha massa $AgNO_3$ bo'lgan?

3. 0,0005 n $Cu(NO_3)_2$ eritmasiga tushirilgan mis elektrod potensiali qiymatini aniqlang.

4. 0,2 n ZnSO₄ eritmasiga tushirib qo'yilgan ruxning elektrod potensiali 0,8 V ga teng. Ko'rsatilgan konsentratsiyadagi eritmada ZnSO₄ disotislanish darajasini aniqlang.

5. Agar eritmada c_{H⁺} qiyamti 3,8·10⁻³ mol/l ga teng bo'lsa, vodorod elektrodi potensialini aniqlang.

6. Tarkibida 0,0699 g FeCl₂ saqlagan 0,5 l eritmaga tushirilgan temir elektrodi potensialini aniqlang.

7. Vodorod elektrodi potensiali -0,145 v ga teng. Eritmadagi vodorod ionlari aktivligini va eritma pH ini aniqlang. H⁺ ionlari aktivlik koeffisiyenti 0,975 ga teng.

8. Temir va qo'rg'oshin metallarini ularning 0,005M eritmalariga tushirib tayyorlangan galvanik element ish sxemasini tuzing. Bu element uchun E.Yu.K. ni va Gibbs energiyasi o'zgarish qiymatini aniqlang.

9. Magniy va ruxdan iborat ularning tegishlicha konsentratsiyadagi: c_{Mg²⁺} = 1,8·10⁻⁵ va c_{Zn²⁺} = 2,5·10⁻² mol/l ionlar saqlagan eritmasiga joylashtirilgan metallaridan tuzilgan galvanik element uchun Gibbs energiyasi o'zgarishini va E.Yu.K. ni hisoblang. Galvanik element E.Yu.K. qiymatini ayni metallar standart elektrodlari bilan taqqoslang.

10. Tarkibida Ni²⁺ ionlari konsentratsiyasi 10⁻⁴ mol/l bo'lgan tuzi eritmasiga tushirilgan nikeldan va kumush tuzi eritmasiga tushirilgan kumushdan tashkil topgan galvanik elementning E.Y.K qiymatini 1,108 V ga teng. Kumush tuzi eritmadasidagi Ag⁺ ionlari konsentratsiyasini aniqlang.

Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi

Elektrolit eritmalaridan elektr toki ionlar harakati tufayli o'tadi. Eritmalarning elektr tokini o'tkazish xususiyatining miqdoriy xarakteristikasi – elektr o'tkazuvchanlikdir. Elektr o'tkazuvchanlik qarshilikka teskari bo'lgan kattalikdir. Eritmaning qarshiligi elektrodlar orasidagi masofa (*l*) va elektrodlar yuzasi (S) va eritmaning solishtirma qarshiligi (*ρ*) ga bog'liq.

$$R_x = \rho \frac{l}{S} \quad (1)$$

Eritma qarshiligi Kolraush ko'prigi yordamida o'lchanadi. Ko'prikda muvozanat sodir bo'lganda $R_x = R_M \frac{100 - a}{a}$ (2)

R_M - magazin qarshiligi

a – reoxordning ovoz eshitilmay qolgan vaqt dagi bo'lagi.

Eritmalar uchun solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik tushunchalari qo'llaniladi.

Bir-biridan 1 sm oraliqda joylashgan va yuzasi 1 sm² bo'lgan 2 ta parallel elektrod orasida joylashgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

$$R_x = \rho \frac{l}{S} \text{ dan } \rho = \frac{R_x S}{l} \text{ va } \chi = \frac{1}{R_x} \cdot \frac{l}{S} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$$

$$\frac{l}{S} = C_{idishsig'imi} \text{ bo'lsa, } \chi = \frac{C_{idishsig'imi}}{R_x} \text{ Va } C_{idish sig'imi} = \chi \cdot R_x$$

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiya, ionlarning harakatchanligi va zaryadiga bog'liq:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F(U_k + U_a)$$

α - dissotsiatsiya darajasi

C-konsentratsiya

U_k va U_a – kation va anionning absolyut harakat tezligi.

F – Faradey soni (96500 Kl)

Ma'lum ionning elektr tokining qancha qismini tashishini ko'rsatuvchi son tashish soni deyiladi.

$$n_k = \frac{U_k}{U_k + U_a} \quad n_a = \frac{U_a}{U_k + U_a}$$

Tarkibida 1 g-ekvivalent modda saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ma'lum suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

$$\lambda_v = \chi \cdot V \cdot 1000 = \frac{\chi \cdot 1000}{C} \text{ Om}^{-1} \text{ g-ekv}^{-1} \text{ sm}^2$$

$$V = \frac{1}{C} \text{ -suyultirish soni.}$$

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik eritmani suyultirib borilsa, ortib boradi, cheksiz suyultirilsa maksimumga yetadi va boshqa o'zgarmaydi. Kolraush qonuniga binoan: cheksiz suyultirilgandagi eritmaning elektr o'tkazuvchanligi λ_∞ kation va anion harakatchanliklari yig'indisiga teng.

$$\lambda_\infty = \lambda_k + \lambda_a \text{ yoki } \lambda_\infty = F(U_k + U_a)$$

Kuchsiz elektrolitlar uchun $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ Ostvaldning suyultirish qonuni

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \text{ dan } K = \frac{\lambda_v^2 \cdot C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}$$

Masala yechish namunalari

1-masala. 0,02n KCl eritmasining 293K dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $2,501 \cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$. Eritmaning qarshiligi 300 Om bo'lsa, idish sig'imi hisoblang.

$$\text{Yechish: } C_{idishsig'imi} = \chi \cdot R_x = 2,501 \cdot 10^{-3} \cdot 300 = 0,75 \text{ sm}^{-1}$$

2-masala. 0,001n KNO_3 eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$. K^+ va NO_3^- ionlarining harakatchanliklari mos ravishda

64,6 va 62 $\text{Om}^{-1}\text{sm}^2$. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini va dissotsiatsiya darajasini hisoblang.

$$\underline{\text{Yechish:}} \quad \lambda_v = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = 1,25 \cdot 10^{-4} \frac{1000}{0,001} = 125 \text{ } \text{Om}^{-1}\text{g} - \text{ekv}^{-1}\text{sm}^2$$

$$\lambda_\infty = \lambda_K + \lambda_a = 64,6 + 62 = 126,6$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{125}{126,6} = 0,987 \text{ yoki } 98,7 \text{ \% .}$$

3-masala. 291K da kumush yodidning to'yigan eritmasi uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik $5,144 \cdot 10^{-8} \text{ } \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$. Suvning shu haroratdagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ } \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$. Kumush yodidning konsentratsiyasi va eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.

