

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

**ISLOM KARIMOV NOMIDAGI TOSHKENT DAVLAT
TEXNIKA UNIVERSITETI**

**GIDROMETALLURGIYA JARAYONLARI
NAZARIYASI**

fanidan amaliy mashg‘ulotlar bajarish uchun

USLUBIY KO‘RSATMALAR

Toshkent 2020

UO‘K 669.075

Yusupxodjayev A.A., Hojiyev Sh.T., Ochildiyev Q.T.
Gidrometallurgiya jarayonlari nazariyasi. Amaliy mashg‘ulotlar.
Uslubiy ko‘rsatmalar. – Toshkent: ToshDTU, 2020. - 130 b.

Uslubiy qo‘llanmada gidrometallurgiya jarayonlarining nazariy asoslariga tayangan holda bu jarayonlarda uchraydigan kimyoviy hamda termokimyoviy qonuniyatlar asosida amaliy mashg‘ulotlar ko‘rsatib o‘tilgan. Muhim gidrometallurgik jarayonlar: eritmalarda uchraydigan qonuniyatlar, moddalarning ionlarga parchalanishi, tanlab eritish jarayonlarining asosiy termodinamik ko‘rsatkichlari, asosiy va keng tarqalgan gidrometallurgik jarayonlarning mexanizmi va kinetikasining ajralib turadigan xossalari keltirilgan bo‘lib, jarayonlarni intensivlashtirishning asosiy yo‘llari bayon etilgan.

Toshkent davlat texnika universiteti ilmiy–uslubiy kengashining
qaroriga asosan chop etildi.

Taqrizchilar:

Xakimova G. – t.f.n.,dots., ToshKTI, “Silikat materiallar va kamyob, nodir metallar texnologiyasi” kafedrası dotsenti.

Qalandarov Q. S.– t.f.n.,dots., ToshDTU, Konchilik ishi va metallurgiya fakulteti “Konchilik ishi”kafedrası dotsenti.

1-amaliy mashg'ulot

Eritmalar haqida tushuncha va geterogen eritmalarda kechadigan qonuniyatlarni o'rganish

(2 soat)

Eritmalarning umumiy tavsifi va ularning ahamiyati. Ko'pchilik kimyoviy o'zgarishlar, shu jumladan texnologik jarayonlar eritmalarda kechadi. Metallurgiyada rudalar tarkibini aniqlashda va ulardan metallarni ajratib olishda jarayonlar eritmalarda boradi. Shuningdek, o'simliklar beriladigan o'g'itlarni eritma holida ildizi orqali o'zlashtiradi. Eritmalar – ikki yoki undan ortiq komponentdan iborat bo'lgan gomogen sistemalaridir. Eritmalar agregat holatiga qarab qattiq, suyuq, gazsimon holatlarda bo'ladi. Eritmalar ichida asosan suyuq eritmalar katta ahamiyatga egadir. Suyuq eritmalar ayniqsa, suvli eritmalar ko'plab sohalarda qo'llaniladi. Eritmalarning hosil bo'lishini fizikaviy va kimyoviy nazariyalar orqali tushuntiriladi.

D.I.Mendeleyev moddalarning eritmalaridagi holatini tekshirib, erish jarayonining kimyoviy xususiyati to'g'risidagi tushunchani rivojlantirdi. U eritmada erigan modda va erituvchidan iborat birikmalar hosil bo'ladi, degan xulosaga keldi. Bunday birikmalar *solvatlar* deb ataldi. Agar erituvchi sifatida suv bo'lsa, eritmada hosil bo'lgan birikmalar *gidratlar* deyiladi. D.I.Mendeleyevning gidratlar nazariyasi eritmalar haqidagi hozirgi zamon ta'limotining asosidir. Eritma bug'latilganda, ko'pincha suv bilan gidrat tarkibiga kirgan suv ham bug'lanib ketadi, ya'ni gidrat yemiriladi va erigan moddaning o'zi qoladi. Ba'zan esa gidrat shu qadar barqaror bo'ladiki, eritma bug'latilganda yoki konsentrlangan eritma sovutilganda faqat gidrat tarkibiga kirmagan suv bug'lanib, gidrat esa yemirilmaydi, u muayyan miqdor suv bilan bog'langan holda kristallanadi. Bunday kristallar *kristallgidratlar* deb, ularning tarkibidagi suv esa kristalli suv deb ataladi. Qattiq moddalar eriganda kristallar sirtqi qavatlaridan boshlab asta-sekin yemiriladi.

Dispers sistemalar: emulsiya va suspenziyalar. Biri ikkinchisida juda mayda zarrachalar holida tarqalgan ikkita (va undan ortiq) moddadan iborat sistema *dispers sistema* deyiladi. Tarqalgan modda dispers faza, dispers faza tarqalgan modda esa dispersion muhit deyiladi.

Eritmalarda dispers faza (eritma tarqalgan modda) zarrachalarini ko'z yoki ultramikroskop yordamida ko'rish mumkin. Chin eritmalarini hosil qilgan zarrachalar diametri 1 nm ($1\cdot 10^{-9}$ metr) dan ham kichikroq

bo‘ladi. Kolloid eritmalarida loyqa (suspensiya)lar zarrachalari diametri 100 nm kattaroq bo‘lib, bu zarrachalar qisqa vaqt davomida eritma tagiga cho‘kish mumkin (*dag‘al dispers sistemalar*).

Ikkita bir-birida erimaydigan suyuq moddalar o‘zaro maydalangan dispers holatdagi aralashma *-emulsiya* hosil qilishi mumkin (bunday sistemaga mayda yog‘ tomchilarining suvda tekis tarqalgan holati – sutni misol keltirish mumkin). Bunday dispers sistemalaridagi zarrachalarning diametri 100 nm katta bo‘lishi mumkin.

Maydalangan qattiq modda suyuqlikda tarqalgan sistemalar *suspensiyalar* deyiladi. Masalan: bo‘rning qattiq kukuni suvda chayqatilsa suspensiya bo‘ladi.

Agar dispers sistemadagi zarrachalar 100 nm dan kamroq bo‘lsa, ularni *mayin dispers sistemalar* deb ataladi. Umuman olganda diametri 1-100 nm oralig‘idagi mayin dispers sistemalar turg‘un bo‘lib, o‘lchami 100 nm dan kattaroq bo‘lgan dag‘al dispers sistemalar qisqa vaqtda o‘z gomogenligini yo‘qotishi mumkin.

Dispers sistemalarda agregat holatlari uch xil (gaz, suyuq yoki qattiq) bo‘lib, ular o‘zaro aralashganda to‘qqiz xil sistemalar tashkil qiladi.

Dispers muhit va dispers fazaning qaysi agregat holatidan qat’i nazar dispers sistemalarni uchta guruhga *chin eritmalar, kolloid va dag‘al dispers sistemalar*ga bo‘linadi.

*-chin eritmalar*da dispers faza molekulyar yoki ion holdagi zarrachalardan iborat; o‘lchamlari (kattalıkları) bir-biriga yaqin; ular uzoq vaqt davomida turg‘un, dispers muhit va dispers faza bir-biridan ajralishi (tashqi muhit ta’siri bo‘lmagan holatda) kuzatilmaydi; dispers faza zarrachalarining diametri 1 nm dan katta bo‘lmaydi; zarrachalarni hatto ultramikroskop yordami bilan ham ko‘rib bo‘lmaydi; zarrachalar cho‘kmaydi va barcha filtrlardan o‘tib ketaveradi;

*-kolloid sistemalar*da dispers faza zarrachalari yuzlab, ba’zan molekula yoki ionlardan tashqil topgan bo‘lishi mumkin; sistema bir jinsli bo‘lsa ham dispers faza zarrachalari bilan dispers muhit orasida chegara mavjud; erigan moddalar zarrachalari 1-100 nm oralig‘ida bo‘lishi mumkin (polidispers xususiyat); uzoq vaqt davomida qiyinchilik bilan cho‘kadi; zarrachalarni faqat ultramikroskop yordamida ko‘rish mumkin; kichik teshikli ultrafiltrdan o‘tmaydi; oddiy filtrdan o‘tib ketadi;

*-dag‘al dispers sistemalar*da dispers faza zarrachalari qisqa vaqt davomidagina turg‘un, ular tezgina ikki fazali chegara hosil qiladi (loyqa

choʻkishi, sutning qaymogʻi, qatiqning ayroni ajralishi va shunga oʻxshashlar); loyqa zarrachalarini oddiy koʻz bilan ham koʻrish mumkin; osongina choʻkadi, baʼzilari bir necha minutda choʻkadi; Kolloid va dagʻal dispers sistemalarda zarrachalar kattaligi har xil boʻlgan polidispers sistemalaridir. Kolloid zarracha musbat zaryadga ega boʻlishi ham mumkin.

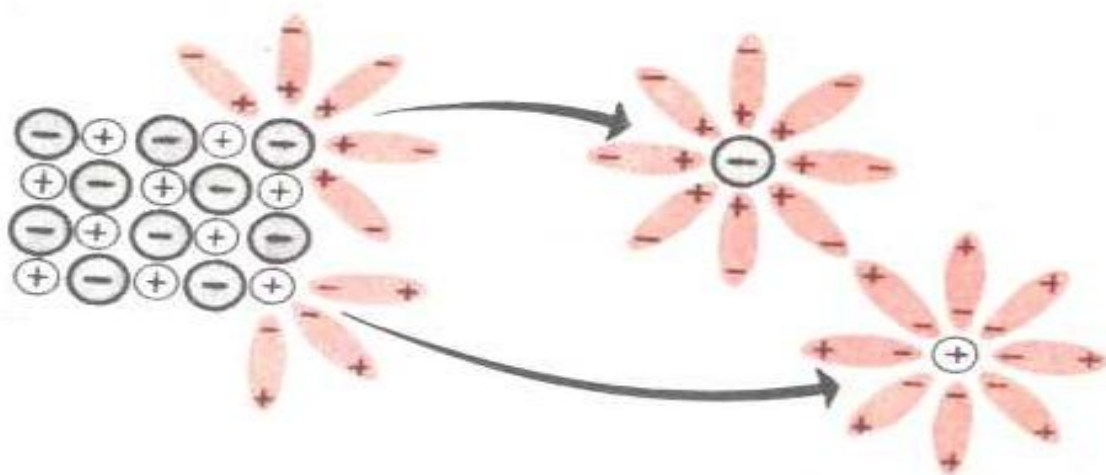
Kolloid zarrachalar zaryadga ega boʻlishi tufayli ular bir-biridan itarishadi, bu esa ularning turgʻun boʻlishiga sababdir. Kolloid kimyoning nazariy asoslari koʻpgina geologik jarayonlarni, togʻ jinslarining hosil boʻlishi (genzisi), shamol taʼsirida yemirilishi, loysimon jinslarning, balchiqlarning sedimentatsion jarayonlarning kelib chiqishini tushuntiradi. Kolloid sistemalar haqidagi ilmiy tushunchalardan tuproq strukturalari va ulardan qishloq xoʻjalikda unumdorlikni oshirishda (tuproqni eroziyadan saqlash), aerozollar haqidagi nazariy holatlar, hozirgi zamon atmosfera fizikasi, yogʻinlar hosil boʻlish jarayonlarini boshqarish, tumanlarni tarqatish, va boshqa sohalarda keng qoʻllaniladi.

Moddalarning erish issiqligi. Moddalar eriganda issiqlik yutiladi yoki ajralib chiqadi. *Bir mol modda eriganda yutiladigan yoki ajralib chiqadigan issiqlik miqdori shu moddaning erish issiqligi deb ataladi*

Qattiq moddalarning erish jarayoni ketma-ket ikki bosqichdan iborat boʻlib, boʻlarning har birida issiqlik effekti sodir boʻladi:

1. Erish jarayonida qattiq moddalarning kristall panjarasi parchalanadi. Buning uchun maʼlum energiya sarf qilish kerak, demak bu jarayonda issiqlik yutiladi ($-Q_1$).

2. Ergan modda zarrachalarining erituvchi molekullari bilan oʻzaro taʼsiri (solvatlanish) natijasida issiqlik ajralib chiqadi ($+Q_2$).



1.1-rasm. Kristallarning suvda erish jarayoni.

Demak, erish issiqligi Q yuqorida aytib oʻtilgan issiqlik effektlarining yigʻindisidan iborat boʻladi.

$$Q = -Q_1 + Q_2$$

Erituvchi sifatida suv ishlatilsa gidratlanish deyiladi. Gidratlanish paytida kristall panjaraning buzishga sarflanganidan koʻra koʻproq issiqlik chiqsa, qattiq moddaning erishi ekzotermik jarayon boʻladi. Aksincha, agar gidratlanish natijasida chiqqan issiqlik kristall panjarani buzishga sarflangan issiqlikdan kam boʻlsa, bunday jarayon endotermik jarayon deyiladi. Termodinamika nuqtai nazaridan biror modda boshqa ikkinchi moddada eriganda, shu jarayon roʻy berayotgan sistema uchun $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ shart bajarilishi kerak. Suyuqlik yoki qattiq modda eriganda ularning zarrachalari “tartibli” holatdan, tartibsiz holatga oʻtadi. Buning natijasida sistemaning entropiyasi ortadi $\Delta S > 0$, bu erish jarayonini oʻz-oʻzidan borishiga va $\Delta G < 0$ boʻlishida entropiya omilining ijobiy hissa qoʻshishiga sabab boʻladi. Shu boisdan koʻp hollarda qattiq va suyuq moddalarning erishi harorat ortishi bilan ortadi.

Gazsimon moddalarning suyuqliklarda erishida zarrachalar tartibsiz holatdan tartibi yuqoriroq boʻlgan holatga oʻtadi va $\Delta S < 0$ boʻladi. Shu sababdan gazsimon moddalarning harorat ortishi bilan kamayadi.

ΔH asosan moddaning tuzilishi, kristall panjarasi buzilishiga sarflangan energiya $-\Delta H_{\text{tuzil.}}$ bilan yangi hosil boʻlgan moddalarning solvatlar, gidratlar hosil boʻlish energiyasi ΔH (solv.) lari farqi $\Delta H_{\text{erish}} = \Delta H_{\text{tuzil.}} - \Delta H_{\text{solv.}}$ dan iborat.

Gazsimon moddalar uchun $\Delta H_{\text{tuzil.}} = 0$ boʻlgani uchun $\Delta H_{\text{erish}} = -\Delta H_{\text{solv.}}$ boʻladi. Shu sababli doimo gazlarning erishi ($\Delta H_{\text{erish}} < 0$) ekzotermik boʻladi.

NaOH , KOH , Na_2SO_4 larning erishi ekzotermik jarayondir, yaʼni $\Delta H_{\text{tuzil.}} < \Delta H_{\text{solv.}}$ boʻladi. NaNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl tuzlar eriganda $\Delta H_{\text{tuzil.}} > \Delta H_{\text{solv.}}$ entalpiya oʻzgarishi $\Delta H > 0$. Bu moddalarning erishi endotermik reaksiyalardir.

Eruvchanlik va unga taʼsir etuvchi omillar. Moddaning biror erituvchida eriy olish xususiyati shu moddaning eruvchanligi deb ataladi. Moddalarning eruvchanligi (yaʼni toʻyingan eritmasining konsentratsiyasi) erigan moddaning va erituvchining tabiatiga, shuningdek, harorat bilan bosimga bogʻliq. *Ayni moddaning maʼlum haroratda 100 gramm erituvchida erib, toʻyingan eritma hosil qiladigan massasi uning eruvchanlik koeffitsiyenti (yoki eruvchanligi) deb ataladi.*

Quyidagi jadvalda baʼzi moddalarning erish issiqligi keltirilgan:

1.1-jadval

Turli moddalarning suvda erish issiqligi

Modda formulasi	Erish issiqligi, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
KNO_3	-35,65
NaNO_3	-26,44
H_2SO_4	74,67
KOH	55,61
Na_2CO_3	25,10
$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-66,94

Agar 100 g suvda 10 g va undan ko‘proq miqdordagi modda erisa yaxshi eruvchan, agar 10 g dan 0,001 g gacha erisa yomon eriydigan, agar 0,001 g dan kam erisa – amalda erimaydigan modda deyiladi.

Moddalarning eruvchanligi ularning tabiatiga bog‘liq. Qutbli moddalar qutbli erituvchida - spirt, ammiak, HCl suvda yaxshi eriydi. Qutbsiz moddalar qutbsiz erituvchilarda (yog‘ benzolda, naftalin benzolda) yaxshi eriydi.

Quyida ba’zi moddalarning 100 g suvda 20^0 C dagi eruvchanligi keltirilgan:

Modda	Eruvchanlik, g
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	200
NaCl	35
H_3BO_3	5
CaCO_3	0,0013
AgI	0,00000013

Nazariy jihatdan olganda mutlaqo erimaydigan modda bo‘lmaydi. Hatto oltin va kumush ham juda oz darajada bo‘lsa ham suvda eriydi.