Yechish: AgJ ning to'yigan eritmasini cheksiz suyultirilgan deb hisoblash mumkin. χ va λ_∞ ni hisoblab, konsentratsiyani aniqlaymiz.

$$\lambda_\infty = \lambda_K + \lambda_a = 54,36 + 66,5 = 120,86 \text{ } \text{Om}^{-1}\text{sm}^2 / \text{g} - \text{ekv}$$

$$\chi_{\text{AgJ}} = \chi_{\text{eritma}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 5,144 \cdot 10^{-8} - 4,0 \cdot 10^{-8} = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{ } \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$$

$$C_{\text{AgJ}} = \frac{\chi \cdot 1000}{\lambda_\infty} = \frac{1,44 \cdot 10^{-8} \cdot 1000}{120,86} = 9,53 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$\mathfrak{O}K = [\text{Ag}^+][\text{J}^-] = 9,53 \cdot 10^{-8} \cdot 9,53 \cdot 10^{-8} = 9,08 \cdot 10^{-15}$$

4-masala. Sirka kislotasining $3,6 \cdot 10^{-15}$ g-ekv/l konsentratsiyali eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblang. Kislotaning dissotsiatsiya konstantasi $1,8 \cdot 10^{-5}$.

$$\underline{\text{Yechish:}} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{3,6 \cdot 10^{-5}}} = 0,71$$

$$\lambda_\infty = 35 + 315 = 350; \quad \chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\lambda_\infty \cdot C}{1000} = \frac{350 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}}{1000} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Kaliy sulfat eritmasining qarshiligi 2,86 Om. Elektrodlar yuzasi $5,38 \text{ sm}^2$, ular orasidagi masofa $0,82 \text{ sm}$ bo'lsa, eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

2. 1 mol/l NaNO_3 eritmasining 291K dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblang. Elektrodlar orasidagi masofa 5 sm , yuzasi 2 sm^2 . Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $94,3 \text{ } \text{Om}^{-1}\text{sm}^2 \text{ g-ekv}^{-1}$.

3. KClO_4 eritmasining 291K dagi cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $122,8 \text{ } \text{Om}^{-1}\text{sm}^2 \text{ g-ekv}^{-1}$. ClO_4^- ionining tashish soni $0,481 \text{ K}^+$ va ClO_4^- ionlarining harakatchanliklarini aniqlang.

4. Monoxlorsirka kislotaning $V = 32 \text{ ml}$ suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $77,2 \text{ } \text{Om}^{-1}\text{sm}^2 \text{ g-ekv}^{-1}$, dissotsiatsiya konstantasi $K = 1,55 \cdot 10^{-3}$. Eritmaning 298Kda solishtirma va cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarini hisoblang.

5. KCl ning 0,02n eritmasining 10°C dagi qarshiligi 364 Om. Suyultirilgan sirka kislotasining qarshiligini o'lchaganda magazindan 1000 Om qarshilik berildi va ko'prikan 64,25 sm masofa belgilandi. Ko'priq uzunligi 100 sm bo'lsa, eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

6. 0,01n KCl eritmasining 291K dagi qarshiligi 394 Om. NH_4OH eritmasining qarshiligi o'lchanganda elkalar nisbati 1,66. Magazin qarshiligi 1000 Om bo'lsa, NH_4OH eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

7. 0,02n KCl eritmasi bilan to'ldirilgan idish qarshiligi 20°C da 82,4 Om 0,005n K_2SO_4 eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

8. 10% li $CaCl_2$ eritmasining 291K dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $11,4 \cdot 10^{-2} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2 \text{ g-ekv}^{-1}$. Eritmaning zichligi $1,08 \text{ g/sm}^3$. $CaCl_2$ ning eritmadagi dissotsiatsiya darajasini hisoblang.

9. 15% li KNO_3 eritmasining 291K dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,1186 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, zichligi $1,038 \text{ g/sm}^3$. KNO_3 ning eritmadagi dissotsiatsiya darajasini hisoblang.

10. 4,2% li KOH eritmasining 291K dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,1464 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$, zichligi $1,038 \text{ g/sm}^3$. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi va OH^- ionlarining konsentratsiyasini hisoblang.

Elektrod potentsiallari va elektr yurituvchi kuch

Elektrolit eritmasi bilan kontaktda turgan metal plastinkasi elektrod deyiladi.

Metal plastinkasini uning tuzi eritmasiga tushirilsa, metall-eritma chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lib, potentsial farqi yuzaga keladi va elektrod potentsiali deb ataladi. Elektrod potentsialining qiymati Nernst tenglamasi bo'yicha hisoblanadi.

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

φ_{Me}^0 – normal elektrod potentsiali, n – ion zaryadi, R – universal gaz doimiysi, T – absolyut harorat, F – Faradey soni $a_{Me^{n+}}$ – metal ionlarining aktivligi.

Suyultirilgan eritmalarda $a_{Me^{n+}} = C_{Me^{n+}}$, unda $\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}$.

Hisoblashlarda $\frac{RT}{F} \cdot 2,303$ o'rniغا 18°C da 0,0577, 25°C da 0,0591 qo'yiladi.

Ikkita elektrodnii bir-biriga ulansa galvanik element hosil bo'ladi. Kimyoviy energiyani elektr energiyaga aylantirib beradigan asbob galvanik element deyiladi.

Galvanik elementlarda elektrod potentsiallarining maksimal farqi elektr yurituvchi kuch deyiladi.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

φ_1 - musbat elektrod potentsiali; φ_2 - manfiy elektrod potentsiali.

Elektrodlar I, II tur va oksidlanish-qaytarilish elektrodlariga bo'linadi.

I tur elektrodlar kationga nisbatan qaytar bo'lib, metal o'zining yaxshi eriydigan tuzi eritmasiga tushirilishidan hosil bo'ladi. Ularning elektrod potentsiali:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}} \text{ bo'yicha hisoblanadi.}$$

II tur elektrodlar qiyin eriydigan tuzi bilan qoplangan metal bir xil anionli yaxshi eriydigan tuzi eritmasiga tushirilishidan hosil bo'ladi. Uning potentsiali

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{anion}}$$

Oksidlanish-qaytarilish elektrodining potentsiali Peters tenglamasi bo'yicha hisoblanadi.

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Re d}]}$$

n –oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida ishtirok etayotgan elektronlar soni.

φ_r^0 – normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali.

Organik va biologik sistemalarning oksidlanish-qaytarilish potentsiali vodorod ionlari konsentratsiyasiga bog'liq.

Xingidron elektrodi potentsiali uchun

$$\varphi_{XG} = \varphi_{XG}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[\text{hinon}][H^+]}{[\text{gidrohinon}]}$$

Alovida olingan elektrod potentsialini o'lchab bo'lmaydi. Buning uchun galvanik element tuzilib, uning elektr yurituvchi kuchi o'lchanadi. Galvanik elementning bitta elektrodi taqqoslash elektrodi, ikkinchisi sinaladigan elektrod bo'ladi. Taqqoslash elektrodlari sifatida normal vodorod, kalomel va xlorkumush elektrodlari ishlataladi.