To‘yinmagan, to‘yingan va o‘ta to‘yingan eritmalar. Erish vaqtida eritma jarayoniga teskari bo‘lgan kristallanish jarayoni ham namoyon bo‘la boshlaydi. Dastlab erish jarayoni tez boradi, lekin eritmada zarrachalarning soni ko‘paygan sari, kristallanish jarayoni tezlashadi. Ma’lum vaqt o‘tganidan keyin ikkala jarayon tezligi tenglashadi, ya’ni bir sekundda nechta molekula eritmaga o‘tsa, shuncha molekula kristallanadi. Bu vaqtda erigan modda bilan erimay qolgan modda orasida dinamik muvozanat qaror topadi va eritma to‘yinadi. Bunday muvozanatda turadigan eritma *to‘yingan eritma* deyiladi.

Erigan moddaning konsentratsiyasi shu haroratdagi to'yingan eritma konsentratsiyasidan kambo'lgan eritma *to'yinmagan eritma* deyiladi.

Ko'pchilik qattiq moddalarning eruvchanligi harorat ko'tarilishi bilan ortadi, shuning uchun to'yingan eritmaning harorati pasayganda erigan modda cho'kmaga tushadi ya'ni kristallanish sodir bo'ladi. Biroq ba'zi moddalarning to'yingan eritmasi ehtiyotlik bilan va sekin sovitilsa, erigan moddaning ortiqchasi ajralib chiqmaydi. Bunda *o'ta to'yingan eritma*, ya'ni tarkibida ayni haroratda eruvchanligiga qaraganda ko'p erigan modda bor eritma hosil bo'ladi.

Bu hodisani rus akademigi T.E.Lovis (1794-yilda) kashf etdi va batafsil o'rgandi. O'ta to'yingan eritmaga shu eritmada eritilgan moddaning kristalli yoki shunga o'xshash kristall formadagi boshqa modda kristalli solinsa, erigan moddaning barcha ortiqchasi darhol cho'kadi. Yuqorida aytilganlardan, o'ta to'yingan eritmalar beqaror sistema bo'lib, erigan moddaning qattiq zarrachalari eritmada bo'lmasagina o'zgarmay tura oladi, degan xulosa kelib chiqadi. Bunday eritmalarining uzoq vaqt o'zgarmay tura olishiga sabab shuki, juda mayda "boshlang'ich" kristallar, *kristallanish markazlari* deb ataladigan kristallar dastlab qiyinlik bilan vujudga keladi; kristallanish ana shu kristallardan eritmaning butun massasiga tarqaladi.

Kristallanish markazi hosil bo'lishi uchun eritmada tartibsiz suratda tinmay harakat qilib turadigan zarrachalar eritmaning bir nuqtasiga, shu moddaning kristallari uchun xarakterli bo'lgan ma'lum bir tartibda to'planishi kerak, chunki har qaysi moddaning kristallari shu kristallarni hosil qilgan zarrachalarning ma'lum bir tartibda joylanishi bilan xarakterlanadi. Zarrachalar o'z-o'zidan shu tariqa to'planguncha ancha vaqt o'tadi.

Qattiq, suyuq va gaz moddalarning suyuqliklarda eruvchanligi. Genri qonuni. Turli moddalarning bir erituvchida o'zida eruvchanligi turlicha bo'ladi. Qattiq jismning suyuqlikda eruvchanligi o'zgarmas bosimda harorat ortishi bilan ortadi. Masalan, suvda harorat ortishi bilan kaliyli selitra KNO_3 , qo'rg'oshin nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ va kumush nitrat AgNO_3 larning eruvchanligi ortadi. Harorat ortishi bilan osh tuzi NaCl ning eruvchanligi esa, deyarli o'zgarmaydi.

Lekin qattiq modda eriganda issiqlik ajralsa, bu moddaning eruvchanligi harorat ortishi bilan kamayadi. Masalan, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ning eruvchanligi harorat ko'tarilishi bilan kamayadi.

Natriy sulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ning eruvchanligi 32°C gacha ortib, keyin esa kamaya boshlaydi. Bunga sabab shuki, ayni haroratda (32°C da) tuzning tarkibi o'zgaradi. Bu haroratda natriy sulfat kristallizatsiya suvini yo'qotadi va Na_2SO_4 ga aylanadi.

Qattiq jismlarning suyuqlikda eruvchanligiga bosim nihoyatda kam ta'sir ko'rsatadi. Lekin nihoyatda katta bosim eruvchanlikni o'zgartirib yuboradi.

Suvda faqat qattiq moddalar va gazlarga emas, balki ko'pgina suyuqliklar ham eriydi. Suyuqliklarning suyuqliklarda erishi uch xil bo'lishi mumkin:

1. suyuqliklar o'zaro istalgan nisbatda aralashadi (masalan, suv bilan spirt, suv bilan glitserin, suv bilan vodorod peroksid, toluol va benzol);

2. suyuqliklar o'zaro ma'lum chegaradagina aralashadi (masalan, suv bilan anilin, suv bilan efir, suv bilan fenol); harorat ko'tarilishi bilan suyuqliklarning bir – birida eruvchanligi ortadi.

3. suyuqliklar o'zaro aralashmaydi (masalan, suv bilan yog', suv bilan simob, suv bilan benzol, suv bilan uglerod sulfid).

Suyuqlikning suyuqlikda erishi harorat ortishi bilan ortadi, lekin bosim o'zgarganda kam o'zgaradi.

Gazlarning suvda eruvchanligi har xildir. Ba'zi gazlar, masalan, vodorod va azot juda oz eriydi; vodorod xlorid va ammiak ancha yaxshi eriydi. Gazlarning suyuqliklarda erishi ekzotermik jarayon bo'lib, gazlarning eruvchanligi haroratning ko'tarilishi bilan, Le-Shatelye prinsipiga muvofiq, muvozanat chap tomonga siljiydi va eruvchanlik kamayadi. Agar suv isitilsa, eruvchanlikning kamayishi sababli, gaz pufakchalari ajralib chiqa boshlaydi. Suvni qaynatib, undagi gazni butunlay chiqarib yuborish mumkin.

Quyidagi jadvalda ba'zi eruvchanligi (0°C haroratda va 760 mm simob ustuni bosimida 100 ml suvda erigan gazning hajmi, ml hisobida) keltirilgan:

Gazlarning suvda eruvchanligi

Gaz	Eruvchanlik, ml
H ₂	2,15
O ₂	4,89
N ₂	2,35
CO ₂	17,13
NH ₃	117600
HCl	52520
Havo	2,9

Harorat pasayganda esa, eruvchanlik ortadi. Gazning suyuqlikda eruvchanligi suyuqlik ustidagi gazning bosimiga bog'liq. Gazlarning eruvchanligi bosim o'zgarishi bilan keskin ravishda o'zgaradi. Bosimning ta'sir etish qonunini Genri (1803-yilda) kashf etdi.

Genri qonuniga muvofiq, *o'zgarmas haroratda ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning massasi shu gazning bosimiga to'g'ri proporsional bo'ladi.*

$$m=k \cdot P$$

bu yerda: m - ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning massasi, R - gaz bosimi, k - proporsionallik koeffitsiyenti yoki Genri doimiysi. Gazlar aralashmasi eritilganda har qaysi gaz mustaqil ravishda eriydi, ya'ni *bir gazning erishiga aralashmadagi boshqa gazlar hech qanday halal bermaydi, erigan gazning miqdori uning parsial bosimigagina proporsional bo'ladi (Genri-Dalton qonuni).* Genri va Dalton qonunlariga suyuqlik bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmaydigan gazlarga (past bosimda) bo'ysunadi. 1 litr erituvchida t⁰ haroratda va R bosimda eriydigan gaz hajmi *gazning eruvchanlik koeffitsiyenti* deyiladi. 0⁰C da 1 l suvda 0,048 l kislorod eriydi. Bosim 4 marta ko'tarilganda ham 1 l suvda shuncha kislorod eriyveradi, lekin bu hajmdagi gazning massasi boshlang'ich bosimdagiga qaraganda 4 marta ortiq bo'ladi.

Nazorat savollari:

1. Eritma deganda nimani tushunasiz?
2. Kolloid eritmaları chin eritmalaridan qanday farqi bor?
3. Gazsimon moddalarning suvda eruvchanligini oshirish maqsadida qanday chora tadbirlar ko'rilishi kerak?

2-amaliy mashg'ulot

Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari

(2 soat)

Eritmaning yoki erituvchining hajm yoki massa birligida erigan modda miqdoriga konsentratsiya deb ataladi.

Eritmada erigan modda miqdori ko'p bo'lsa, bunday eritma konsentrlangan, oz bo'lsa, suyultirilgan eritma hisoblanadi. Konsentratsiyani ifodalashning bir necha usullari mavjud.

1. Erigan modda massasining eritmaning umumiy massasiga nisbati erigan **moddaning massa ulushini** ko'rsatadi:

$$\omega = \frac{m_1}{m_2}$$

$$\omega\% = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100$$

bunda: ω — erigan moddaning massa ulushi; $\omega\%$ — erigan moddaning % lardagi massa ulushi; m_1 — erigan modda massasi, g; m_2 — eritmaning massasi, g.

2. Bir litr eritmada erigan modda miqdoriga **molyar konsentratsiya** deyiladi:

$$C_m = \frac{n}{V} \qquad C_m = \frac{m}{M \cdot V}$$

bunda: C_m — molyar konsentratsiya mol/l; m — erigan modda massasi, g; M — erigan modda molyar massasi, g/mol; n — erigan modda miqdori, mol.

0,5 M NaOH — bu ifoda molyar konsentratsiyasi 0,5 mol/l bo'lgan natriy gidroksid eritmasi ekanligini bildiradi.

3. Bir ilogramm erituvchida erigan modda miqdoriga **molyal konsentratsiyani** ifodalaydi:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot g}$$

bunda: C — molyar konsentratsiya, mol/kg; m — erigan modda massasi, g; M — erigan modda molyar massasi, g/mol; g — erituvchi massasi, g.

4. Bir litr eritmada erigan modda ekvivalent miqdoriga **normal (ekvivalentning molyar) konsentratsiya** deyiladi:

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

bunda: S_n — erigan moddaning normal konsentratsiyasi yoki ekvivalentning molyar konsentratsiyasi;

E — erigan moddaning ekvivalent massasi, g/mol.

0,5 n H_2SO_4 — bu ibora bir litrda 0,5 ekvivalent miqdor (24,5g) H_2SO_4 bo‘lgan eritmani ifodalaydi.

5. Ergan moddaning molyar ulushi deb, erigan modda miqdorining eritmadagi barcha moddalar miqdorlari yig‘indisiga nisbatiga aytiladi. Molyar ulush quyidagicha aniqlanadi:

$$N = \frac{n}{n + n_0} \quad N_0 = \frac{n_0}{n + n_0}$$

bunda: N - erigan modda molyar ulushi; N_0 — erituvchining molyar ulushi, n - erigan modda miqdori, mol; n_0 — erituvchi miqdori, mol.

6. Birmillilitr eritmada erigan modda milligrammlar soniga **titr** deyiladi:

$$T = \frac{C_m \cdot M}{1000} \quad T = \frac{C_n \cdot M}{1000}$$

Eritmaning hajmi, zichligi va massasi quyidagicha o‘zaro bog‘liq:

$$m = \rho \cdot V$$

bunda: m — eritma massasi, g; V — eritma hajmi, ml; ρ — eritma zichligi, g/ml.

Agar eritmaning zichligi, massa ulushi ma’lum bo‘lsa, uning konsentratsiyalarini quyidagi formulalar yordamida aniqlash mumkin.

$$C_m = \frac{w\% \cdot \rho \cdot 10}{M \cdot E} \quad ; \quad C_n = \frac{w\% \cdot \rho \cdot 10}{M \cdot (100 - w\%)} \quad ; \quad C_m = \frac{w\% \cdot \rho \cdot 1000}{M \cdot E}$$

Mavzu bo‘yicha namunaviy masalalar yechish

Quyida test shaklida berilgan masalalarni yechish usullari, to‘g‘ri javoblarni topishda e’tibor berish kerak bo‘lgan holatlar tushuntirilib, shularga o‘xshash masalalardan namunalar keltirilgan.

1-misol. 9,3 g ishqoriy metall oksidi 200 g suvda eritilganda hosil bo‘lgan birikmaning massa ulushi 5,73% ni tashkil qilsa, oksid tarkibidagi metallni toping.

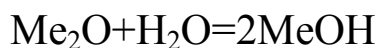
A) kaliy B) litiy C) seziy D) natriy

Yechish: Bizga ma'lumki, ishqoriy metall oksidi suvda eritilganda, tegishli asoslar hosil bo'ladi. Bundan tashqari, ishqoriy metallar I-gruppaning asosiy gruppacha elementlari bo'lib, ular I-valentli aktiv metallardir. Shu ma'lumotlar asosida masalani quyidagicha ishlash mumkin bo'ladi:

1) Hosil bo'lgan eritmaning massasini topamiz;

$$m(\text{eritma}) = m(\text{ishqoriy metall oksidi}) + m(\text{suv}) = 9,3 \text{ g} + 200 \text{ g} = 209,3 \text{ g}$$

2) Umumiy reaksiya tenglamasini tuzamiz (bunda ishqoriy metall umumiy formulasidan foydalaniladi);

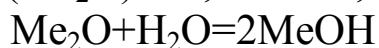


3) Reaksiya tenglamasiga muvofiq, jarayonda asos hosil bo'lib, masala shartida berilgan 5,73% shu moddaning ulushidir. Bundan foydalanib, uning massasini quyidagicha topish mumkin bo'ladi.

$$m(\text{MeOH}) = m(\text{eritma}) \cdot 0,0573 = 209,3 \cdot 0,0573 = 11,99289 \text{ g}$$

4) Reaksiyaning umumiy tenglamasidan foydalanib, jarayonda gaz modda yoki cho'kma moddalarning (eritma massasini kamaytirmaydigan holatlar) hosil bo'lmaganligi, hamda reaksiyada bizga ma'lum suvdan foydalanib, masalani quyidagicha ishlaymiz;

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{MeOH}) - m(\text{Me}_2\text{O}) = 11,99289 - 9,3 = 2,69289 \text{ g}$$



$$9,3 \text{ g} \text{ ----- } 2,69289 \text{ g}$$

$$x \text{ g} \text{ ----- } 18 \text{ g} \quad x = 62,163697 \text{ g}$$

5) Demak, Me_2O ning molyar massasi 62,163697 g bo'lsa, undan noma'lum elementni quyidagicha topish mumkin:

$$m(\text{Me}_2) = m(\text{Me}_2\text{O}) - m(\text{O}) = 62,163697 - 16 = 46,163697$$

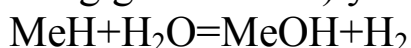
$$\text{Me} = 46,163697 : 2 = 23,08 \text{ g}, \quad \text{Ar}(\text{Na}) = 23 \quad \textbf{Javob: D.}$$

2-misol. Ishqoriy metall gidridi 66,2 g suvda eritilganda 0,2 g gaz modda ajralib, 8% li eritma hosil bo'ldi. Metallni toping.

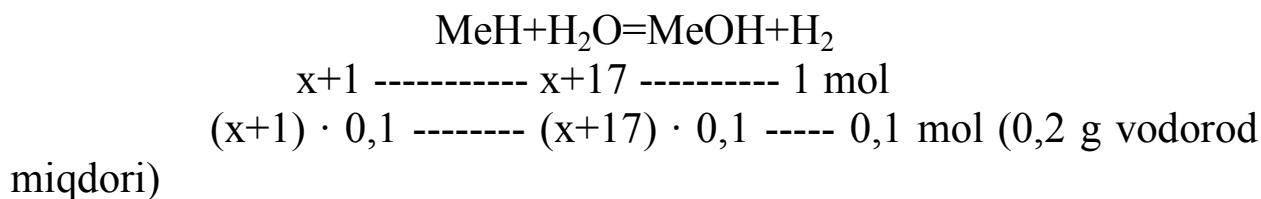
A) natriy B) kaliy C) litiy D) seziy

Yechish: Ishqoriy metall gidridi suvda eritilganda, tegishli asos hamda vodorod gazini hosil qilishini bilamiz. Ammo bu masalada, metall gidridining miqdori (g) berilmagan. Bunday masalalarni quyidagicha yechamiz:

1) Reaksiya tenglamasining umumiy tenglamasini (ishqoriy metallning bir valentli ekanligiga asoslanib) yozamiz;



2) Masalani quyidagicha tenglama tuzish orqali ishlaymiz:



$$\text{ya'ni } \frac{(x+17)0,1}{66,2 + (x+1)0,1} \times 100\% = 8$$

$x=39$, demak, bu metall – kaliy.

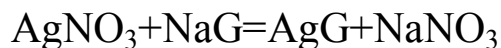
Javob: B

3-misol. 24,3% li 70 g kumush nitrat eritmasiga tarkibida ekvivalent miqdorda natriy galogenid bo'lgan 80 g eritma qo'shildi. Cho'kma ajratilgandan so'ng 6,48% li eritma hosil bo'ldi. Reaksiyada qaysi tuzning eritmasi ishlatilgan?

A) NaBr B) NaCl C) NaF D) NaI

Yechish: Bu masalani ham, yuqoridagi singari tenglama tuzish orqali ishlaymiz.

1) Reaksiya tenglamasini tuzamiz;



2) $m(\text{AgNO}_3) = 70 \cdot 0,243 = 17,01 \text{ g}$ (0,1 mol), reaksiya tenglamasiga muvofiq, 0,1 moldan AgG hamda NaNO₃ hosil bo'lgan. Shu ma'lumotlar asosida, tenglama tuzish orqali masalani ishlaymiz.

170 (1 mol) ---- $108+x$ ---- 85 (x-galogen massasi)

17 (0,1 mol) ---- $(108+x)0,1$ ---- 8,5

$$\text{bundan } \frac{8,5}{70 + 80 - (108 + x)0,1} \times 100\% = 6,48 \quad x=80, \text{ demak bu}$$

galogen brom. **Javob:** A

4-misol. 30 g texnik rux namunasi bromid kislota eritmasining mol miqdori bilan ishlanganda 8,96 l (n.sh.) gaz ajralib chiqdi. Namunadagi ruxning massa ulushini toping.

Berilgan:

$$m_{\text{namuna}} = 30 \text{ g}$$

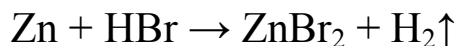
$$V_{\text{gaz}} = 8,96 \text{ l}$$

$$\omega(\text{Zn}) - ?$$

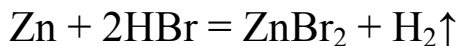
Yechish:

1. Rux va bromid kislota orasidagi kimyoviy reaksiya tuz – rux bromid va vodorod hosil bo‘lishi bilan boradi.

Reaksiya sxemasi:



2. Reaksiyani tenglashtiramiz:



3. Vodorod miqdorini topish uchun quyidagi formuladan foydalanamiz:

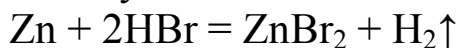
$$v(\text{X}) = \frac{V(\text{X})}{V_m}$$

4. Vodorodning miqdori uning molyar hajmiga nisbatan topiladi:

$$v(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m}$$

$$n(\text{H}_2) = 8,96 \text{ l} : 22,4 \text{ l/mol} = 0,4 \text{ mol}$$

5. Reaksiya tenglamasi bo‘yicha:



Sarflangan rux miqdori hosil bo‘lgan vodorod gazi miqdoriga teng. Ya’ni $n(\text{H}_2) = 0,4 \text{ mol}$, bo‘lgani uchun $n(\text{Zn}) = 0,4 \text{ mol}$.

6. Bundan rux massasini hisoblaymiz:

$$Mr(\text{Zn}) = Ar(\text{Zn})$$

$$Ar(\text{Zn}) = 65$$

$$Mr(\text{Zn}) = 65$$

$$M(\text{Zn}) = 65 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Zn}) = M(\text{Zn}) * n(\text{Zn})$$

$$m(\text{Zn}) = 65 \text{ g/mol} * 0,4 \text{ mol}$$

$$m(\text{Zn}) = 26 \text{ g}$$

7. Texnik rux namunasidagi ruxning miqdorini quyidagi formula bilan topamiz:

$$\omega(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{m(\text{H})} * 100\%$$

$$\omega(\text{Zn}) = m(\text{Zn}) * 100\% / m(\text{n.})$$

$$\omega(\text{Zn}) = 26 \text{ g} * 100\% / 30 \text{ g}$$

$$\omega(\text{Zn}) = 86,7\%$$

$$\textbf{Javob: } \omega(\text{Zn}) = 86,7\%$$

Nazorat savollari:

1. 2,82 g ishqoriy metall oksidi 45,18 g suvda eritilganda hosil bo‘lgan birikmaning massa ulushi 7% ni tashkil qilsa, reaksiyaga olingan metallni aniqlang.

A) K_2O B) Li_2O C) Cs_2O D) Na_2O

2. 7,65 g ikki valentli metall oksidi 334,35 g suvda eritilganda hosil bo'lgan moddalarning massa ulushi 2,5% ni tashkil qilsa, metallni toping.

A) bariy B) kalsiy C) magniy D) stronsiy

3. 6,12 g ishqoriy-yer metall oksidi 221,88 g suvda eritilganda hosil bo'lgan birikmaning massa ulushi 3% ni tashkil qilgan bo'lsa, metallni toping.

A) magniy B) kalsiy C) bariy D) stronsiy

4. 5,2 g ishqoriy-yer metall oksidi 757,3 g suvda eritilganda hosil bo'lgan birikmaning massa ulushi 0,80% ni tashkil qildi. Metallni toping.

A) bariy B) kalsiy C) magniy D) stronsiy

5. 2,4 g ishqoriy metall oksidi 93,6 g suvda eritilganda hosil bo'lgan birikmaning massa ulushi 4% ni tashkil qilsa, reaksiyaga olingan metallni aniqlang.

A) kaliy B) litiy C) seziy D) natriy

6. Ishqoriy-yer metall gidridi 300 g suvda eritilganda 784 ml (n.sh.) gaz modda ajralib, 0,71% li eritma hosil bo'ldi. Qaysi metall gidridi ishlatilgan?

A) Va B) Ca C) Mg D) Sr

7. Ikki valentli metall gidridi 420,75 g suvda eritilganda 2,24 l (n.sh.) gaz modda ajralib, 2,0% li eritma hosil bo'ldi. Qaysi metall gidridi ishlatilgan?

A) Ba B) Ca C) Mg D) Sr

8. 255 g 20% li kumush nitrat eritmasiga tarkibida ekvivalent miqdorda natriy galogenid bo'lgan 45 g eritma qo'shilib, so'ng cho'kma ajratilgandan so'ng 9,92% li eritma hosil bo'ldi. Reaksiyada qaysi tuzning eritmasi ishlatilgan?

A) NaBr B) NaCl C) NaF D) NaI

9. 85 g 20% li kumush nitrat eritmasiga tarkibida ekvivalent miqdorda natriy galogenid bo'lgan 65 g eritma qo'shilib, so'ng cho'kma ajratilgandan keyin 6,72% li eritma hosil bo'ldi. Reaksiyada qaysi tuzning eritmasi ishlatilgan?

A) NaBr B) NaCl C) NaF D) NaI

3-amaliy mashgʻulot

Turli konsentratsiyali eritmalarini tayyorlash va ularning konsentratsiyasini hisoblash usullari: “Krest” usuli yordamida hisoblash (2 soat)

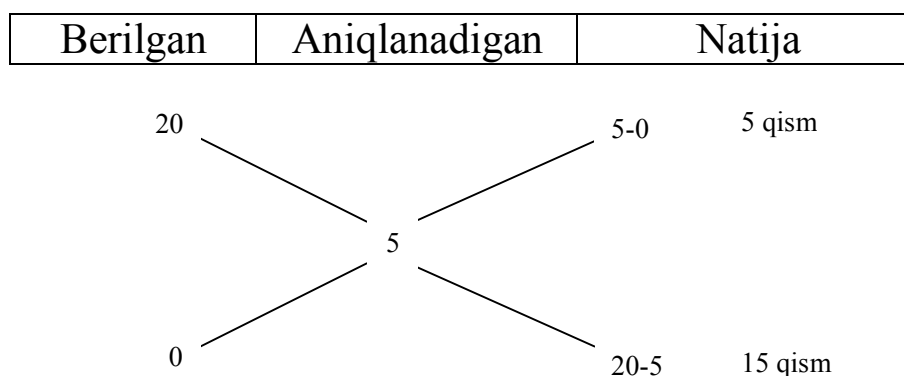
Gidrometallurgik jarayonlarda erituvchi sifatida turli kislota, ishqor va tuzlarning eritmaları ishlatiladi. Odatda erituvchilarning eritmaları toza kimyoviy erituvchilarning suv bilan aralashtirilishi natijasida tayyorlanadi. Eritma tayyorlashda aralashtirishni hajm hisobiga olish qulay, chunki suyuqlikni taroziga tortishdan koʻra hajmini oʻlchash osondir. Masalan, 1:5 nisbatlikda suyultirilgan kislota olish uchun 5 hajm suvga 1 hajm kislota qoʻshiladi.

Suyultirilgan eritmalarini konsentrlangan eritmalaridan yoki konsentratsiyasi har xil boʻlgan ikkita eritmaning aralashtirilishi orqali olishda, aralashtiriladigan moddalarning hajmiy nisbatlarini hisoblash uchun **krest** yoki **toʻgʻri chiziqli** qoidasidan foydalanish qulaydir.

Krest qoidasining qoʻllanilishini quyidagi misollarda koʻrib chiqamiz:

1-masala. 20% eritmada suyultirish orqali 5% li (massa boʻyicha) eritma olish uchun, qancha qism suv va qancha qism 20% li eritmalaridan aralashtirilishi kerak?

Yechish: “Krest” usuli quyidagicha tuziladi:

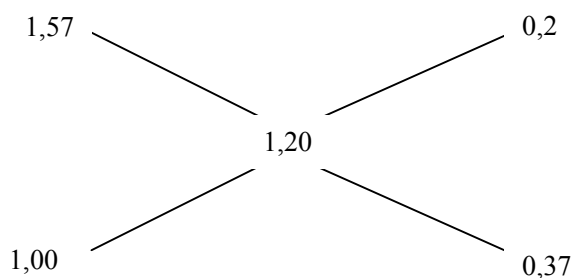


Javob: olingan natijalardan koʻrinib turibdiki, 5% li eritma olish uchun 5 qism 20% li eritma va 15 qism suv aralashtirilishi kerak.

Krest qoidasini aralashtiriladigan suvli eritmalarining zichliklari orqali ham ifodalash mumkin.

2-masala. Zichligi $1,57 \text{ g/sm}^3$ bo'lgan eritmadan va suvdan foydalanib zichligi $1,20 \text{ g/sm}^3$ bo'lgan suvli eritma tayyorlash kerak. Krest qoidasi bo'yicha quyidagi sxemani tuzamiz:

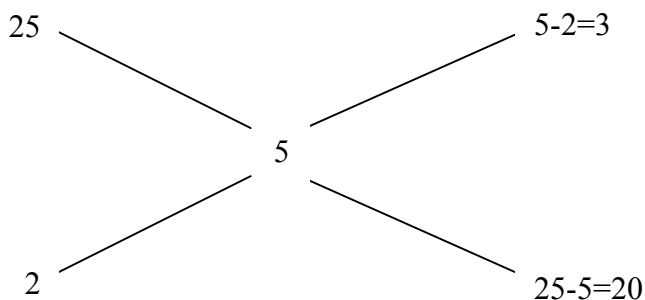
Yechish:



Javob: Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki zichligi $1,20 \text{ g/sm}^3$ eritma olish uchun, zichligi $1,57 \text{ g/sm}^3$ bo'lgan eritmaning 20 sm^3 hajmini 37 sm^3 suv hajmi bilan aralashtirish kerak.

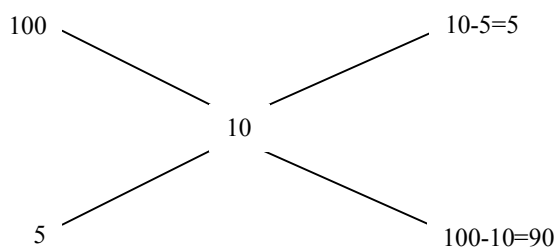
3-masala. Krest qoidasi bo'yicha 5% li NaCN eritmasi olish uchun qancha qism 25% va 2% li NaCN eritmalarini aralashtirish kerak?

Yechish:



Javob: 5% li NaCN eritmasini olish uchun 3 qism 25% li va 20 qism 2,0% NaCN eritmalarini aralashtirish kerak.

4-masala. Konsentratsiyasi 10% tiomochevina eritmasini tayyorlash uchun 5% li tiomochevina eritmasiga qancha tiomochevina moddasidan qo'shish kerak?



Javob: 10% tiomochevina eritmasini tayyorlash uchun 90 kg 5% tiomochevina eritmasiga 5 kg toza tiomochevina moddasidan qo‘shish kerak.

Nazorat savollari:

1. Konsentratsiyasi 46 g/l (4,6%) bo‘lgan suyultirilgan sulfat kislota eritmasini tayyorlash. Kislota va aralashtiriladigan suvning miqdorlarini krest usulida hisoblash.

2. Konsentratsiyasi 150 g/l bo‘lgan mis kuporosi eritmasini tayyorlash. Aralashtiriladigan miqdorlarni krest usulida hisoblash

3. Zichligi 1,35 g/sm³ bo‘lgan sulfat kislota eritmasini tayyorlash. Hisobotni krest usulida olib borish.

4. 25 % li eritmada 200 g tayyorlash uchun 10 % li va 50 % li eritmalardan qanchadan miqdorda aralashtirish kerak?

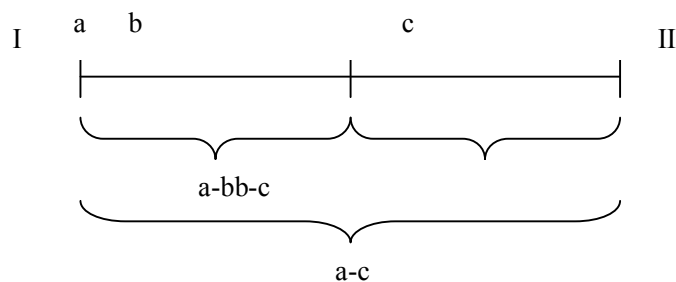
4-amaliy mashg‘ulot

Eritma konsentratsiyasini “To‘g‘ri chiziq” qoidasi yordamida hisoblash (2 soat)

To‘g‘ri chiziq qoidasini quyidagi misolda ko‘rib chiqamiz:

1-masala. 95% li sulfat kislota 5 qismi (I) 62% li sulfat kislota 6 qismi (II) bilan aralashtirilgan. Hosil bo‘lgan aralashmada sulfat kislota konsentratsiyasini aniqlash kerak.

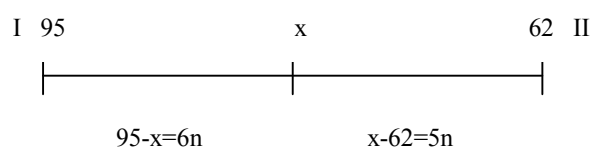
Yechish: To‘g‘ri chiziq qoidasini quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:



To'g'ri chiziq qoidasining quyidagi sharti mavjud:

$$(a - b) + (b - c) = a - c \quad (1)$$

Berilgan ko'rsatkichlarni to'g'ri chiziq sxemasiga qo'yamiz:



(1) shartga asoslangan holda quyidagi tenglama tuzamiz:

$$6n + 5n = 95 - 62$$

$$11n = 33$$

$$n = 3$$

Demak: $x = 62 + 5 \cdot n = 77$ yoki $x = 95 - 6 \cdot 3 = 77$.

Javob: Shunday qilib 77% kislota eritmasi hosil bo'ladi.

Olingan natijaning to'g'riligini tekshirish uchun berilgan vazifa bo'yicha hosil bo'lgan sulfat kislota eritmasining konsentratsiyasini boshqa usulda hisoblaymiz:

5 qism 95% li sulfat kislota eritmasida sulfat toza sulfat kislotaning qismi

$$5 \cdot 95 : 100 = 4,75 \text{ qism}$$

6 qism 62% li sulfat kislota eritmasida toza sulfat kislotaning qismi

$$6 \cdot 62 : 100 = 3,72 \text{ qism}$$

Aralashtirish natijasida hosil bo'lgan aralashmaning umumiy qismi $5 + 6 = 11$ ga teng.

Hosil bo'lgan 11 qism sulfat kislota eritmasida toza sulfat kislota qismining miqdori

$$4,75 + 3,72 = 8,47$$

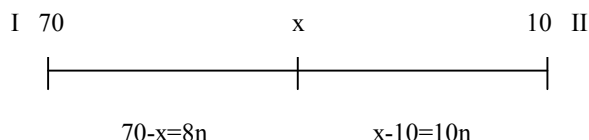
Shunday qilib hosil bo'lgan eritmada sulfat kislotaning konsentratsiyasi

$$8,47 : 11 \cdot 100\% = 77\%$$

2-masala. 10 qism 70 % li NaCl eritmasiga 8 qism 10 % li NaCl eritmasi aralashtirildi. Hosil bo'lgan eritmaning foiz konsentratsiyasini toping.