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi kompensatsiya usulida normal Weston elementiga nisbatan o'lchanadi.

$$E_B = 1,0183 \text{ V} \quad E_B \text{ --AC}$$

$$E_X = ? \quad E_X \text{ --AC}_1$$

$$E_X = E_B \frac{AC_1}{AC}$$

E_B –Weston elementining elektr yurituvchi kuchi,

E_X – o'lchanayotgan elektr yurituvchi kuch,

AC –Weston elementining kompensatsiya nuqtasiga to'g'ri keladigan masofa.

AC₁ – tekshirilayotgan elementga to'g'ri keladigan masofa.

Bir xil metal plastinka o'zining har xil konsentratsiyali eritmalariga tushirilgan elektrodlardan tashkil topgan zanjir konsentratsion galvanik element deyiladi.

Konsentratsion galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Potentsiometrik usulda eritma pHini aniqlash galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini o'lchashga asoslangan. Bunda galvanik element taqqoslash elektrodi va tekshiriluvchi elektroddan tashkil topgan bo'lishi kerak. Tekshiriluvchi elektrod sifatida vodorod, xingidron, shisha elektrodlari ishlataladi.

1) Vodorod-vodorod zanjiri sxemasi:



$$\text{Uning elektr yurituvchi kuchi } E = \varphi_H^0 - \varphi_H \text{ va } pH = \frac{E}{0,0591}$$

2) Kalomel-vodorod zanjiri sxemasi:



$$\text{elektr yurituvchi kuchi } E = \varphi_{kal} - \varphi_H \text{ va undan } pH = \frac{E - 0,2438}{0,0591}$$

0,2438 – to'yingan kalomel elektrodining 298K da potentsiali.

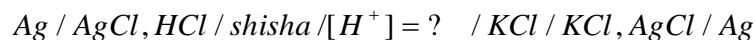
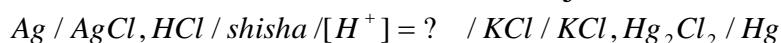
3) Xingidron-kalomel zanjiri sxemasi:



$$\text{elektr yurituvchi kuchi } E = \varphi_{HG} - \varphi_{kal} \text{ Undan } pH = \frac{0,6990 - 0,2438 - E}{0,0591}$$

0,6990 – xingidron elektrodining normal potentsiali.

4) Kalomel – shisha va xlorkumush-shisha zanjirlari



Masala yechish namunaları

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

Yechish: Eritmaning molyarligini hisoblaymiz:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{150 \cdot M} \text{ yoki } C = \frac{m}{0,150 \cdot M}$$

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

Rux ionlarining kontsentratsiyasi $C_{Zn^{2+}} = C \cdot \alpha = 0,0496 \cdot 0,6 = 0,02976 \text{ mol/l}$

Elektrod potentsialini hisoblaymiz: $\varphi_{Zn} = \varphi_{Zn}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$ $\varphi_{Zn}^0 = -76$

(jadvaldan)

$$\varphi_{Zn} = -76 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,02976 = -0,763 - 0,0746 = -0,8376 \text{ B}$$

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

Yechish : $(+)Cu | CuSO_4 | KCl | ZnSO_4 | Zn(-)$

$2M \qquad \qquad \qquad 0,1M$

Elementning elektr yurituvchi kuchi $E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$

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

larni o'rniga qo'ysak;

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

$$\varphi_{Cu}^0 = 0,34B ; \varphi_{Zn}^0 = -0,76B$$

$$E = 0,34 + 0,0295 \lg 2 + 0,76 - \lg 0,1 = 1,1 + 0,0295 \lg \frac{2}{0,1} = 1,1 + 0,0295 \cdot 1,301 = 1,133B$$

3-masala. Nitrat kislotasining 0,1 va 0,05n eritmalariga tushirilgan vodorod elektrodalaridan tuzilgan konsentratsion zanjirning 291K dagi elektr yurituvchi kuchini hisoblang. Kislota to'la dissotsiatsiyalanadi deb hisoblang.

Yechish: Kontsentratsion zanjirning elektr yurituvchi kuchi

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

4- masala. 298Kda xingidron –kalomel elektrodalaridan tuzilgan zanjirning elektr yurituvchi kuchi 0,106V. Eritmaning pH-i va vodorod ionlarining konsentratsiyasini hisoblang.

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

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

$$pH = -\lg[H^+] \text{ dan } \lg[H^+] = -5,91 = -6 + 0,09 = \lg 10^{-6} + \lg 1,230 = \lg 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ yoki}$$

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

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Kadmiy ionlarining konsentratsiyasi 0,005 g-ion/l bo'lgan eritmaga tushirilgan kadmiy elektrodining 298K dagi potentsialini hisoblang.
2. Kumush ionlarining konsentratsiyasi 0,03 g-ion/l bo'lgan eritmaga tushirilgan kumush elektrodining 291K dagi qiymatini hisoblang.
3. 0,8M kumush nitrat eritmasiga tushirilgan kumush elektrodining 291K dagi qiymatini hisoblang.
4. Mis sulfat eritmasini 15 marta suyultirilsa, mis elektrodining potentsiali qanchaga o'zgaradi?
5. Xingidron elektrodi tushirilgan 1n eritmani 100 marta suyultirilsa, uning potentsiali qanchaga o'zgaradi?

6. 0,1M rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux elektrodining 298K dagi potentsial qiymatini hisoblang. Eritmani 10 marta suyultirilsa, uning potentsial qiymati nechaga teng bo'ladi? 0,1M eritmadiagi dissotsiatsiya darajasi 40%, suyultirilgan eritmadiagi dissotsiatsiya darajasi 64%.

7. Galvanik element o'zlarining 1M li eritmalariga tushirilgan magniy va temir (II) plastinkalaridan tuzilgan. Elementning 250°C dagi elektr yurituvchi kuchini hisoblang. Element ishlaganda qaysi metall sarf bo'ladi? Reaksiyalarni ion ko'rinishida yozing.

8. O'zlarining 1M li eritmalariga tushirilgan mis va kumush elektrodlaridan tuzilgan galvanik elementda qanday kimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladi? Elementning elektr yurituvchi kuchini hisoblang.

9. Galvanik element vodorod ionlari nomalum bo'lgan eritmaga tushirilgan vodorod elektrodi va to'yingan KCl eritmasili kalomel elektrodlaridan tuzilgan. Kompensatsion usulda Weston elementiga to'g'ri kelgan masofa 291 K da 50 sm, tekshiriluvchi elementga to'g'ri keladigan masofa 25sm ekanligi topildi. pH va vodorod ionlari konsentratsiyasi hisoblansin.