Yechish: To'g'ri chiziq qoidasini quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:

Berilgan ko'rsatkichlarni to'g'ri chiziq sxemasiga qo'yamiz:



(1) shartga asoslangan holda quyidagi tenglama tuzamiz:

$$8n + 10n = 70 - 10$$

$$18n = 60$$

$$n = 3,33$$

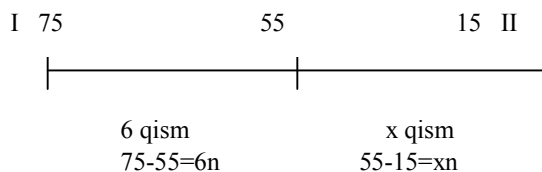
$$\text{Demak: } x = 70 - 8 \cdot n = 70 - 8 \cdot 3,33 = 43,37$$

Javob: 43,37 %

3-masala. 6 qism 15 % li KCl eritmasiga 75 % li eritmadan necha qism qo'shilsa, 55 % li eritma hosil bo'ladi? Masalani to'g'ri chiziq usuli bilan yeching.

Yechish: To'g'ri chiziq qoidasini quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:

Berilgan ko'rsatkichlarni to'g'ri chiziq sxemasiga qo'yamiz:



Bunda dastlab 1-tenglamadagi n topiladi, so'ng n ning qiymati 2-tenglamaga qo'yilib x ning qiymati topiladi:

1-tenglama:

$$75 - 55 = 6n$$

$$20 = 6n$$

$$n = 20 : 6$$

$$n = 3,33$$

2-tenglama:

$$55 - 15 = xn$$

$$40 = xn \quad (n = 3,33 \text{ bo'lsa})$$

$$40 = x \cdot 3,33$$

$$x = 40 : 3,33$$

$$x = 12$$

Javob: 12 qism.

Nazorat savollari:

1. 90% li nitrat kislotaning 6 qismi (I) 50% li nitrat kislotaning 8 qismi (II) bilan aralashtirilgan. Hosil bo'lgan aralashmada nitrat kislotaning konsentratsiyasini aniqlang.
2. 2 qism 60 % li osh tuzi eritmasiga 3 qism 40 % li osh tuzi eritmasi aralashtirildi. Hosil bo'lgan eritmaning foiz konsentratsiyasini toping.
3. 7 qism 80 % li KCl eritmasiga 20 % li KCl eritmasidan necha qism qo'shilsa, 40 % li eritma hosil bo'ladi? Masalani to'g'ri chiziq usuli bilan yeching.

5-amaliy mashg'ulot **Eritma konsentratsiyasini “Matematik model” usuli** **yordamida hisoblash** **(2 soat)**

Mashhur fransuz matematigi aytganidek, “Matematika – barcha fanlar qirolichasi”. U hayotimizning barcha jabhalarida namoyon bo'lmoqda, jumladan metallurgik jarayonlarda ham. Xohlagan tabiiy fanlarning asosida matematik qonunlar va hisoblar yotadi. Oddiy matematik hisoblarni bilmasdan turib, hech qachon jarayonga to'g'ri yondashib bo'lmaydi. Matematik bilimlar kimyoning, fizikaning va shu jumladan gidrometallurgik jarayonlarning muammo va masalalarini yechishda asosiy poydevor bo'lib xizmat qiladi. Mazkur amaliy mashg'ulotda taqdim etilayotgan usul eritmalar tayyorlashda va metall qotishmalarini tayyorlashda juda ham tez va oson topish imkoniyatini beradi.

Mavzuning dolzarbligi: Hozirgi kunda metallurgik jarayonlarda oqib o'tadigan kimyoviy reaksiyalarni umumlashtirishda va shu jarayonlar uchun sarflanadigan reagentlarning sarfini topishda bir necha xil tenglamalardan foydalaniladi.

Bu esa mutaxassisni mazkur tenglamalarni yechish uchun sarflanadigan vaqtini orttiradi. Bundan kelib chiqadiki, masala va muammolarning yechishini topishda jarayon uchun yagona matematik tenglama talab etiladi. O'ylab topilgan tenglamada noma'lumlarning

kam bo'lishi tenglamaning yechilishini osonlashtiradi. Aynan bir turdagi masalalarni yechish uchun bitta matematik ifoda tuzilsa, uni hatto kompyuterda dasturlab noma'lumga kerakli qiymatlarni berish orqali juda tez natijani bilish ham mumkin.

Modellashtirish. Ishlab chiqarishga tatbiq qilinadigan masalalar bilan ish ko'rish boshqacha bo'ladi. Ularda bevosita real "nomatematik" obyekt beriladi: tabiat hodisalari, ishlab chiqarish jarayonlari, konstruksiyalar, boshqarish sistemalari, iqtisodiy rejalar va hokazo. Tekshirish (tadqiqot) obyektini formallashtirishdan, mos matematik obyektini qurishdan boshlanadi: uning eng muhim alomat va xossalari ajratiladi hamda matematik tenglamalar yordamida tavsiflanadi. Faqat matematik model qurilgandan, ya'ni topshiriqqa matematik ko'rinish berilgandan keyingina biz uni o'rganish uchun matematik usullardan foydalanishimiz mumkin.

Biz matematik modellar bilan, ehtimol ilgari bu atamani uchratmagan bo'lsak ham, tanishmiz. Biz xonaning yuzini yoki yanada aniqroq aytadigan bo'lsak, xona polining yuzini aniqlashimiz kerak, deb tasavvur qilaylik. Bunday topshiriqni bajarish uchun xonaning bo'yini va enini o'lchaydilar, so'ngra esa hosil qilingan sonlarni o'zaro ko'paytiradilar. Bu oddiy ish tartibi aslida quyidagilarni bildiradi. Real obyekt – xona poli, abstrakt matematik model – to'g'ri to'rtburchak bilan almashtiriladi. O'lchash natijasida hosil qilingan o'lchamlar to'g'ri to'rtburchakka mansub deyiladi va bunday to'g'ri to'rtburchakning yuzini polning izlanayotgan yuzi uchun taqriban qabul qilinadi.

Kimyo yoki fizikadan masalalarni eslang. Ularda odatda, biror kimyoviy jarayon yoki fizik sistema va uning kechish shartlari beriladi.

Biz o'zimiz bu sistemani mumkin qadar ideallashtirish haqida faraz qilishimiz, jarayon yoki sistemani o'rganishda e'tiborga olish kerak bo'lgan fizik-kimyoviy qonunlarni aniqlash va ularni matematik tenglamalar shaklida yozishimiz mumkin. Bu bosqichning qiyinligi shundan iboratki, u matematik bilimlarni va sohaga tegishli maxsus bilimlarni qo'shib olib borishni talab qiladi. Har qanday metallurg shu sohadagi biror-bir jarayonni modellashtirganda bir vaqtning o'zida ham kimyogar, ham fizik va ham matematik sifatida o'zini namoyon qiladi. Ammo ishlab chiqarish amaliyotiga tatbiq qilinadigan matematikada qaraladigan katta muammolar uchun kasblarning bunday birikuvi odatiy hol emas. Ko'pincha matematik model ustida matematik bilan o'rganilayotgan obyekt bo'yicha mutaxassis birgalikda ishlashadi. Ularning faoliyatida yutuqqa erishish uchun o'zaro bir-birlarini

tushunish juda muhim, matematiklar o'rganilayotgan obyekt haqida maxsus bilimlarga ega bo'lishi, ular bilan ishlovchilar esa ma'lum matematik madaniyatga, matematik uslubni o'z sohasida qo'llash tajribasiga ega bo'lishlari lozim.

Matematik model hech vaqt qaralayotgan obyekt bilan aynan bir xil bo'lmaydi, uning barcha xossa va xususiyatlarini o'zida gavdalantira olmaydi. U soddalashtirish, ideallashtirishga asoslangan bo'lib, obyektning taqribiy akslanishi bo'ladi. Shuning uchun modelni tahlil qilishda olingan natijalar obyekt uchun har doim taqribiy xarakterga ega bo'ladi.

Ularning aniqligi model bilan obyektning muvofiqligi, bir-biriga mosligi darajasi bilan o'lchanadi. Natijalarning aniqligi, ishonchliligi haqidagi masala – bu tatbiqiy matematikaning eng nozik masalalaridan biridir.

Obyektning holat va xossalarini aniqlovchi qonunlar atroflicha ma'lum va ularni qo'llashda katta amaliy tajriba mavjud bo'lgan holda u ancha oson hal qilinadi. Bu holda qaralayotgan model beruvchi natijalar aniqligini apriorik (tajribagacha yoki ilmiy muammoni yechishgacha) baholash mumkin. Masalan, metallurgiya tarixidagi eng mashhur olimlardan biri – Stoks zarrachalarning suyuqliklarda cho'kish tezligini hisoblashda unga ta'sir qiladigan barcha omillarni hisobga olgan holda uning matematik ifodasini (modelini) tuzdi. Bunda u zarrachaning cho'kish tezligiga muhitning qarshiligi, zarracha va suyuqliklarning qovushqoqligi, o'zaro zichliklarining farqi, zarrachaning radiusi va hattoki butun olam tortishish qonuni ta'sir qilishini aniqlab, cho'kish tezligiga salbiy ta'sir etadigan omillarni kasrning maxrajiga, ijobiy ta'sir etadigan omillarni esa kasrning suratiga joylashtirib, jarayonning matematik modelini oddiy matematik kasrda ifodaladi:

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)r^2g}{\eta_2} \cdot \frac{3 \cdot (\eta_1 + \eta_2)}{3\eta_1 + 2\eta_2}$$

Bu yerda: V – tomchining cho'kish tezligi, sm/s; g – og'irlikning tezlanish kuchi (9,8), $g \cdot \text{sm}/\text{s}^2$; ρ_1 va ρ_2 – ko'proq va kamroq zichlikka ega bo'lgan suyuqliklarning zichliklari, g/sm^3 ; η_1 va η_2 – ko'proq va kamroq zichlikka ega bo'lgan suyuqliklarning yopishqoqligi, Pz.

O'rganilayotgan obyekt haqida bilimlarimiz yetarli bo'lmagan holda ancha murakkab vaziyat sodir bo'ladi. Bu holda matematik modelni qurishda gipoteza yo'sinida qo'shimcha faraz qilishga to'g'ri keladi.

Bunday gipotetik modelni tadqiq qilish natijasida hosil qilingan xulosalar o'rganilayotgan obyekt uchun shartli xarakterga ega bo'ladi. Ularning bu obyekt uchun to'g'riligi dastlabki farazlarning qanchalik to'g'riligiga bog'liq. Ularni tekshirish uchun tadqiqot natijalarini o'rganilayotgan obyekt haqidagi barcha mavjud ma'lumotlar bilan taqqoslash zarur. Hisob-kitob va tajriba ma'lumotlarining bir-biriga moslik darajasi gipotetik modelning sifati dastlabki qilingan farazlarning to'g'ri yoki noto'g'riligi haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. Shunday qilib, biror matematik modelni qaralayotgan obyektни o'rganishga qo'llash masalasi sof matematik masala bo'lmaydi va matematik usullar yordamida yechilishi mumkin emas.

Haqiqatning asosiy mezonini tajriba, amaliyot bu so'zning eng keng ma'noda olganda hisoblanadi. Amaliyot mezonini turli gipotetik modellarni taqqoslash va ulardan eng sodda va shu vaqtning o'zida o'rganilayotgan obyekt xossalarini talab qilingan aniqlik darajasida berishga imkon yaratiladi.

1-masala. 10 % li 150 g va 5 % li 250 g shakar eritmalari aralashtirildi. Hosil bo'lgan eritmaning massa ulushini toping.

Matematik usul (proporsiya):

1. Birinchi eritmadagi shakarning massasini topamiz:
 150 g eritma -----100 %
 x_1 g. shakar -----10 % $x_1 = 150 \cdot 10 : 100 = 15$ g
2. Ikkinchi eritmadagi shakarning massasini aniqlaymiz:
 250 g eritma -----100 %
 x_2 g. shakar -----5 % $x_2 = 250 \cdot 5 : 100 = 12,5$ g
3. Aralashtirilgandan so'ng eritmaning umumiy massasini topamiz:
 $150 + 250 = 400$ g
4. Shakarning umumiy massasini topamiz: $15 + 12,5 = 27,5$ g
5. Hosil bo'lgan eritmadagi erigan moddaning massa ulushini topamiz:
 400 -----100 %
 $27,5$ -----x% $x = 27,5 \cdot 100 : 400 = 6,875\%$ Javob: 6,875 %

Kimyoviy usul (formula yordamida):

1. Birinchi eritmadagi shakarning massasini topamiz:
 $m_1 = w_1 \cdot m_{\text{eritma1}} = 150 \cdot 0,1 = 15$ g

2. Ikkinchi eritmadagi shakarning massasini topamiz;

$$m_2 = w_2 * m_{\text{eritma2}} = 250 * 0,05 = 12,5 \text{ g}$$

3. Aralashtirishdan so'ng eritmaning massasini topamiz:

$$m_{\text{eritma3}} = m_{\text{eritma1}} + m_{\text{eritma2}} = 150 + 250 = 400 \text{ g}$$

4. Eritmadagi shakarning umumiy massasini aniqlaymiz:

$$m_{\text{shakar(umumiy)}} = m_1 + m_2 = 15 + 12,5 = 27,5 \text{ g}$$

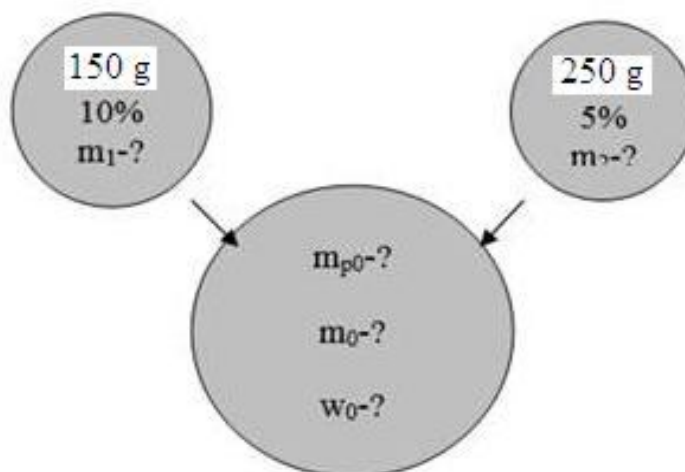
5. Eritgan moddaning massa ulushini hisoblaymiz:

$$w_{\text{shakar}} = m_{\text{shakar(umumiy)}} / m_{\text{eritma3}} = 27,5 : 400 = 0,06875 \text{ yoki } 6,875\%$$

Javob: 0,06875 massa ulush yoki 6,875 %.

Mazkur masalani “**Matematik model**” usulidan foydalanib ham yechish mumkin:

1. Birinchi navbatda masalani sxema ko'rinishiga keltirib olamiz:



2. Masalani yechishni osonlashtirish uchun jadvaldan foydalanamiz:

5.1-jadval

Eritmalarni aralashtirishdagi berilgan sonlar

Eritma massasi, g	Eritgan modda massasi, g	Eritma konsentratsiyasi
$m_{\text{eritma1}}=150$	$m_1=15$	$w_1=0,10$
$m_{\text{eritma2}}=250$	$m_2=12,5$	$w_2=0,05$
$m_{\text{eritma3}}=?$	$m_3=?$	$w_3=?$

3. Aralashtirish jarayonini tasvirini chizamiz (maket):



5.1-rasm. Maket ko'rinishidagi model

4. Bu rasmni Microsoft Office Power Point dasturi orqali chizish mumkin.

5. Bu masala bir noma'lumli tenglama yordamida yechiladi:

$$w_3 = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 100}{m_{eritma1} + m_{eritma2}} = \frac{(15 + 12,5) \cdot 100}{150 + 250} = 6,875 \%$$

Javob: 6,875 %.

“Matematik model” usulining afzal tomoni shundaki, xuddi shu turdagi misollarni bir xil ifodaga qo'yib yechish mumkin.

Nazorat savollari:

- 40 g 4 % li eritma hosil qilish uchun necha gramm modda va suv olish kerak?
A) 2,5 va 37,5 B) 0,4 va 39,6 C) 5 va 35 D) 1,6 va 38,4
- 80 g 15 % li eritmaga 20 g suv qo'shildi. Hosil bo'lgan eritmadagi erigan moddaning massa ulushi (%) qanday bo'ladi?
A) 13,0 B) 10,9 C) 12,0 D) 12,6
- 15 g moddani 135 g suvda eritib olingan eritmaning konsentratsiyasi (%) qanday bo'ladi?
A) 13 B) 24 C) 10 D) 19
- 25 % li 80 gramm eritmadagi moddaning massasini (g) toping.
A) 25 B) 20 C) 23 D) 19
- 300 g 20 % li shakar eritmasini tayyorlash uchun qancha (g) shakar va suv kerak?
A) 60; 240 B) 50; 250 C) 30; 270 D) 240; 60
- 250 g 20 % li shakar eritmasiga 50 g shakar qo'shildi. Hosil bo'lgan eritmadagi shakarning massa ulushini hisoblang.

- A) 0,25 B) 0,33 C) 0,5 D) 0,18
7. 1,2 litr suvda necha litr (n.sh.) ammiak NH_3 eritilsa, uning konsentratsiyasi 10 % ga teng bo'ladi?
- A) 155,6 B) 175,6 C) 44,8 D) 100
8. Osh tuzining 20% li eritmasidan 600 g tayyorlash uchun uning 10% li va 40%li eritmalaridan qanchadan (g) olish kerak?
- A) 400; 200 B) 300; 300 C) 200; 400 D) 150; 450

6-amaliy mashg'ulot

Termodinamik qonunlar bo'yicha hisoblar. Entalpiya, entropiya va Gibbs energiyasi tushunchalari (2 soat)

Termokimyoviy jarayonlarni puxta o'rganishda shu jarayonlarda kechadigan fizik va kimyoviy o'zgarishlarni hamda ular orasidagi bog'liqlikni bilish muhim ahamiyatga ega. Chunki bu hodisa va jarayonlarning tub mohiyatini anglab yetish natijasida zamonaviy sanoat ishlab chiqarishda turli xil samarali texnologiyalarni ishlab chiqarishga joriy etishning oqilona yo'llarini topish mumkin. Mana shunday nazariy bilimlardan biri bu kimyoviy jarayonlarning termodinamikasidir. Bu bo'lim fizik kimyoda juda muhim va sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan bo'lim bo'lib, uni o'rganish bo'limdagi dastlabki va elementar tushunchalarini tushunish bilan amalga oshiriladi. Termodinamikaning boshlang'ich tushunchalaridan biri – bu sistemadir.

Sistema – tashqi muhitdan chegara bilan ajratib olingan fazoning bir qismi bo'lib, u o'zining (tarkibiy qismi) konsentratsiyasi – C , energiyasi – E , harorati – T , bosimi – P , hajmi – V (parametrlari) bilan tavsiflanadi.

Sistema bir yoki bir necha tarkibiy qism (komponent)dan iborat bo'ladi. Sistemalar tarkibiy qismlarining agregat holatiga ko'ra *gomogen* va *geterogen* sistemalariga bo'linadi. Agar sistema bir xil agregat holatdagi moddalar (faqat gazsimon moddalar, faqat qattiq yoki faqat suyuq) moddalardan iborat bo'lsa, **gomogen(bir jinsli) sistema** deyiladi. Masalan, havo, turli gazlarning aralashmalari, eritmalar, neft. Bularning barchasi gomogen sistemalaridir. Ularni tashkil qilib turgan har bir modda esa komponentlardir. Misol uchun, havo – gomogen sistema, uni

tashkil qilib turgan kislorod, azot va boshqa gazlar – komponentlarga kiradi.

Agar turli agregat holatdagi moddalar (gaz-suyuq, qattiq-suyuq, qattiq-gaz) dan iborat bo'lsa, **geterogen (ko'p jinsli) sistema** deyiladi. Masalan, loyqa suv (tuproq zarrachalari – qattiq, suv – suyuq komponent), oltingugurt bilan temir kukuni aralashmasi, havodagi chang zarrachalari, kolbadagi eritma bilan cho'kma va hokazolar.

Sistema energiyasining bir turdan boshqa turga aylanishi sababi va qonuniyatlarini o'rganuvchi fan bo'limiga **termodinamika** deyiladi. Termodinamik tushunchalar, kattaliklar va uning qonunlaridan ishlab chiqarish jarayonlarining energetik balanslarini hisoblashda, ularni boshqarishda va modellash tirishda foydalaniladi.

Malumki, barcha jarayonlar sistema energiyasining o'zgarishi bilan amalga oshadi. Umuman, har qanday jarayonning borishi energiyaning saqlanish qonuniga bo'ysunadi. Masalan, bir jismga ortiqcha issiqlik berilsa (qizdirilsa), avval jism qiziy boshlaydi, ya'ni uning ichki energiyasi (atom, molekula va boshqa zarrachalar energiyalari yig'indisi) o'zgaradi, keyinchalik bu jism o'zidan atrof muhitga issiqlik chiqara boshlaydi, ya'ni tashqi muhitga nisbatan ish bajaradi. Bu holatni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$Q = \Delta U + A$$

Bu yerda: Q – berilgan issiqlik miqdori; ΔU – ichki energiya o'zgarishi; A – bajarilgan ish.

Jarayonlar (reaksiyalar) o'zgarmas hajmda borishi mumkin. Bunday jarayonni *izoxorik jarayon* deyiladi ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$).

Ba'zi jarayonlar o'zgarmas bosimda borishi mumkin, Bunday jarayonlar *izobarik jarayonlar* deyiladi ($P = \text{const}$, $\Delta P = 0$).

Izoxorik jarayonda bajarilgan ish $A = P \cdot \Delta V$ ekanligini e'tiborga olsak, u holda izoxorik jarayonlarning issiqlik effekti: $Q_v = \Delta U + P \Delta V$ bo'lib, $A = P \cdot \Delta V = 0$ bo'lgani uchun $Q_v = \Delta U$ bo'ladi. Demak, hajm o'zgarmasdan boradigan jarayonlarning issiqlik effekti shu sistema ichki energiyasining o'zgarishiga teng. Ichki energiya boshqa turdagi energiyalar singari sistema holatining funksiyasi hisoblanib, sistemaning dastlabki holati bilan oxirgi holatiga bog'liq:

$$\Delta U = U_{\text{ox}} - U_{\text{bosh}};$$

Bu yerda: U_{ox} va U_{bosh} – sistemaning oxirgi va dastlabki holatdagi ichki energiyalari, kJ/mol.

Izobarik jarayonlar uchun $Q_p = \Delta U + P \Delta V$ bo'ladi. Ularning qiymatlari o'rniga qo'yilsa, $\Delta U = U_2 - U_1$ va $\Delta V = V_2 - V_1$ ekanligini

e'tiborga olsak, $Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$ bo'ladi. Bu ifodadagi $(U + PV)$ yig'indi sistemaning biror holatini belgilab: $(U + PV) = H$ ga tengdir. Bu yerda: H – entalpiya sistemaning issiqlik tutumi deyiladi.

Demak, izobarik jarayonlarning issiqlik effekti $Q_p = \Delta H$ bo'lib, u sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng:

$$Q_p = H_{\text{ox}} - H_{\text{bosh}} = \Delta H$$

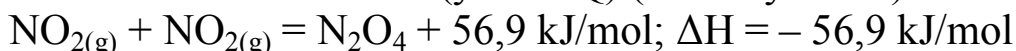
Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti uning qanday va necha bosqichda borganligiga emas, balki moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liqdir. Bu **Gess qonuni** deyiladi va uning matematik ko'rinishi quyidagicha:

$$\Delta H_{\text{reaksiya}} = \sum H^{\text{h.b.}}_{\text{mahsulot}} - \sum H^{\text{h.b.}}_{\text{dast. modda}}$$

Bu ifodada $\Delta H^{\text{h.b.}}$ – moddalarning “hosil bo'lish issiqligi” bo'lib, uning ma'nosi – oddiy moddalardan “1 mol” murakkab modda hosil bo'lishida ajralib chiqadigan (yoki yutiladigan) issiqlik miqdoridir. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini hisoblashda standart hosil bo'lish issiqligi qiymatidan foydalaniladi. Bu yerda: $\sum H^{\text{h.b.}}_{\text{mahsulot}}$ – reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar hosil bo'lish issiqliklarining; $\sum H^{\text{h.b.}}_{\text{dast. modda}}$ – reaksiyaga kirishayotgan moddalar hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisi.

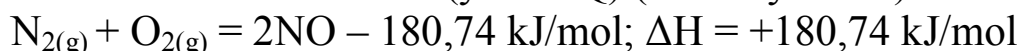
Moddalarning standart sharoit (25°C yoki 298°K va $101,325\text{ kPa}$) da o'lchangan hosil bo'lish issiqligi shu moddaning *standart hosil bo'lish issiqligi deyiladi*, ΔH°_{298} yoki $\Delta H_{f,298}$ holida belgilanadi. Shuni unutmaslik kerakki, oddiy moddalar (Fe, C, S, Cr, Al, Si, H_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , F_2 va hokazo)ning standart hosil bo'lish issiqliklari qiymati nolga teng, ya'ni – $\Delta H^{\text{h.b.}}_{298} = 0\text{ kJ/mol}$. Boshqa ba'zi moddalar uchun $\Delta H^{\text{h.b.}}_{298}$ ning qiymatlari ilovadagi jadvallarda yoki fizik-kimyoviy so'rovnomalarda keltirilgan bo'ladi. Shu jadvallardagi qiymatlardan va Gess qonunining matematik ifodasidan foydalanib, har qanday kimyoviy jarayonning issiqlik effekti va biror reaksiyada ishtirok etayotgan moddaning hosil bo'lish issiqligi qiymatlarini hisoblash mumkin.

Agar kimyoviy reaksiya natijasida issiqlik chiqsa ($\Delta H < 0$) sistema entalpiyasi kamayadi, bunday jarayonlar **ekzotermik jarayonlar** deyiladi. Reaksiya tenglamasida – ΔH ifodasi qo'shib yoziladi:



Agar kimyoviy reaksiya natijasida issiqlik yutilsa, ($\Delta H > 0$) sistema entalpiyasi (issiqlik saqlami) ortadi. Bunday jarayonlar **endotermik jarayonlar** deyiladi. Reaksiya tenglamasida $+\Delta H$ ifoda qo'shib yoziladi:

$$AB = A + B + \Delta H \text{ (yoki } - Q) \text{ (umumiy holda)}$$



Agar kimyoviy reaksiya tenglamasida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori ko'rsatilsa, bunday tenglama termokimyoviy tenglama deyiladi. Yuqoridagi tenglamalar termokimyoviy tenglamalardir.

Termodinamikaning qonunlari va kimyoviy jarayonlarning yo'nalishi. Hozirgi kunda metallurgik amaliyotning asosiy masalalaridan biri bu kimyoviy reaksiyalarning oqib o'tish imkoniyatidir. Ularning sodir bo'lish imkoniyatlarini o'rganish muhim ahamiyatga ega. Chunki, reaksiyalarning sodir bo'lish sharoitlarini o'rganish mobaynida shu reaksiyalar uchun qancha energiya sarf bo'lishini hisoblab topish mumkin yoki reaksiya oddiy sharoitlarda oqib o'tmasa, bu reaksiyalarning oqib o'tish imkoniyatlarini beradigan haroratlarni nazariy jihatdan hisoblab topib, reaksiya uchun ketadigan ortiqcha energiya va sarf-xarajatni tejab iqtisod qilishimiz mumkin. Bu esa olinadigan mahsulotning tannarxini kamaytirib, ishlab chiqarish unumdorligini oshiradi. Bunday imkoniyatlarga ega bo'lish va bu jarayonlarni amaliyotda qo'llash uchun mutaxassis termokimyoviy qonuniyatlardan va metallurgik jarayonlarning yo'nalishidan boxabar bo'lishi kerak.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq ikki jismga yoki sistemalarga hech qanday o'zgarishlar ta'sir etmagan holda sovuq jismdan issiq jismga issiqlik o'tishi mumkin emas, ya'ni o'z-o'zidan sovuq muhitdan issiq muhitga issiqlik o'tmaydi. Bunday jarayon sodir bo'lishi uchun qandaydir ish sarf bo'lishi kerak.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni va qaytmas tabiiy jarayonlar moddalarning atom-molekular tabiati va tavsifini, zarrachalarning issiqlikda tartibsiz harakatlanishini tavsiflovchi jarayonlardir.

Sistemada zarrachalarning "tartibsizlik" holatini miqdoriy tavsifnomasi sifatiga **entropiya** funksiyasi kiritilgan bo'lib, u S harfi bilan belgilanadi va $\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ birliklarida o'lchanadi. Jarayonlar o'z-o'zidan borishi uchun sistemaning entropiyasi reaksiyadan oldingi holatdagiga nisbatan reaksiyadan keyin oshishi kerak, ya'ni $\Delta S_{k,r} > 0$ bo'lishi kerak. Kimyoviy reaksiyalarda entropiya o'zgarishi quyidagi asosiy formula bilan hisoblanadi:

$$\Delta S_{298 \text{ k.r}} = \sum S_{298(\text{mahsulot})} - \sum S_{298(\text{dast.modda})}$$

Bu yerda: $\sum S_{298(\text{mahsulot})}$ – reaksiya natijasida hosil bo‘lgan modalar standart entropiyalarining yig‘indisi; $\sum S_{298(\text{dast.modda})}$ – reaksiyaga kirishayotgan moddalar standart entropiyalari yig‘indisi.

Kimyoviy reaksiyalar sodir bo‘layotgan paytda bir vaqtning o‘zida sistemaning ham entalpiyasi, ham entropiyasi o‘zgaradi. Ana shu ikki effektning yig‘indisi sistema (reaksiya)ning “**Gibbs energiyasi**” (erkin energiyasi) deyiladi. Bu paytda sistemaning harorati va bosimi o‘zgarmas holda saqlanganligi uchun Gibbs energiyasini boshqacha qilib – **sistema izobar-izotermik potensialining o‘zgarishi** ham deyiladi va u ΔG holiday belgilanadi, uning o‘lchov birligi – kJ/mol, kkal/mol. “1 mol” moddaning standart sharoitda hosil bo‘lishida reaksiya izobarik-izotermik potensialining o‘zgarishi shu moddaning standart hosil bo‘lish izobarik-izotermik potentsiali o‘zgarishi deyiladi va $\Delta G_{298}^{\text{h.b.}}$ yoki $\Delta G_{298}^{\text{r}}$ ko‘rinishda yoziladi.

Har qanday kimyoviy reaksiya izobarik-izotermik potensialining o‘zgarishi – $\Delta G_{298 (k.r.)}$ quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$\Delta G_{298}^{\text{(r.)}} = \sum \Delta G_{298(\text{mahsulot})}^{\text{h.b.}} - \sum \Delta G_{298(\text{dast.modda})}^{\text{h.b.}}$$

Bu yerda: $\sum \Delta G_{298(\text{mahsulot})}^{\text{h.b.}}$ – reaksiya natijasida hosil bo‘lgan moddalar standart Gibbs energiyalari o‘zgarishining stexiometrik koeffitsiyentlarni hisobga olib topilgan yig‘indisi, kJ/mol;

$\sum \Delta G_{298(\text{dast.modda})}^{\text{h.b.}}$ – reaksiyaga kirishayotgan dastlabki moddalar standart Gibbs energiyalari o‘zgarishining yuqoridagidek yig‘indisi, kJ/mol.

Umuman sistemaning harorati (T), entalpiya o‘zgarishi (ΔH), entropiya o‘zgarishi (ΔS) hamda Gibbs energiyasi (ΔG) o‘rtasida quyidagi bog‘lanish mavjud:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Sistemaning Gibbs energiyasi qiymatiga qarab, standart sharoitda reaksiyalarning o‘z-o‘zicha borish-bormasligi va reaksiyaning yo‘nalishi to‘g‘risida xulosa qilinadi:

a) agar kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasi o‘zgarishining qiymati $\Delta G_{298 (k.r.)} > 0$, ya’ni musbat bo‘lsa, bu reaksiyalar standart sharoitda o‘z-o‘zidan bora olmaydi;

b) agar $\Delta G_{298 (k.r.)} < 0$, ya’ni manfiy bo‘lsa, bu reaksiyalar standart sharoitda o‘z-o‘zidan boradi. Bu reaksiyalar iqtisodiy va texnologik jihatdan qulay hisoblanadi;

d) agar $\Delta G_{298 (k.r.)} = 0$ bo‘lsa, bunda sistema kimyoviy muvozanat holatida bo‘ladi. Muvozanatni zarur reaksiya boradigan tomonga

yo‘naltirish uchun sistema parametrlari (P , T , C , V lar)ni o‘zgartirish kerak bo‘ladi.

Umuman termodinamik kattaliklarning o‘zgarishini bilish jarayonlarni boshqarishni o‘rgatib, u yoki bu reaksiyalar amalda borish-bormasligini asoslab beruvchi fundamental usuldir.

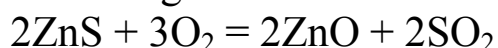
Nazorat savollari:

1. Sistema deganda nimani tushunasiz?
2. Sistemaning entropiyasi harorat oshganda qayday o‘zagaradi?
3. Har qanday moddaning hosil bo‘lish issiqligini tavsiflovchi termodinamik kattalik qanday nomlanadi?
4. Sistemaning erkin energiyasini bilishning nima ahamiyati bor?