10. 0,06n rux xlorid eritmasiga tushirilgan rux elektrodining potentsialini 25 °C dagi qiymatini hisoblang. Rux xloridning eritmadiagi dissotsiatsiya darajasi 80 %.

VII BOB. Kimyoviy kinetika.

Kimyoviy reaksiyalar tezligi

Kimyoviy kinetika reaksiyalarning borish tezligi va unga ta'sir qiluvchi omillar (moddaning tabiat, kontsentsiya harorat, bosim, katalizator) ni o'rganadi. Kinetikaning vazifasi reaksiyalar mexanizmini va fazoviy o'zgarishlarda ularning rolini aniqlashdan iborat. Reaksiya komponentlari nechta fazada ekanligiga qarab kinetikani 2ga bo'lish mumkin: gomogen reaksiyalar kinetikasi va geterogen reaksiyalar kinetikasi.

Geterogen sistemalarda jarayon kamida 2ta bosqichdan iborat bo'ladi: reaksiyaga kirishayotgan moddalarni chegara sath tomon diffuziyasi va sathdagi reaksiya. Ikkala bosqich tezliklari orasidagi farq juda katta. Jarayon tezligi sekin boradigan bosqich tezligi bilan belgilanadi. Agar reaksiya sathda borayotgan bo'lsa, reaksiya kinetik sohada borayapti deyiladi. Agar reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarni reaksiya zonasiga diffuzion tezligi bilan belgilansa, reaksiya diffuzion zonada borayapti deyiladi. Bunda reaksiya tezligi kinetik va diffuzion hodisalarning murakkab funktsiyasi hisoblanib, jarayon o'tish sohasida sodir bo'ladi.

Gomogen reaksiyalarning tezligi deb vaqt birligi ichida hajm birligida modda konsentratsiyasining o'zgarishiga aytiladi. Reaksiya tezligi vaqt o'tishi bilan o'zgaradi.

Shuni hisobga olib o'rtacha va haqiqiy tezlik tushunchalari kiritilgan.

$$\text{O'rtacha tezlik: } \bar{V} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (1)$$

Haqiqiy tezlik cheksiz kichik vaqt oralig'ida konsentratsiyaning cheksiz kichik o'zgarishi bilan o'lchanadi: $V = \pm \frac{dC}{dt}$ (2)

Kimyoviy kinetikaning asosiy postulati massalar ta'siri qonunidir. Uni Guldberg-Vaagelar ta'riflashgan. Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining ko'paytmasiga to'g'ri proportsional.

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \text{ reaksiya uchun } V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (3)$$

k – tezlik konstantasi.

k – reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari birga teng bo'lgandagi reaksiya tezligi. Uning qiymati modda tabiat, harorat, katalizator, muhitga bog'liq bo'lib kontsentratsiyaga bog'liq emas.

Kimyoviy kinetikada reaksiyalar molekulyarligi va tartibi bo'yicha sinflanadi. Bitta elementar to'qnashuvda ishtirok etgan molekulalar soni reaksiyaning molekulyarligi deyiladi. Reaksiyaning molekulyarligi bo'yicha mono-, bi-, trimolekulyar va polimolekulyar reaksiyalarga bo'linadi. Bu bo'linish bitta bosqichda boradigan elementar reaksiyalar uchun xosdir. Har bir reaksiyaning o'zining kinetik tenglamasi mavjud bo'lib, u reaksiya tezligini konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalaydi:

$$V=f(c).$$

Bu bog'liqlik bo'yicha reaksiyalar nolinchi, birinchi, ikkinchi, uchinchi va kasr tartibli bo'lishi mumkin. Nolinchi tartibli reaksiyalarning tezligi konsentratsiyaga bog'liq emas.

Birinchi tartibli reaksiyaning tezligi konsentratsiyaning birinchi, ikkinchi tartibli reaksiyalarda ikkinchi, uchinchi tartibli reaksiyalarda uchinchi darajasiga bog'liq. Umuman olganda, reaksiyaning tartibi kinetik tenglamadagi daraja ko'rsatkichlarining yig'indisiga teng.



Reaksiyaning molekulyarligi bilan tartibi faqat oddiy reaksiyalarda mos keladi. Ko'pchilik hollarda ular mos kelmaydi.

Shuning uchun reaksiyaning tartibi tajriba yo'li bilan aniqlanadi.

Birinchi tartibli reaksiyalar:

$$A \rightarrow B \quad V = -\frac{dC}{dt} \quad v = K_1 C \text{ dan}$$

$-\frac{dC}{dt} = K_1 C$ (4) $t = 0$ da $C_A = a$ ga teng, desak, ma'lum vaqtdan keyingi konsentratsiya $(a - x)$ bo'ladi. x konsentratsiyaning kamayishini ko'rsatadi.

$$-\frac{d(a - x)}{dt} = K_1(a - x) \quad (5). \text{Tenglamani integrallasak,}$$

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (6) \text{ yoki } K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a - x} \quad (7)$$

K_1 ning o'lchov birligi t^{-1} .

Birinchi tartibli reaksiyalarni xarakterlashda tezlik konstantasi bilan bir qatorda yarim emirilish davri ham qo'llaniladi.

$t_{1/2}$ yarim emirilish davri dastlabki konsentratsiya ikki marta kamayishi uchun ketgan vaqtini belgilaydi.

$$K_1 = \frac{2,303}{t_{1/2}} \lg 2 \text{ yoki } K_1 = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad (9) \text{ undan } t_{1/2} = \frac{0,693}{K_1} \quad (10)$$

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_2 \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (11), \quad C_1 = C_2 \text{ bo'lsa}, \quad -\frac{dC}{dt} = K_2 \cdot C^2 \quad (12)$$

$$C_1 \neq C_2 \quad C_1 = \frac{a - x}{V}, \quad C_2 = \frac{b - x}{V} \text{ deb olinsa,}$$

$$K_2 = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \text{ yoki } K_2 = \frac{2,303}{t(a - b)} \lg \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \quad (15)$$

$$C_1 = C_2 = a - x \text{ bo'lsa,} \quad K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a - x)} \quad (16)$$

K_2 ning o'lchov birligi $t^{-1}c^{-1}$.

$$\text{Ikkinchi tartibli reaksiyaning yarim emirilish davri } t_{1/2} = \frac{1}{K_2 \cdot a} \quad (17)$$

Uchinchi tartibli reaksiyalar juda kam uchraydi. $C_1 = C_2 = C_3$ bo'lganda

$$-\frac{dC}{dt} = K_3 \cdot C^3 \quad (18) \quad C = \frac{a-x}{V} \quad \text{deb olsak,} \quad \frac{dC}{dt} = K_3 \cdot (a-x)^3. \quad \text{Integrallasaki,}$$

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad (19). \quad \text{Yarim emirilish davri } t_{1/2} = \frac{3}{2K_3 \cdot a^2} \quad (20).$$

Masala yechish namunalari

1-masala. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. 30 minutdan keyin dastlabki moddaning necha foizi parchalanadi va 50% modda parchalanishi uchun qancha vaqt kerak?