7-amaliy mashg‘ulot

Rux oksidini sulfat kislota bilan reaksiyasining standart entalpiyasini va Gibbs energiyasini hisoblash (2 soat)

Rux metali dunyo miqyosida kombinatsiyalashgan usulda ishlab chiqariladi, ya’ni sulfidli rux boyitmasi dastlab pirometallurgik usulda “Qaynar qatlam” pechida 900–1000 °C haroratlar oralig‘ida kuydiriladi. Bunda rux sulfidi oksid ko‘rinishiga o‘tadi:

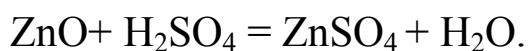


Olingan yarim mahsulotni rux kuyindisi deb ataladi va uni gidrometallurgik qayta ishlashga beriladi. Bunda rux oksidini sulfat kislotada tanlab eritiladi. Kuyindini tanlab eritishning asosiy maqsadi kuyindi tarkibidagi rux birikmalarini iloji boricha eritmaga o‘tkazish va elektrolizga berish uchun toza eritma olishdir.

Eritishda sulfat kislotasini tanlashda quyidagilar hisobga olinadi:

1. Rux oksidi - ZnO ning yaxshi erishi;
2. Bo‘lajak elektrolitik tiklanishda qulaylik;
3. Rux zavodlarida sulfat kislotasining mavjudligi.

Rux oksidi sulfat kislotasining kuchsiz eritmasida yaxshi eriydi, rux sulfati esa suvda:



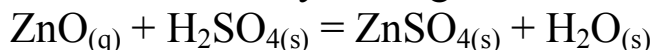
Bunda zaharli vodorod sulfid gazi ajralib chiqmaydi. Kuydirish davomida bir qancha rux silikati, ferrit va alyuminatlari paydo bo'ladi. Bu birikmalar sulfat kislota eritmasida qiyin eriydi. Ularning erish qobiliyati harorat va sulfat kislotasining konsentratsiyasiga bog'liq.

Masalan: ferritdan ruxni eritmaga o'tkazish uchun sulfat kislotasining konsentratsiyasi 200-300 g/l va 80-90°C harorat talab qiladi.

Bu jarayonning termodinamik ko'rsatkichlarini hisoblash juda muhim bo'lib, jarayonga ilmiy yondashishga yordam beradi.

Endi esa rux kuyindilarini tanlab eritish jarayonini termodinamik tahlil qilamiz. Bunda rux oksidining sulfat kislota bilan reaksiyasining standart entalpiyasini va Gibbs energiyasini aniqlaymiz.

ZnO ning H₂SO₄ bilan reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



Dastlab reaksiyaning entalpiyasini aniqlaymiz. Ma'lumotnomadan moddalarning standart entalpiyasi berilgan jadvaldan foydalanib ZnO, H₂SO₄, ZnSO₄ va H₂O uchun ΔH_{298}^0 qiymatini topamiz:

$$\text{ZnO}_{(q)} \Delta H_{298}^0 = -350,6 \text{ kJ/mol};$$

$$\text{H}_2\text{SO}_{4(s)} \Delta H_{298}^0 = -814,2 \text{ kJ/mol};$$

$$\text{ZnSO}_{4(s)} \Delta H_{298}^0 = -981,4 \text{ kJ/mol};$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \Delta H_{298}^0 = -285,83 \text{ kJ/mol}.$$

Bulardan foydalanib, formula orqali reaksiyaning entalpiyasini topamiz.

$$\Delta H_{298(\text{reaksiya})} = \Sigma \Delta H_{\text{reak.mah.}} - \Sigma \Delta H_{\text{dast.modda.}} = (-981,4 + (-285,83)) - (-350,6 + (-814,2)) = -1267,23 \text{ kJ} + 1164,8 \text{ kJ} = -102,43 \text{ kJ}$$

I-natija: Reaksiyaning standart entalpiyasi $\Delta H_{298}^0 = -102,43 \text{ kJ}$ ga teng. Entalpiyaning (-) ishorasi reaksiyaning ekzotermik ekanligini bildiradi.

Endi reaksiyaning Gibbs energiyasini topamiz. Buning uchun ham ma'lumotnomalardan tegishli moddalarning standart sharoit uchun erkin energiyalarini qidirib topib, ulardan reaksiyaning erkin energiyasini hisoblaymiz:

$$\text{ZnO}_{(q)} \Delta G_{298} = -320,7 \text{ kJ/mol};$$

$$\text{H}_2\text{SO}_{4(s)} \Delta G_{298} = -690,3 \text{ kJ/mol};$$

$$\text{ZnSO}_{4(s)} \Delta G_{298} = -870,12 \text{ kJ/mol};$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \Delta G_{298} = -237,25 \text{ kJ/mol}.$$

Bulardan foydalanib, formula orqali reaksiyaning Gibbs energiyasini topamiz.

$$\Delta G_{298(\text{reaksiya})} = \sum \Delta G_{\text{reak.mah.}} - \sum \Delta G_{\text{dast.modda.}} = (- 870,12 + (- 237,25)) - (- 320,7 + (- 690,3)) = - 1107,37 \text{ kJ} + 1011 \text{ kJ} = - 96,37 \text{ kJ}$$

2-natija: Reaksiyaning standart Gibbs energiyasi $\Delta G_{298(\text{reaksiya})} = - 96,37 \text{ kJ}$ ga teng. Gibbs energiyasining (-) ishorasi reaksiyaning standart sharoitda mustaqil ravishda borish ehtimolligi yuqoriligini ko'rsatadi.

Vazifa:

1. $\text{ZnS}_{(q)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(s)} = \text{ZnSO}_{4(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ reaksiyasining ΔG_{298} qiymatini aniqlang.

Modda	$\Delta H_{298}, \text{ kJ/mol}$	$\Delta G_{298}, \text{ kJ/mol}$
ZnS	- 205,4	- 200,7
H ₂ SO ₄	- 814,2	- 690,3
ZnSO ₄	- 981,4	- 870,12
H ₂ S	- 20,9	- 33,8

Nazorat savollari:

1. Rux metali dunyo miqyosida qanday usullar bilan ishlab chiqariladi?
2. Rux kuyindisini tanlab eritishda yana qanday kislotalar qo'llash mumkin?
3. Rux oksidini nitrat kislotalada tanlab eritish reaksiyasining entalpiyasi va Gibbs energiyasi qiymati qanday qiymatga ega bo'ladi?
4. Rux oksidini xlorid kislotalada tanlab eritish reaksiyasining entalpiyasi va Gibbs energiyasi nechaga teng?
5. Rux kuyindisini tanlab eritishda nega aynan sulfat kislotasi qo'llaniladi deb o'ylaysiz?

8-amaliy mashgʻulot

Oltinni “zar suvi” bilan reaksiyasining standart entalpiyasi va Gibbs energiyasini hisoblash (2 soat)

Oltin mamlakatimizda gidrometallurgik usullar bilan ishlab chiqariladi. Ishlab chiqariladigan jami oltinning koʻp qismi Navoiy kon-metallurgiya kombinati hissasiga toʻgʻri keladi. U yerdagi barcha gidrometallurgiya zavodlarida oltin saqlagan rudalarni dastlab sianidli tanlab eritish yoʻli bilan qayta ishlab, soʻng bu eritmalaridan oltinni sorbsiya, desorbsiya va elektroliz jarayonlari ketma-ketligida ajratib olinadi. Bu oltinni birlamchi xomashyolardan ajratib olishga kiradi. Oltinning ikkilamchi metallurgiyasida esa oltin saqlagan ikkilamchi xomashyolardan oltinni “shoh arogʻi” yoki “zar suvi” deb ataladigan erituvchi kislotalar aralashmasi yordamida eritmaga oʻtkazib, soʻng bu eritmalaridan oltinni turli xil tiklovchi moddalar bilan yoki elektroliz yordamida ajratib olinadi. Oltin ishlab chiqarishda bunday texnologiyalarni tanlash albatta uning fizik-kimyoviy xususiyatlaridan kelib chiqqan.

Oltinning fizik xususiyatlari. Oltin – sariq rangli, yumshoq metall, tomonlari markazlashgan kub shaklli kristallik panjaraga ega, boshqa metallardan yengil, bolgʻalanuvchanligi va choʻziluvchanligi bilan ajralib turadi. Bunga koʻra oltindan 1/1000 mm yoki 0,0001mm li zar qogʻoz (folga) yasash mumkin. 1g oltinni salkam 3 km uzunlikka choʻzish mumkin yoki oltindan diametri 0,001mm boʻlgan sim tortish mumkin boʻladi. Oltinning issiqlik va elektr oʻtkazuvchanligi juda yuqori, bunda u faqat kumush va misdan keyingi 3- oʻrinda turadi.

8.1-jadval

Oltinning muhim fizik xossalari

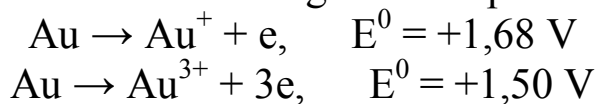
№	xossalari	oltin
1	Atom massasi	196,967
2	Zichligi, g/sm	19,3
3	Atom radiusi, A	1,44
4	Ionli radiusi, A	1,37
5	Erish harorati, °C	1063
6	Qaynash harorati, °C	2880
7	Erish issiqlik sigʻimi, kal/g	15,5

8	Bugʻlanish issiqlik sigʻimi, kal/g	415
9	Solishtirma issiqlik sigʻimi kal/gʻgrad	0,0306
10	Issiqlik oʻtkazish sigʻimi 0° dan 100°C gacha kal/ smʻ grad ʻ sek	0,744
11	Solishtirma elektr oʻtkazishi 200 da om/sek	2,25ʻ10
12	Mustahkamlik, qarshilik moduli kg/mm ²	7900
13	Mustahkamlik chegarasi kg/mm ²	14
14	Qattiqligi (Bryunelcha) kg/mm ²	18
15	Qattiqligi (Mooscha) kg/mm ²	2,5

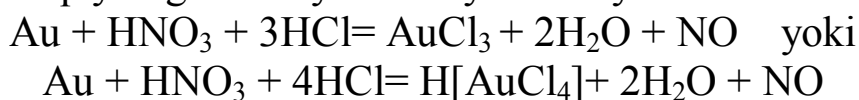
Oltinning ajralib turadigan xususiyatlaridan yana biri kompleks birikma hosil qilishga moyilligi va uning oʻz birikmalaridan metal holigacha oson qaytarilishidir.

Oltinning kimyoviy xossalari. Kimyoviy faol boʻlmagan element elektronga nisbatan olganda eng nodir metallidir. Hatto yuqori haroratlarda ham kislorod, azot, vodorod va uglerod bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmaydi. Kimyoviy birikmalarda u bir va uch valentlidir. Ammo uning birikmalari uncha kuchli boʻlmay, tezda metall holiga qaytariladi.

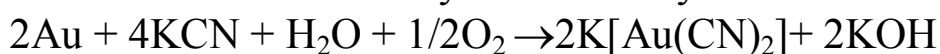
Suvli suyuq eritmalarda oltinning elektrod potentsiali:



Shuning uchun oltin ishqorlarda, kislotalarda (nitrat, sulfat, xlorid kislotalarida) erimaydi. Biroq oltin kislotalar aralashmasi: xlorid bilan nitrat kislotalar, sulfat bilan manganat kislotalari, sulfat bilan nitrat kislotalarida eriydi. «Shoh arogʻi» deb ataluvchi, bir hajm nitrat va uch hajm xlorid kislotalari aralashmasi, sulfat va manganat kislota, sulfat va nitrat kislota aralashmalarida eriy olishi mumkin. «Shoh arogʻi» eritmasida oltin quyidagi reaksiyalar boʻyicha eriydi:



Shuningdek, oltin Na va K kabi metallarning sianid kislota bilan hosil qilgan tuzlarida havo kislorodi yordamida eriydi:



Oltin oksidlari Au₂O va Au₂O₃ quyidagi gidroksidlarni qizdirish yoʻli bilan olinadi: AuOH va Au(OH)₂

AuO ya'ni oltin ikki oksidi kulrang binafsha tusli kukun 200⁰C da elementar moddalarga qadar parchalanib ketadi. Oltinning kislorodli birikmalari beqarordir. Ular tez parchalanib ketadi. Oltinning bir valentli tuzlari ham beqaror, ular ham tez parchalanadi.



Oltinning sianid kompleksli tuzlari beqaror va ular suvda yaxshi eriydi. 140-150⁰C da xlorli havoda qizdirilgan oltin, oltin xloridi hosil qiladi. AuCl₃ va 180-190⁰C da AuCl hosil qiladi.

Oltinning sianidli kompleks tuzlari K[Au(CN)₂]; Na[Au(CN)₂]; Ca[Au(CN)₃] suvda yaxshi eriydi. Ular katta amaliy ahamiyatga egadir.

Tiomochevina eritmasida oltin erib tiokarbamid oltin tuzi hosil qiladi. Ammo bu reaksiyaning borishi uchun oksidlovchi bo'lishi shart. Shunda u AuCl · 2CS(NH₂)₂ - hosil qiladi.

1-masala.Quyida berilgan ma'lumotlardan foydalanib, oltinni “zar suvi” bilan reaksiyasining entalpiyasi va Gibbs energiyasini aniqlang.

Modda	ΔH ₂₉₈ , kJ/mol	ΔG ₂₉₈ , kJ/mol
Au	0	0
HCl	- 167,1	- 131,26
HNO ₃	- 173	- 79,9
H[AuCl ₄]	- 322	- 235,6
NO	90,2	86,6
H ₂ O	- 285,83	- 237,25

Yechish. Dastlab oltinning “zar suvi” bilan kimyoviy reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



Reaksiyaning entalpiyasi quyidagiga teng:

$\Delta H_{298(\text{reaksiya})} = \Sigma \Delta H_{\text{reak.mah.}} - \Sigma \Delta H_{\text{dast.modda.}} = (- 322 + 90,2 + 2 \cdot (- 285,83)) - (0 + 4 \cdot (- 167,1) + (- 173)) = - 803,46 \text{ kJ} + 841,4 \text{ kJ} = 37,94 \text{ kJ}$. Demak, reaksiya endotermik.

Endi reaksiyaning Gibbs energiyasini aniqlaymiz:

$\Delta G_{298(\text{reaksiya})} = \Sigma \Delta G_{\text{reak.mah.}} - \Sigma \Delta G_{\text{dast.modda.}} = (- 235,6 + 86,6 + 2 \cdot (- 237,25)) - (0 + 4 \cdot (- 131,26) + (- 79,9)) = - 623,5 \text{ kJ} + 604,94 \text{ kJ} = - 18,56 \text{ kJ}$. Bu ko'rsatkich kimyoviy reaksiya 25 °C da mustaqil oqib o'tish ehtimolligi borligini bildiradi.

Javob: Reaksiyaning standart entalpiyasi $\Delta H_{298(\text{reaksiya})} = 37,94 \text{ kJ}$ va Gibbs energiyasi $\Delta G_{298(\text{reaksiya})} = - 18,56 \text{ kJ}$ ga teng.

Nazorat savollari:

1. Oltin mamlakatimizning asosan qaysi mintaqasida ishlab chiqariladi?
2. Oltinni ishlab chiqarish texnologiyasi nimaga asoslangan bo'ladi?
3. Oltinni sianid kislota tuzlarida kislorod ishtirokida tanlab eritish reaksiyasining entalpiya va Gibbs energiyalari qanday qiymatga bo'ladi?
4. Oltinni selenat kislotalda eritish reaksiyasining erkin energiyasi qiymati nechaga teng?

9-amaliy mashg'ulot

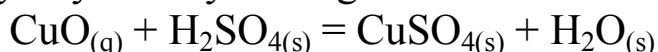
Mis oksidini sulfat kislota bilan reaksiyasining standart entalpiyasi va Gibbs energiyasini hisoblash (2 soat)

Mis metali dunyo miqyosida asosan pirometallurgik usulda ishlab chiqariladi. Chunki u rudasida sulfidli birikmalar ko'rinishida uchraydi. Sulfidli birikmalar esa anorganik kislotalarda erimaydi. Lekin mis konining yuqori qismida misning oksidlangan birikmalari tenorit – CuO , kuprit – Cu_2O va malaxit – $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ uchraydi. Ular gidrometallurgik qayta ishlash uchun yaroqli birikmalardir. Hozirgi kunda endi ochilayotgan yangi konlar ustki qatlamida misning oksidlangan birikmalari mavjudligi ularni turli kislotalar yordamida ajratib olishning yangi ilmiy usullarini ishlab chiqishni talab qiladi. Buning uchun mazkur birikmalarning turli kislotalarda eritish jarayonining termodinamikasini o'rganish zarur.

1-masala.Quyida berilgan ma'lumotlardan foydalanib, mis (II)-oksidi (tenorit)ning sulfat kislotalda tanlab eritilish reaksiyasining entalpiyasi va Gibbs energiyasini aniqlang.

Modda	ΔH_{298} , kJ/mol	ΔG_{298} , kJ/mol
CuO	- 162	- 134,3
H_2SO_4	- 814,2	- 690,3
CuSO_4	- 844,1	- 680,1
H_2O	- 285,83	- 237,25

Yechish. Birinchi navbatda mis (II)-oksidi (tenorit)ning sulfat kislota bilan kimyoviy reaksiyasi tenglamasini tuzamiz:



Dastlab reaksiyaning entalpiyasini aniqlaymiz:

$\Delta H_{298(\text{reaksiya})} = \Sigma \Delta H_{\text{reak.mah.}} - \Sigma \Delta H_{\text{dast.modda.}} = (-844,3 + (-285,83)) - (-162 + (-814,2)) = -1130,13 \text{ kJ} + 976,2 \text{ kJ} = -153,93 \text{ kJ}$. Demak, mazkur reaksiya endotermik, ya'ni issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi.

Reaksiyaning Gibbs energiyasi esa quyidagiga teng:

$\Delta G_{298(\text{reaksiya})} = \Sigma \Delta G_{\text{reak.mah.}} - \Sigma \Delta G_{\text{dast.modda.}} = (-680,1 + (-237,25)) - (-134,3 + (-690,3)) = -917,35 \text{ kJ} + 824,6 \text{ kJ} = -92,75 \text{ kJ}$.

Gibbs energiyasining qiymati reaksiya standart sharoitda sodir bo'lishi mumkinligini bildiradi.

Javob: Reaksiyaning standart entalpiyasi $\Delta H_{298(\text{reaksiya})} = -153,93 \text{ kJ}$ va Gibbs energiyasi $\Delta G_{298(\text{reaksiya})} = -92,75 \text{ kJ}$ ga teng.

2-masala.Quyidagi oksidlar NiO, CuO, CaO, SnO₂ ning qaysi biri

a) Al bilan; b) H₂ bilan tiklanishi mumkin?

Modda	ΔG_{298} , kJ/mol
NiO _(q)	-211,6
CuO _(q)	-129,6
CaO _(q)	-604,2
SnO _{2(q)}	-519,3
Al ₂ O _{3(q)}	-1582,0
H ₂ O _(g)	-228,6

Yechish. Har bir oksidning tiklanish reaksiyasi yoziladi va ΔG qiymati formulaga binoan topiladi.

1) a) $3\text{NiO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$

$$\Delta G_{298} = \Sigma G_{298(\text{mahsulot})} - \Sigma G_{298(\text{dast.modda})} = -1582 - 3 \cdot (-211,6) = -1582 + 634,8 = -947,2 \text{ kJ}$$

b) $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$

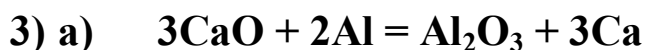
$$\Delta G_{298} = -228,6 - (-211,6) = -228,6 + 211,6 = -17 \text{ kJ}$$

2) a) $3\text{CuO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}$

$$\Delta G_{298} = -1582 - 3 \cdot (-129,9) = -1582 + 389,7 = -1192,3 \text{ kJ}$$

b) $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

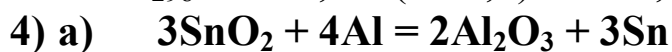
$$\Delta G_{298} = -228,6 - (-129,9) = -228,6 + 129,9 = -98,7 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{298} = -1582 - 3 \cdot (-604,2) = -1582 + 1812,6 = 230,6 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{298} = -228,6 - (-604,2) = -228,6 + 604,2 = 375,6 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{298} = 2 \cdot (-1582) - 3 \cdot (-519,3) = -3164 + 1557,9 = -1606,1 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{298} = 2 \cdot (-228,6) - (-519,3) = -457,2 + 519,3 = 62,1 \text{ kJ}$$

Javob: 298 K da, ya'ni 25 °C da NiO, CuO, SnO₂ lar Al bilan tiklanadi; H₂ bilan esa NiO va CuO lar tiklanadi. CaO esa, Al bilan ham, H₂ bilan ham tiklanmaydi.

Vazifa

1. $\text{CuS}_{(q)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(s)} = \text{CuSO}_{4(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ reaksiyasining ΔG_{298} qiymatini aniqlang.

Modda	ΔH_{298} , kJ/mol	ΔG_{298} , kJ/mol
CuS	-53,14	-53,58
H ₂ SO ₄	- 814,2	- 690,3
CuSO ₄	- 844,1	- 680,1
H ₂ S	-20,9	-33,8

Nazorat savollari:

1. Mis mamlakatimizning asosan qaysi mintaqasida ishlab chiqariladi?
2. Mis ishlab chiqarish texnologiyasi nimaga asoslangan bo'ladi?
3. Kuprit va xalkozin minerallarining nitrat kislotada eritilish jarayonining entalpiya va Gibbs energiyalari qanday qiymatlarga bo'ladi?

10-amaliy mashg'ulot

Eritmaning ion kuchi tushunchasi va uni aniqlash (2 soat)

Eritmaning ion kuchi tushunchasi Lyuis tomonidan kiritilgan. Bu ko'rsatkich eritmadagi ionlarga ta'sir etuvchi elektr maydonning intensivligini tavsiflovchi ko'rsatkichdir.

K va A ionlarini saqlovchi eritmaning ion kuchi « μ » quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$\mu = \frac{1}{2}([K]Z_K^2 + [A]Z_A^2 + \dots)$$

bu yerda , [K], [A] –K va A ionlarining konsentratsiyasi , g·ion/l;
 Z_K, Z_A – ionlarning zaryadi.

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

Misol tariqasida 1 litrda 0,01 mol $BaCl_2$ va 0,1 mol $NaNO_3$ larni saqlovchi eritmaning ion kuchini hisoblashni ko'rib chiqamiz:

$$\mu = \frac{1}{2}([Ba^{2+}] \cdot 2^2 + [Cl^-] \cdot 1^2 + [Na^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2)$$

$$[Cl^-] = 2[Ba^{2+}] = 2 \cdot 0,01 \text{ g} \cdot \text{ion} / l$$

$$\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,13$$

Ion kuchi turli elektrolitlarning faollik koeffitsiyentlarini aniqlashda qo'llaniladi. Shu sababdan ion kuchining faollik koeffitsiyenti va konsentratsiya bilan bog'liqligini ko'rib chiqamiz.

Ion kuchi ko'rsatkichining oshishi bilan eritmaning faollik koeffitsiyenti kamayadi

Elektrolitning o'ta suyultirilgan suvli eritmasining faollik koeffitsiyentini f ion kuchi bilan bog'liqligi Debay va Xyukkel formulasi bilan ifodalanadi:

$$\lg f = -0,5Z^2 \sqrt{\mu}$$

Eritmaning ion kuchini ionning konsentratsiyasi bilan bog'liqligini quyidagi tenglamalar bilan ifodalash mumkin:

1) K^+A^- ($NaCl$, KCl , $NaNO_3$, KNO_3 , va h.k.) tipidagi elektrolitning o'ta suyultirilgan eritmalari uchun ion kuchi quyidagicha aniqlanadi:

$$\mu = \frac{1}{2}([K^+] \cdot 1^2 + [A^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2}([K^+] + [A^-])$$

$$[K^+] = [A^-] = C_{mol} - \text{molyar konsentratsiya}$$

$$C_{mol} = C$$

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot 2C_{mol} = C = \lg f = -0,5\sqrt{C_{mol}} \approx -0,5\sqrt{C}$$

2) KA_2 ($BaCl_2$) va K_2A (Na_2CO_3) tipidagi elektrolitlar uchun

$$\mu = \frac{1}{2}([K^+] \cdot 2^2 + [A^-] \cdot 1^2)$$

$$2[K^+] = [A^-]$$

$$\mu = 3C$$

$$\lg f = -0,5Z^2\sqrt{3C}$$

3) $K^{2+}A^{2-}$ ($ZnSO_4$) tipidagi elektrolitlar uchun

$$\mu = 4C \lg f = -0,5Z^2\sqrt{4C}$$

4) $K^{3+}A_3^-$ ($AlCl_3$) va $K_3^+A^{3-}$ (Na_3PO_4) tipidagi elektrolitlar uchun

$$\mu = 6C \lg f = -0,5Z^2\sqrt{6C}$$

Umumiy ko‘rinishda $K_a^{+l}A_b^{-m}$ elektrolit uchun eritmaning ion kuchini quyidagi tenglama yordamida hisoblash mumkin:

$$\mu = \frac{aCl^2 + bCm^2}{2}$$

tenglamada C – molyar konsentratsiya.

Masalan: konsentratsiyasi 0,01 M $Al_2(SO_4)_3$ eritmasi uchun

$$\mu = \frac{2C3^2 + 3C2^2}{2} = 15C$$

$$\mu = 15 \cdot 0,01 = 0,15$$

Vazifa

1) 1000 g suvda 0,01 mol $CaCl_2$ va 0,1 mol Na_2SO_4 saqllovchi eritmaning ion kuchini hisoblash (molyar konsentratsiya molyal konsentratsiyaga teng deb qabul qilinadi).

2) 1 litrda 0,001 mol $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ saqllovchi eritmaning ion kuchini hisoblash

3) 1 litrda 0,8 mol $CuSO_4$ saqllovchi eritmaning ion kuchini hisoblash.

Nazorat savollari:

1. Eritmaning ion kuchi deganda nimani tushunasiz?
2. Eritmaning ion kuchi qanday formula orqali aniqlanadi?
3. Eritmaning ion kuchini bilishning nima ahamiyati bor?

11-amaliy mashg'ulot

Turli eritmalarining ion kuchini hisoblash misollari

(2 soat)

1-misol. 2 litr suvda 1 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ va 2 mol FeCl_3 eritildi. Hosil bo'lgan eritmaning ion kuchini va faollik koeffitsiyentini aniqlang.

Yechish: Dastlab eritmadagi har bir erigan moddaning molar konsentratsiyasini aniqlaymiz. Buning uchun proporsiya tuzamiz:

1. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ uchun:

2 litr suvda ----- 1 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

1 litr suvda ----- C_M

$$C_M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1 \cdot 1 : 2 = 0,5 \text{ mol/l}$$

2. FeCl_3 uchun:

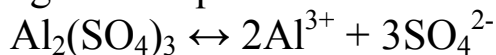
2 litr suvda ----- 2 mol FeCl_3

1 litr suvda ----- C_M

$$C_M(\text{FeCl}_3) = 2 \cdot 1 : 2 = 1 \text{ mol/l}$$

Endi har bir moddaning molar konsentratsiyasidan foydalanib eritmaning umumiy ion kuchi aniqlanadi. Buning uchun erigan moddalardan hosil bo'lgan ionlarning konsentratsiyasini bilish zarur.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ning dissotsiyanlashi natijasida hosil bo'lgan ionlarning konsentratsiyasi quyidagicha aniqlanadi:



1 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dan ----- 2 mol Al^{3+} kationi ----- 3 mol SO_4^{2-} anioni

0,5 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dan ----- x_1 mol Al^{3+} kationi ----- x_2 mol SO_4^{2-} anioni

$x_1 = 0,5 \cdot 2 : 1 = 1 \text{ mol } \text{Al}^{3+} \text{ kationi}$ va $x_2 = 0,5 \cdot 3 : 1 = 1,5 \text{ mol } \text{SO}_4^{2-} \text{ anioni}$

FeCl_3 ning dissotsiyanlashi natijasida hosil bo'lgan ionlarning konsentratsiyasi quyidagicha aniqlanadi:



1 mol FeCl_3 dan ----- 1 mol Fe^{3+} kationi ----- 3 mol Cl^- anioni

1 mol FeCl_3 dan ----- x_1 mol Fe^{3+} kationi ----- x_2 mol Cl^- anioni

$x_1 = 1 \cdot 1 : 1 = 1 \text{ mol } \text{Fe}^{3+} \text{ kationi}$ va $x_2 = 1 \cdot 3 : 1 = 3 \text{ mol } \text{Cl}^- \text{ anioni}$

Olingan natijalarni eritmaning ion kuchini topish formulasiga qo'yamiz:

$$\mu = \frac{1}{2}([Al^{3+}] \cdot 3^2 + [SO_4^{2-}] \cdot 2^2 + [Fe^{3+}] \cdot 3^2 + [Cl^-] \cdot 1^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(1 \cdot 3^2 + 1,5 \cdot 2^2 + 1 \cdot 3^2 + 3 \cdot 1^2) = 0,5 \cdot (9 + 6 + 9 + 3) = 0,5 \cdot 27 = 13,5$$

Endi Debay va Xyukkel formulasidan foydalanib eritmaning faollik koeffitsiyentini aniqlaymiz:

$$\lg f = -0,5Z^2\sqrt{\mu}$$

Eritmadagi alyuminiy sulfat tuzining faollik koeffitsiyentini topamiz:

Vazifa

1) 1000 g suvda 0,01 mol $CaCl_2$ va 0,1 mol Na_2SO_4 saqlovchi eritmaning ion kuchini hisoblash (molyar konsentratsiya molyal konsentratsiyaga teng deb qabul qilinadi).

2) 1 litrda 0,001 mol $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ saqlovchi eritmaning ion kuchini hisoblash

3) 1 litrda 0,8 mol $CuSO_4$ saqlovchi eritmaning ion kuchini hisoblash.

Nazorat savollari:

1. 1 litrda suvda 0,6 mol $ZnSO_4$ eritilganda eritmaning ion kuchi qanday qiymatga ega bo'ladi? Bunda hajm o'zgarishi hisobga olinmasin.

2. 2000 g suvda 0,02 mol $BaCl_2$ va 0,3 mol $NaNO_3$ eritilishidan hosil bo'lgan eritmaning ion kuchi qanday qiymatga ega bo'ladi?

3. 2 litrda suvda 1 mol $AgNO_3$ eritilganda ($\rho = 1,2 \text{ g/sm}^3$) eritmaning ion kuchi qanday qiymatga ega bo'ladi?

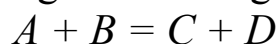
12-amaliy mashg'ulot

Gidrometallurgik jarayonlar kinetikasi bo'yicha hisoblar

(2 soat)

Kimyoviy reaksiyalarning mohiyati boshlang'ich moddalardagi bog'lanishlarning uzilishi va reaksiya mahsulotlarida yangi bog'lanishlarning paydo bo'lishidan iborat. Bunda har qaysi element atomlarining reaksiyadan oldingi va reaksiyadan keyingi umumiy soni o'zgarmasdan qoladi. Bog'lanishlar hosil bo'lishida energiya chiqishi, bog'lanishlar uzilganda esa yutilishi sababli kimyoviy reaksiyalarda energetik effekt sodir bo'ladi. Ma'lumki, agar boshlang'ich moddalardagi uziladigan bog'lanishlar puxtaligi reaksiya mahsulotlaridagi bog'lanishlar puxtaligidan kam bo'lsa energiya chiqadi, aks holda yutiladi. Odatda energiya issiqlik shaklida chiqadi yoki yutiladi. Moddalarning o'zgarishi haqidagi tasavvurlar, shuningdek, ularni sanoatda olishning iqtisodiy samaradorligi kimyoviy reaksiyalarning tezligi bilan bog'liq. Kimyoviy reaksiyalarning tezliklari va mexanizmlari haqidagi ma'lumot **kimyoviy kinetika** deyiladi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi deganda sistemaning hajmi o'zgarmaganda reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi tushuniladi.



A yoki B modda sarflangan sari reaksiyaning tezligi muayyan vaqt oralig'i uchun aniqlanishi mumkin, degan huloa kelib chiqadi. A moddaning (B moddaning) konsentratsiyasi t_1 vaqtda C_1 kattalik, t_2 vaqtda C_2 kattalik bilan o'lchangani sababli $\Delta t = t_2 - t_1$ vaqt ichida modda konsentratsiyasining o'zgarishi $\Delta C = C_2 - C_1$ bo'ladi, bundan reaksiyaning o'rtacha tezligi (V) aniqlanadi:

$$V = (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \Delta C / \Delta t$$

Bu yerda A modda konsentratsiyasining va $C_2 - C_1$ ayirmaning qiymati manfiy bo'lishiga qaramay, reaksiyaning tezligi faqat musbat kattalik bo'lishi mumkin.

Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiatiga, reaksiyaning borish shart-sharoitlariga: konsentratsiya C ga, harorat t ga, katalizatorlarning ishtirok etish-

etmasligiga, hamda, ba'zi omillarga (masalan, gazlarda bo'ladigan reaksiyalarda–bosimga, qattiq moddalarning reaksiyalarida–moddalarning maydalanganligiga, radioaktiv nurlantirishga) bog'liq bo'ladi.