Yechish: Birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad \text{dan} \quad \frac{K \cdot t}{2,303} = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 30}{2,303} = \lg \frac{a}{a-x} \quad 0,0417 = \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\frac{a}{a-x} = \text{anti lg } 0,0417 = 1,101$$

$$1,101a - a = 1,101x$$

$$0,101a = 1,101x$$

$$\frac{x}{a} = \frac{0,101}{1,101} = 0,0917 \quad \text{yoki } 9,17\% \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 2,166 \cdot 10^2 \text{ min.}$$

2-masala. Metilaminning 913 K haroratda degidridlanish reaksiyası $CH_3NH_2 \rightarrow HCN + 2H_2$ ning tezlik konstantasi $5 \cdot 10^{-3}$ ga teng. Qancha vaqtdan so'ng metilamin konsentratsiyasi 2 marta kamayadi?

Yechish: Reaksiya birinchi tartibli ekanligini inobatga olib $t_{1/2} = \frac{0,693}{K}$ formuladan foydalanamiz

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{5 \cdot 10^{-3}} = 136 \text{ c.}$$

3-masala. Etilatsetatning ishqor bilansovunlanish reaksiyasining tezlik konstantasi $5,4 \text{ Kmol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^3$. Agar efir va ishqorning boshlang'ich konsentratsiyalari $0,02 \text{ Kmol/m}^3$ ga teng bo'lsa, 10 minut vaqt davomida reaksiyaga kirishgan efir miqdorini aniqlang.

Yechish: Tezlik konstantasining o'lchov birligidan ko'rinish turibdiki, ushbu reaksiya ikkinchi tartibli reaksiya. Reaksiya uchun olingan moddalar boshlang'ich kontsentratsiyalari teng deb olinsa $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$ tenglamadan foydalanamiz.

$$5,4 = \frac{1}{10} \cdot \frac{x}{0,02(0,02-x)}$$

$$x = 0,0103 \quad \text{yoki } 51,9 \text{ %}.$$

4-masala. Torfni qazib olish paytida yaxshi saqlangan qadimgi odam gavdasining qoldiqlari topildi. Qoldiqni tahlil qilish natijasida aniqlandiki, yarim ajralish davri $t_{1/2} = 9840$ yilga teng bo'lgan aminokislotaning parchalanishi 24,5% ni tashkil etar ekan. Shu asosda qadimgi odamning vafot qilgan vaqtini aniqlansin.

Yechish: Tirik organizmdagi aminokislotalarning parchalanishi birinchi tartibli reaksiyaga misol bo'ladi. Parchalanish mahsulotlarini yig'ilib qolishi asosida parchalanishning davom etgan vaqtini hisoblash mumkin.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K} \text{ dan } K = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

$$K = \frac{0,693}{9840} = 7,04 \cdot 10^{-5} \text{ yil}^{-1} \text{ va}$$

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad a = 100 \% \quad x = 24,5 \ %$$

$$t = \frac{2,303}{K} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{7,04 \cdot 10^{-5}} \lg \frac{100}{100 - 24,5} = 3,27 \cdot 10^4 \lg \frac{100}{75,5} = 32713 \lg 1,3245 = 32713 \cdot 0,091 = 2992$$

Demak qadimgi odam 2992 yil avval vafot etgan ekan.

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. $2A + B \rightleftharpoons 2D$ reaksiya berilgan. A moddaning dastlabki konsentratsiyasi 1,5 mol/l, B moddaniki 3 mol/l. Reaksiya tezlik konstantasi $0,4 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Reaksiyaning dastlabki vaqtdagi tezligi va A moddaning 75% reaksiyaga kirishgan vaqtdagi tezligini hisoblang.

2. Azot(I) – oksidning oltin sathida yuqori haroratda parchalanishi $2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ tenglama bo'yicha kechadi. Reaksiyaning 900°C dagi tezlik konstantasi $5 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Azot (I) oksidning dastlabki konsentratsiyasi 3,2 mol/l. Reaksiyaning dastlabki va 0,8 mol azot (I) – oksid parchalangan vaqtdagi tezliklarini hisoblang.

3. Birinchi tartibli reaksiyada 3 soatda reaksiya uchun olingan moddaning yarmi reaksiyaga kirishdi. Xuddi shu sharoitda 75% modda reaksiyaga kirishishi uchun qancha vaqt kerak?

4. Berilgan haroratda 10 soat ichida 30% modda parchalandi. 99% modda qancha vaqtda parchalanadi?

5. Vodorod peroksidining parchalanishi birinchi tartibli reaksiya qonuniga bo'ysunadi. Reaksiyaning tezlik konstantasi 0,05081 min. Reaksiyaning yarim emirilishi davri va 99,9% modda parchalanishi uchun ketadigan vaqtini hisoblang.

6. Birinchi tartibli reaksiyada 25% modda 25 minutda reaksiyaga kirishdi. Reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblang.

7. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ Reaksiya boshlangandan 10 soat o'tgach qancha modda reaksiyaga kirishmay qoladi? Dastlabki konsentratsiya 1 mol/l.

8. $C_A = C_B$ bo'lgan bimolekulyar reaksiyada 10 minutda 25% modda ta'sirlashadi. Shu haroratda reaksiyaning yarim emirilishi davrini hisoblang.

9. $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ reaksiyaning tezlik konstantasi $5,4 \text{ min}^{-1}\text{mol}^{-1}/\text{l}$. Ishqor va efirning dastlabki konsentratsiyalari teng bo'lib, 0,02 mol/l bo'lsa, 10 minutda qancha % efir gidrolizlanadi?

10. 0,01n etilatsetat 20°C da 0,02n natriy gidroksid bilan gidrolizlanganda 23 minutda 10% efir reaksiyaga kirishdi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari 5 marta kamaytirilsa, shu miqdordagi efir gidrolizlanishi uchun qancha vaqt kerak bo'ladi?

Kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'siri.

Aktivlanish energiyasi

Har qanday reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning to'qnashuvlari soniga bog'liq. To'qnashuvlar soni konsentratsiyaga bog'liq. To'qnashayotgan molekula berilgan haroratda ma'lum energiya zahirasiga ega bo'lgandagina reaksiya sodir bo'ladi. Molekulalarning o'rtacha energiyasidan ortiq bo'lgan, ularning kimyoviy ta'sirlashuvi uchun zarur bo'lgan energiya aktivlanish energiyasi deyiladi. Har bir reaksiya ma'lum aktivlanish energiyasi bilan xarakterlanadi. Aktivlanish energiyasi qancha kichik bo'lsa, shuncha ko'p molekula reaksiya sodir bo'lishi uchun etarli energiyaga ega bo'ladi va reaksiya tezligi yuqori bo'ladi va aksincha.

Katalizatorlar aktivlanish energiyasini kamaytirib, reaksiya tezligini oshiradi. Aktivlanish energiyasi moddalarning tabiatiga bog'liq. Katta aktivlanish energiyasiga ega bo'lgan reaksiyaning tezligini molekulalarning energiyasini oshirish orqali tezlashtirish mumkin. Bunday usullardan biri haroratni oshirishdir. Haroratni oshishi molekulalarning harakatini tezlashtirishi bilan birga aktiv molekulalar sonini ham oshiradi. Aktiv molekulalar sonining ortishi effektiv to'qnashuvlar sonini va reaksiya tezligini oshirishga olib keladi.

Vant–Goffning empirik qoidasi bo'yicha haroratni har 10°C ga oshirilsa, gomogen reaksiyalarning tezligi 2 – 4 marta ortadi. $j = \frac{K_{T+10}}{K_T}$ (1)

j – harorat koeffitsienti. K_T – T haroratdagi tezlik konstantasi.

$K_{T+10} - T + 10$ haroratdagi tezlik konstantasi. $j - 2$ va 4 oralig'ida bo'ladi.

Undan

$$\frac{K_T + 2a}{K_T} = j^2 \quad \frac{K_{T+10}}{K_T} = j^n \quad (2) \text{ yoki} \quad \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = j^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = j^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (3)$$

Kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'siri Arrenius tenglamasida aniqroq ifodalanadi.

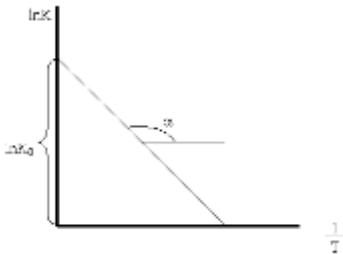
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4)$$

K –tezlik konstantasi, E –aktivlanish energiyasi, T –Absolyut harorat, K R –Universal gaz doimiysi.

$$(4) \text{ tenglamani integrallansa } \ln K = -\frac{E}{RT} + \ln K_0 \text{ yoki } K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

Bunda $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$ yoki $E = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$. $\ln K_0$ to'g'ri chiziq ordinata o'qida kesib o'tgan kesmaga teng.

Tajriba natijalari bo'yicha $\ln K$ bilan $\frac{1}{T}$ orasidagi bog'lanish to'g'ri chiziqni beradi.



(4) tenglamani T_1 dan T_2 gacha va K_1 dan K_2 gacha integrallansa va o'nli logarifmga o'tilsa, $2,303 \lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ yoki $E = \frac{2,303 \cdot R \cdot \lg \frac{K_2}{K_1} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$ kelib chiqadi.

Demak, T_1 va T_2 haroratlardagi K_1 va K_2 tezlik konstantalari ma'lum bo'lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblab topish mumkin.

Masala yechish namunalari

1 – masala. Reaksiya tezligining harorat koeffitsenti 3 ga teng. Reaksiya tezligi 60 marta ortishi uchun haroratni necha gradus oshirish kerak?

Yechish: $\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta T}{10} \lg \gamma$ dan foydalanamiz.

$$10 \lg 60 = \Delta T \lg 3; \quad \Delta T = \frac{10 \lg 60}{\lg 3} = \frac{10 \cdot 0,7782}{0,4771} = 37,27^{\circ}$$

2- masala. Birinchi tartibli reaksiyada 25°C da 30 minut 30% modda sarflanadi. 40°C da esa shuncha modda 5 minutda sarf bo'ladi. Ushbu reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

Yechish: Tezlik konstantalari bilan vaqt teskari proporsionalligidan $\frac{K_2}{K_1} = \frac{t_1}{t_2}$ yozish mumkin.

$$\text{Bundan } \lg \frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad E = \frac{2,303 \cdot R \cdot \lg \frac{t_1}{t_2} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1};$$

$$E = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot \lg \frac{30}{5} \cdot 298 \cdot 313}{313 - 298} = 92654 \text{ Ж / моль} = 92654 \text{ кЖ / моль}$$

3- masala. Reaksiyaning tezlik konstantasi 300K da 0,04, 350K da 0,8 bo'lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

Yechish: $\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}$ dan foydalanmiz.

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 300 \cdot 350 \cdot \lg \frac{0,8}{0,04}}{350 - 300} = 52311 \text{ J/mol} = 52,31 \text{ kJ/mol}$$

4 – masala. 293K da katalizator berilgan reaksiyaning aktivlanish energiyasini 20 kJ/mol ga kamaytiradi. Katalizator ishtirokida reaksiya tezligi necha marta ortadi?

Yechish: Arrenius tenglamasidan foydalanamiz. Uni katalizatorsiz reaksiya va katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun yozib olamiz.

$$\lg K_1 = \lg K_0 - \frac{E_1}{RT} \text{ katalizatorsiz reaksiya uchun}$$

$$\lg K_2 = \lg K_0 - \frac{E_2}{RT} \quad \begin{array}{lll} \text{katalizator} & \text{ishtirokidagi} & \text{reaksiya} \\ \text{uchun} & & \end{array}$$

$$\lg K_2 - \lg K_1 = \frac{E_2}{RT} - \frac{E_1}{RT}$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_2 - E_1}{2,303 RT} = \frac{20}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 293} = 3,565$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = 3,565 \quad \lg \frac{K_2}{K_1} = 3,673 \text{ marta}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar.

1. Reaksiya tezligi 90 marta ortishi uchun haroratni necha gradusga ko'tarish kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsenti 2,7.
2. Harorat koeffitsienti 3 ga teng bo'lsa, reaksiya tezligi 50 marta ortishi uchun haroratni necha gradus oshirish kerak?
3. 20°C da reaksiya 180 minut davom etadi. Ushbu reaksiya 45 minut davom etishi uchun harorat necha gradus bo'lishi kerak? Reaksiya harorat koeffitsenti 3,2.
4. Vodorod yodidning parchalanish reaksiyasining 356°C dagi tezlik konstantasi $8,09 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Reaksiyaning 374 °C dagi tezlik konstantasini hisoblang. Harorat koeffitsenti 2.
5. Tsiklopropanning detsiklizatsiya reaksiyasining tezlik konstantasi harorat 750K dan 800K ga oshganda 14,5 marta ortdi. Reaksiyaning harorat koeffitsentini hisoblang.
6. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi 288K da $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 325K da $0,38 \text{ s}^{-1}$ ga teng. Reaksiyaning harorat koeffitsenti va 303K dagi tezlik konstantasini hisoblang.
7. Trixlorsirka kislotasining dekarboksillash reaksiyasining aktivlanish energiyasi 180 kJ/mol. Reaksiyaning 350K dagi harorat koeffitsentini aniqlang.

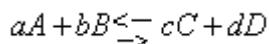
8. Harorat 295K dan 305K ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 2 marta oshsa, aktivlanish energiyasini hisoblang.

9. Birinchi tartibli reaksiyaning yarim emirilish davri 323K da 100 min, 353K da 15 min bo'lsa, harorat koeffitsentini hisoblang.

10. Reaksiyaning tezlik konstantasi 298 va 323K da mos ravishda $9,3 \cdot 10^{-3}$ va $8,06 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ga teng. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblang.

Kimyoviy muvozanat va muvozanat konstantasi

Qaytar reaksiyalarda vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holat kimyoviy muvozanat deyiladi. Kimyoviy muvozanat to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari tenglashganda sodir bo'ladi.



$$V_{to\cdot g\cdot ri} = K_1 C_A^a \cdot C_B^b \quad V_{teskari} = K_2 C_C^c \cdot C_D^d \quad V_{to\cdot g\cdot ri} = V_{teskari}$$

$K_1 C_A^a \cdot C_B^b = K_2 C_C^c \cdot C_D^d$ va muvozanat konstantasi

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

C_A, C_B, C_c, C_d -muvozanat konsentratsiyalari.

Gaz fazada boradigan reaksiyalar uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalarning partsial bosimlari hisobga olinadi va muvozanat konstantasi quyidagicha ifodalanadi:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

P_A, P_B, P_c, P_d lar muvozanat bosimlari.

K_p va K_c lar orasidagi bog'lanishni Mendeleev- Klaypeyron tenglamasi $P = CRT$ orqali keltirib chiqarish mumkin va u $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ ga teng.

Δn - stexiometrik koeffitsentlarning algebraik yig'indisi.

Geterogen reaksiyalarda muvozanat konstantasining matematik ifodasiga gaz moddalarning partsial bosimlari va muvozanat konsentratsiyalari qiyamlari kiritiladi.

$\text{FeO}_{(q)} + \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(q)} + \text{CO}_{2(g)}$ reaksiya uchun $K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ ko'rinishda yoziladi.

Masala yechish namunalari

1-masala. $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ reaksiyaning 1973K dagi umumiy bosimi $1,0133 \cdot 105$ Pa. Reaktsion aralashmaning muvozanat vaqtidagi hajmiy tarkibi 86,71% CO_2 , 8,86% CO va 4,43% O_2 . Reaksiyaning K_p va K_c larini hisoblang.

Yechish: Berilgan reaksiya uchun $K_p = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{CO_2}^2}$;

Har bir modda uchun partsial bosimlarni hisoblaymiz.

$$P_{CO_2} = P_{um} \cdot 0,8671 = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,8671 = 0,8786 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{CO} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0866 = 0,0898 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{O_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0443 = 0,0449 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

K_p ning qiymatini hisoblaymiz:

$$K_p = \frac{(0,0898 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,0449 \cdot 10^5}{(0,8796 \cdot 10^5)^2} = 46,89 \text{ Pa}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ dan } K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}; \Delta n = 2 + 1 - 2 = 1$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT^{\Delta n}} = \frac{46,89}{8,31 \cdot 1973} = 2,86 \cdot 10^{-3}$$

2-masala. 2 mol HCl 0,96 mol O₂ bilan aralashtirilganda 0,42 mol Cl₂ hosil bo'ladi. $2HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$ Sistemaning umumiy bosimi 1,0133 · 10⁵ Pa 659K dagi muvozanat konstantasini aniqlang.

Yechish: Ushbu reaksiya uchun $K_p = \frac{P_{H_2O}^2 \cdot P_{Cl_2}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}^2}$ Reaksiya tenglamasiga binoan 0,42 mol Cl₂ hosil bo'lishi uchun 0,84 mol HCl va 0,21 mol O₂ sarf bo'ladi. Muvozanat vaqtida xlorning miqdori suv miqdoriga teng.

$$n_{Cl_2} = n_{H_2O} = 0,42 \text{ mol}$$

$$n_{HCl} = 2 - 0,84 = 1,16 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 0,96 - 0,21 = 0,75 \text{ mol}$$

Umumiy mollar soni $0,42 + 0,42 + 1,16 + 0,75 = 2,75$ mol. Komponentlarning partsial bosimlarini $P_i = P_{um} \cdot N_i$ bo'yicha hisoblaymiz.

$$P_{H_2O} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,42}{2,75} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{Cl_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,42}{2,75} = 1,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{HCl} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{1,16}{2,75} = 4,27 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{O_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot \frac{0,15}{2,75} = 0,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{(1,55 \cdot 10^4)^2 \cdot (1,55 \cdot 10^4)^2}{(4,27 \cdot 10^4)^4 \cdot 0,55 \cdot 10^4} = 2,68 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$$

3 – masala. Yopiq idishda vodorod va yodni 386°C da qizdirilsa quyidagi reaksiya sodir bo'ladi. $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$

Muvozanat vaqtida aralashmada 5,38 mol vodorod yodid, 0,14 mol yod va 4,12 mol vodorod bor. Reaksiyaning muvozanat konstantasi hamda vodorod va yodlarining dastlabki konsentratsiyalarini hisoblang.

Yechish: Muvozanat konstantasi $K_c = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}}$; $K_c = \frac{(5,38)^2}{0,14 \cdot 4,12} = 50,18$

Tenglamaga ko'ra 2 mol HJ hosil bo'lishi uchun 1 mol H_2 va 1 mol J_2 sarf bo'ladi. Muvoznat yuzaga kelganda 5,380 mol HJ hosil bo'ladi. Buning uchun $\frac{5,38}{2} = 2,69$ mol H_2 va J_2 sarf bo'lgan. Ularning dastlabki konsentratsiyalari:

$$C_{J_2} = 2,69 + 0,14 = 2,83 \text{ mol}; C_{H_2} = 2,69 + 4,12 = 6,81 \text{ mol}$$

4- masala. $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ reaksiyaning tezlik konstantasi 50 ga teng. J_2 va H_2 larning dastlabki konsentratsiyalari 0,6 va 0,8 mol/l bo'lsa, ularning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang.

Yechish: Tenglama bo'yicha 1 mol H_2 va J_2 dan 2 mol HJ hosil bo'ladi.

$$C_{H_2} = C_{J_2} = X \text{ mol/l}$$

$$C_{HJ} = 2X \text{ mol/l}$$

Muvozanat konsentratsiyalari

$$C_{J_2} = (0,6 - X) \text{ mol/l}$$

$$C_{H_2} = (0,8 - X) \text{ mol/l}$$

$$C_{HJ} = 2 \text{ mol/l}$$

$$K_c = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}}$$

$$50 = \frac{(2X)^2}{(0,6 - X)(0,8 - X)} = \frac{4X^2}{X^2 - 1,40X + 0,48}$$

$$50X^2 - 70X + 24 = 4X^2$$

$$46X^2 - 70X + 24 = 0$$

$$X_{1,2} = \frac{70 \pm \sqrt{70^2 - 4 \cdot 46 \cdot 24}}{2 \cdot 46} = \frac{70 \pm \sqrt{4900 - 4416}}{92} = \frac{70 \pm 22}{92}$$

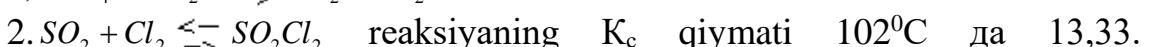
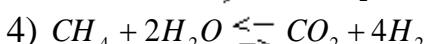
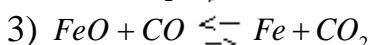
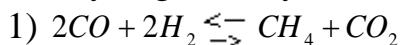
$$X_1 = 1; \quad X_2 = 0,52$$

$X=1$ bo'lishi mumkin emas, u 0,6 moldan kam bo'lishi kerak. Demak, $X=0,52$. Bundan muvozanat konsentratsiyalari:

$$C_{J_2} = 0,6 - 0,52 = 0,08 \text{ mol/l}; \quad C_{H_2} = 0,8 - 0,52 = 0,28 \text{ mol/l}; \quad C_{HJ} = 2 \cdot 0,52 = 1,04 \text{ mol/l}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Quyidagi reaksiya uchun muvozanat konstantasini ifodalarini yozing:



Reaksiyaning shu haroratdagi K_p qiymatini hisoblang.

3. $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ reaksiya uchun K_p ning qiymati 600K да $1,67 \cdot 10^{-6}$ ga teng. Shu haroratda reaksiyaning K_c qiymatini hisoblang.

4. $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ sistemada uglerod (II) oksid va suv bug'ining dastlabki konsentratsiyalari teng bo'lib 0,08 mol/l bo'lsa, CO, H₂O va H₂ larning muvozanat konsentratsiyalari va muvozanat konstantasini hisoblang.

5. $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ reaksiya uchun 1000°C da K_p si 0,4 ga teng.

Muvozanat vaqtidagi sistema tarkibini aniqlang.

6. Fosgen sintezida quyidagi muvozanat Yechish topadi: $Cl_2 + CO \rightleftharpoons COCl_2$

Xlor va uglerod (II) oksidning dastlabki konsentratsiyalarini aniqlang.

Muvozanat konsentratsiyalari (mol/l):

$$C_{Cl_2} = 2,5; C_{CO} = 1,8; C_{COCl_2} = 3,2.$$

7. $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ reaksiyaning 930,5°C dagi muvozanat konstantasi K_c 1ga teng. Reaksiyagacha idishda 3 mol CO va 4 mol H₂O aralashtirilgan. Muvozanat vaqtida sistemaning tarkibi qanday bo'ladi?

8. $CH_3COOH + C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ reaksiyada muvozanat vaqtida aralashmada 1/3mol dan kislota va spirt, 2/3 moldan efir va suv bo'ladi. Agar:

a) 1 mol kislota va 2 mol spirt;

b) 1 mol kislota va 3 mol spirt;

v) 1 mol kislota va 2 mol spirt, 1 mol suv va 1 mol efir olinsa, muvozanat vaqtida aralashmada qancha efir bo'ladi?

9. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ sistemasida muvozanat vaqtida 0,3 mol/l azot, 0,9 mol/l vodorod, 0,4 mol/l ammiak bor. Reaksiyaning muvozanat konstantasi va azot bilan vodorodning dastlabki konsentratsiyalarini hisoblang.

10. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ reaksiyaning 673K dagi muvozanat konstantasi K_c 0,1 ga teng. Muvozanat kontsentratsiyalari:

$$C_{H_2} = 0,6 \text{ mol} \text{ va } C_{NH_3} = 0,18 \text{ mol.}$$

Azotning dastlabki va muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang.

MUNDARIJA

SO'Z BOSHI	3
I BOB. Kimyoviy termodinamika	4
Termodinamikaning I qonuni.....	4
Termokimyo. Gess qonuni	7
Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi	10
Kirxgoff qonuni.....	10
Termodinamikaning ikkinchi qonuni	14
Entropiya Termodinamik potentsiallar.....	14
II BOB. Fazalararo muvozanat termodinamikasi	18
Gibbsning fazalar qoidasi	18
Klauzius – Klapeyron tenglamasi	22
III – BOB. Suyultirilgan eritmalarining xossalari	25
Eritmalar konsentratsiyasi	25
Eritmalarining osmotik va bug' bosimlari.....	28
IV – BOB. Konovalov qonunlari.....	34
Suyuqliklar aralashmasini haydash	34
Suyultirilgan eritmalarining muzlash va qaynash haroratlari.....	36
Elektrolitlar va elektrolitmaslar eritmalar	40
Eruvchanlik ko'paytmasi.....	44
Suvning ion ko'paytmasi. Vodorod ko'rsatkich.	45
Molekulyar ion almashinish reaksiyalar	47
Eritmalarda ion reaksiyalar. Gidroliz turlari va ta'sir etuvchi omillar	49
V -BOB. Taqsimlanish qonuni.....	52
Ekstraktsiya	52
Eritmalarining kislotaliligi	57
VI - BOB. Elektrokimyo.	61
Galvanik element.....	61
Metallar korroziysi va undan saqlash usullari	66
Elektroliz qonunlari	68
Elektroliz va undagi tok manbasiga oid masalalar	69
Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi	71
Elektrod potentsiallari va elektr yurituvchi kuch	74
VII BOB. Kimyoviy kinetika.	79
Kimyoviy reaksiyalar tezligi	79
Kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'siri.	83
Aktivlanish energiyasi.....	83
Kimyoviy muvozanat va muvozanat konstantasi	86

MUROD AMONOVICH TURSUNOV

FIZIKAVIY KIMYO FANIDAN MASALALAR TO'PLAMI

Muharrir: G`Murodov
Texnik muharrir: G.Samiyeva
Musahhih: A.Qalandarov
Sahifalovchi: M.Ortiqova

Nashriyot litsenziyasi AI № 178. 08.12.2010. Original-maketedan bosishga ruxsat etildi: 12.11.2020. Bichimi 60x84. Kegli 16 shponli. «Times New Roman» garn. Ofset bosma usulida bosildi. Ofset bosma qog`ozi. Bosma tobog`i 5,7. Adadi 100. Buyurtma №187.

Buxoro viloyat Matbuot va axborot boshqarmasi
“Durdon” nashriyoti: Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko`chasi, 11-uy.
Bahosi kelishilgan narxda.

“Sadiddin Salim Buxoriy” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko`chasi, 11-uy. Tel.: 0(365) 221-26-45