Kimyoviy reaksiya tezligiga reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining ta'siri

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga proporsionaldir.

$$V = kC_A C_B$$

Bunda C_A va C_B – C_A va B moddalarning konsentratsiyalari, mol/l; k –proporsionallik koeffitsiyenti, u reaksiyaning tezlik konstantasi deyiladi. Kimyoviy kinetikaning asosiy qonuni ko'pincha ta'sir etuvchi massalar qonuni yoki reaksiyaning kinetik tenglamasi deyiladi.

Kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'siri

Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi Vant–Goff qoidasi bilan aniqlanadi: harorat har 10°C ga ko'tarilganda ko'pchilik kimyoviy reaksiyalarning tezligi 2–4 marta ortadi.

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Bunda: V_{t_1} , V_{t_2} –tegishli boshlang'ich (t_1) va oxirgi (t_2) haroratlardagi reaksiya tezligi, γ –reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti, u reaksiyaga kirishuvchi moddalarning harorati 10°C ko'tarilganda reaksiyaning tezligi necha marta ortishini ko'rsatadi.

Harorat o'zgarganda reaksiya tezligining tez o'zgarishini faollanish nazariyasi tushuntirib beradi. Bu nazariyaga ko'ra ushbu reaksiyani amalga oshirishga yetarli energiya bor faol molekulalar (zarrachalar) gina kimyoviy reaksiyaga kirishadi. Nofaol zarrachalarga zaruriy qo'shimcha energiya berish yo'li bilan ularni faol zarrachalarga aylantirish mumkin–bu jarayon **aktivlanish** deyiladi. Faollanish usullaridan biri haroratni oshirish; harorat ko'tarilganda faol zarrachalar soni ko'payadi, shuning uchun reaksiya tezligi ham keskin ortadi.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalar molekulalarini (zarrachalarini) faol zarrachalarga aylantirish ushuni ularga berilishi lozim bo'lgan

energiya **faollanish energiyasi** deyiladi. U *Ea* bilan belgilanadi va tajriba yo‘li bilan aniqlanadi hamda kJ/mol da ifodalanadi.

Reaksiyaning tezligi faollanish energiyasining qiymatiga bevosita bog‘liq: agar u kichik bo‘lsa, u holda ma’lum vaqt ichidagi reaksiyada ko‘p sondagi zarrachalar energetik to‘siqni yengib o‘tadi va reaksiyaning tezligi yuqori bo‘ladi, lekin agar aktivlanish energiyasi katta bo‘lsa, u holda reaksiya sekin boradi.

Ionlar o‘zaro ta’sirlashganda faollanish energiyasi juda kichik bo‘ladi va ionli reaksiyalar juda katta tezlik bilan (amalda bir onda) boradi.

Kataliz va katalizatorlar haqida tushuncha

Kimyoviy reaksiyaning tezligini katalizatorlar yordamida oshirish mumkin, chunki haroratni oshirgandan ko‘ra katalizator ishlatgan afzalroq, bundan tashqari haroratni hamma vaqt ham oshirish mumkin emas.

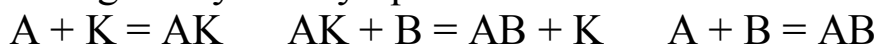
Kimyoviy reaksiyalarning tezligini o‘zgartiradigan moddalar **katalizatorlar** deyiladi. Ba’zi katalizatorlar reaksiyani tezlashtiradi—**musbat kataliz** yoki **kataliz**, boshqalari sekinlashtiradi—**manfiy kataliz** deyiladi.

Manfiy kataliz ko‘pincha ingibitorlash, reaksiya tezligini kamaytiruvchi manfiy katalizatorlar esa **ingibitorlar** deyiladi.

Katalizatorlar ishtirokidagi kimyoviy reaksiyalar **katalitik reaksiyalar** deyiladi. Katalizatorning o‘zi reaksiyalarda sarflanmaydi va oxirgi mahsulotlar tarkibiga kirmaydi. Katalizning ikki turi—gomogen (bir jinsli) va geterogen (bir jinsli emas) katalizlar bor.

Gomogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir fazali sistemani—gaz yoki suyuqlik sistemani hosil qiladi, katalizator bilan reaksiyaga kirishuvchi moddalar orasida chegara sirti bo‘lmaydi. Masalan: H_2O_2 ning tuzlar eritmasi ishtirokida parchalanishi.

Geterogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator turli fazalardan iborat sistemani hosil qiladi. Bunda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator orasida chegara sirti bo‘ladi. Odatda katalizator—qattiq modda, reaksiyaga kirishuvchi moddalar—gazlar yoki suyuqliklar bo‘ladi.



Ba’zi moddalar qattiq katalizatorlarning faolligini kamaytiradi yoki butunlay yo‘qotadi. Bunday moddalar katalitik zaharlar deyiladi. Masalan: As, Hg, Pb birikmalari, ionli birikmalar. Lekin o‘zi katalizator

bo'lmay turib, shu reaksiya katalizatorlarning ta'sirini ko'paytiradigan moddalar ham bor. Bu moddalar **promotorlar** deyiladi.

Mavzuga doir masala va mashqlar yechish

1-masala. Kimyoviy reaksiya eritmada $A+B \rightarrow C$ tenglamaga muvofiq boradi. Agar A moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi 1,2 mol/l bo'lib, reaksiya boshlanganidan 40 sek o'tgandan so'ng uning konsentratsiyasi 0,65 mol/l bo'lgan bo'lsa, shu reaksiyaning o'rtacha tezligini toping.

Yechish: O'rtacha tezlikni topish formulasiga qo'yib yechiladi.

$$\bar{v} = \frac{c_1 - c_2}{\Delta \tau} = \frac{1,2 - 0,65}{40} = 0,01375 \text{ mol/l}\cdot\text{s}.$$

Javob: reaksiyaning o'rtacha tezligi 0,01375 mol/l·s ga teng.

2-masala. Kimyoviy reaksiya eritmada $A+B \rightarrow C$ tenglama bo'yicha sodir bo'ladi. Agar A moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi 1,0 mol/l bo'lib, reaksiya boshlanganidan 15 min o'tgandan so'ng A moddaning konsentratsiyasi 0,85 mol/l ga kamaygan bo'lsa, shu vaqtda B moddaning konsentratsiyasi va ushbu reaksiyaning o'rtacha tezligi qanday bo'ladi?

Yechish: Reaksiya $A+B \rightarrow C$ tenglamaga muvofiq bo'lganligi uchun A modda konsentratsiyasi qancha kamaysa, B modda konsentratsiyasi ham shunchaga, ya'ni 0,85 mol/l ga kamayadi va eritmada B modda qolmaydi.

$$\bar{v} = \frac{c_1 - c_2}{\Delta \tau} = \frac{0,85}{15} = 0,0567 \text{ mol/l}\cdot\text{min}.$$

Javob: reaksiyaning o'rtacha tezligi 0,0567 mol/l·s ga teng.

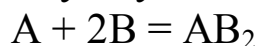
3-masala. Hajmi 8 l bo'lgan yopiq idishda 1 mol SO_2 va yetarlicha kislorod bo'lgan. Reaksiya boshlanganidan 6 sek vaqt o'tgandan keyin SO_2 0,5 mol miqdorga kamaygan. Reaksiyaning o'rtacha tezligi topilsin.

Yechish: 6 sek da modda 0,5 mol miqdorga kamaygan bo'lsa: $[\text{SO}_2] = 0,5/8 = 0,0625$ bo'ladi va $0,0625/6 = 0,0104 \text{ mol/l}\cdot\text{s}$.

Javob: reaksiyaning o'rtacha tezligi 0,0104 mol/l·s ga teng.

4-masala. A va B moddalar ta'sirlashganda AB_2 tarkibli modda hosil bo'ladi. Agar moddalar konsentratsiyalari ikki marta oshirilsa, reaksiya tezligi necha marta ortadi?

Yechish: Jarayonning kimyoviy reaksiyasi quyidagicha:



Reaksiyaning dastlabki tezligi quyidagicha aniqlanadi:

$$v_1 = k_1[A][B]^2$$

Konsentratsiya 2 marta oshirilganda esa:

$$v_2 = k_1[2A][2B]^2$$

Shular asosida reaksiya tezligi

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_1[2A][2B]^2}{k_1[A][B]^2} = 8$$

marta ortishini topamiz.

Javob: reaksiyaning tezligi 8 marta ortadi.

5-masala. Moddaning 10°C dagi parchalanish reaksiyasining tezlik konstantasi $k_{10}=1,08 \cdot 10^{-4}$, 60 °C dagi parchalanish reaksiyasining tezlik konstantasi $5,484 \cdot 10^{-2}$ bo'lsa, shu reaksiyaning 30 °C da parchalanish tezlik konstantasi va aktivlanish energiyasini toping?

Yechish: Arrenius tenglamasi asosida quyidagi tenglamalar sistemasini hosil qilamiz:

$$\begin{cases} 2,303 \lg k_{T_1} = \frac{A}{T_1} + B \\ 2,303 \lg k_{T_2} = \frac{A}{T_2} + B. \end{cases}$$

Birinchi tenglamani ikkinchisidan ayirsak:

$$2,303 \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

tenglama paydo bo'ladi. Berilgan qiymatlar asosida ushbu tenglamadan A ni topish mumkin ($T=T_0+t$):

$$\lg \frac{5,484 \cdot 10^{-2}}{1,08 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{A}{2,303} \right) \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{283} \right),$$

bundan $A=11744$. Olingan A qiymatni sistemadagi tenglamalardan biriga qo'yib, B ni topamiz:

$$2,303 \lg(1,08 \cdot 10^{-2}) = -\frac{11744}{283} + B; \quad B=32,349.$$

Reaksiya tezligining 30 °C dagi konstantasini topish uchun tenglamalardan biriga $T=273+30=303$ ni qo'yamiz:

$$2,303 \lg k_{30} = -\frac{11744}{303} + 32,349 = -38,759 + 32,349 = -6,41$$

yoki $k_{30} = 1,647 \cdot 10^{-3}$

Faollanish energiyasini formula yordamida topiladi:

$$\lg \frac{5,484 \cdot 10^{-2}}{1,08 \cdot 10^{-4}} = \frac{E_a}{8,314 \cdot 2,303} \left(\frac{1}{283} - \frac{1}{333} \right); E_a = 97,6 \text{ kJ/mol.}$$

Javob: aktivlanish energiyasi 97,6 kJ/mol ga teng.

Nazorat savollari:

1. Kimyoviy reaksiya eritmada $A+B \rightarrow C$ tenglamaga muvofiq borsa va A moddaning dastlabki konsentratsiyasi 0,98 mol/l, B moddaniki 0,82 mol/l bo'lib, 20 min dan so'ng B moddaning konsentratsiyasi 0,12 mol/l bo'lgan, A moddaning konsentratsiyasi qanchaga kamayadi va ushbu reaksiyaning o'rtacha tezligi qanday bo'ladi?

2. Reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining boshlang'ich konsentratsiyasi 1,6 mol/l bo'lib, 5 sek o'tgandan so'ng uning konsentratsiyasi 0,6 mol/l bo'lsa, reaksiyaning o'rtacha tezligi qanday bo'ladi?

3. Reaksiyaning temperatura koeffitsienti 2 bo'lsa, harorat 50 °C ga ortganda reaksiya tezligi necha marta ortadi?

13-amaliy mashg'ulot

Gidrometallurgik jarayonlarning mexanizmi bo'yicha misollar (2 soat)

Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi – fizik kimyo fanining kimyoviy reaksiyalarni vaqt mobaynida kechadigan jarayon sifatida o'rganadigan bo'limi. Kimyoviy reaksiyalarning mexanizmi esa shu jarayonlarning boshlanish nuqtasidan to mahsulot hosil bo'lgunga qadar kechadigan oraliq jarayonlarning bir-biriga mantiqiy bog'liq bo'lgan ma'lum tartibdagi ketma-ketligidir. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi aynan shu jarayonning sodir bo'lish mexanizmiga bog'liq. Kimyoviy reaksiyalarning mexanizmini bilmay turib hech qachon jarayonning tezligiga bevosita ta'sir etib bo'lmaydi. Kimyoviy jarayonlarning mexanizmi uni amalga oshiradigan sharoitlarga bog'liq. Murakkab kimyoviy reaksiyalar mexanizmini o'rganish kechayotgan jarayon qanday elementar bosqichlardan iboratligini va bu bosqichlar o'zaro bir-

biriga qay tarzda bog‘liqligini, qanday oraliq mahsulotlar hosil bo‘lishini va kimyoviy reaksiyaning tezligi qanday tartibdagi reaksiya qonuniyatiga bog‘liqligini aniqlashga imkon beradi. Kimyoviy reaksiyalarning kinetikasi va mexanizmini o‘rganishda shu jarayonda mavjud bo‘la oladigan mayda zarrachalar (masalan, erkin atom va radikallar, ionlar va faollashtirilgan molekulalar) uning o‘rganish obyekti bo‘lsa, mazkur zarrachalarning to‘qnashish ehtimolliklari va sharoitlari bu bo‘limning tadqiqot usuli hisoblanadi. Shu tushunchalarga asoslangan holda sodir bo‘lishi mumkin bo‘lgan reaksiyaning tartibi topiladi va uning matematik ifodasi (formulasi) keltirib chiqariladi. Shundan so‘ng matematik ifodani dasturlashtirilib ishlab chiqarish jarayoniga tatbiq etiladi.

Umuman olganda metallurgik jarayonlarda sodir bo‘ladigan kimyoviy reaksiyalarning mexanizmini umumiy ko‘rinishda 3 bosqichga bo‘lish mumkin. Bular:

- 1) reaksiyaga kirishuvchi ikki modda atom yoki molekulalarining bir-biri bilan to‘qnashishi;
- 2) kimyoviy reaksiyaning borishi;
- 3) hosil bo‘lgan mahsulotlarning reaksiya sirtidan ajralishi.

Shu bosqichlarga asoslanib, kimyoviy reaksiyalarning borish tartibi yoki maromini ham uchga bo‘lib o‘rganilgan. Ular:

1) diffuzion tartib, ya’ni ikki modda reaksiyaga kirishishi uchun ular birinchi navbatda bir-biri bilan to‘qnashishi zarur va bu holat kimyoviy reaksiyani sodir bo‘lishining eng asosiy shartidir. Diffuzion tarqalishni amalga oshirish maqsadida metallurgik jarayonlarda gazsimon moddalar uchun bosim oshiriladi; suyuq moddalar uchun intensiv ravishda pnevmatik, mexanik yoki pnevmomexanik usulda aralashtiriladi; qattiq moddalarda esa ularni maxsus maydalagich va tegirmonlarda maydalanib yanchiladi hamda birikmalarni bir-biriga aralashishini ta’minlash uchun shixtalar tayyorlanadi;

2) kinetik tartib, ya’ni jarayonning sodir bo‘lishi bir-biriga tegib turgan molekula va atomlarning kimyoviy ta’sirlashishiga bog‘liq, chunki molekulalar diffuziyasi to‘liq ta’minlangan sharoitda ikki modda bir-biri bilan ta’sirlashmasa kimyoviy mahsulotlarning unumi nolga teng bo‘ladi. Kinetik tartibga bog‘liq bo‘lgan jarayonlarning kimyoviy ta’sirlashish qobiliyatini oshirish maqsadida ularning faollanish energiyalari oshiriladi. Buning uchun reaksiya muhitning harorati oshiriladi yoki faollanish energiyasini kamaytirish maqsadida har xil katalizatorlar qo‘shiladi;

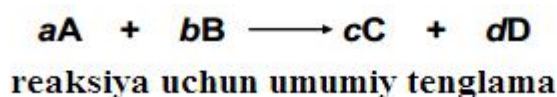
3) aralash tartib, ya'ni metallurgik jarayonning sodir bo'lishi ham diffuzion tartibga va ham kinetik tartibga bog'liq bo'lishi mumkin. Metallurgiyada uchraydigan ko'pchilik jarayonlar aynan aralash tartibda oqib o'tishi tajriba yo'llari bilan aniqlangan. Bunday jarayonlarga to'g'ri yondashuv maqsadida har ikki tartibga bog'liq bo'lgan jarayonlarning tezligini ta'minlash usullaridan to'liq foydalaniladi.

Barcha kimyoviy reaksiyalarning aynan qaysi tartibda oqib o'tayotganligini bilish uchun dastlab ularning mexanizmi ko'rib chiqiladi. Masalan, $aA + bB = cC + dD$ reaksiya uchun to'g'ri reaksiyaning tezligi $v = k[A]^m[B]^n$ formula orqali aniqlanadi. Bu yerda: k – tezlik konstantasi, m va n lar reaksiyaning tartiblari hisoblanadi. Tezlik konstantasi va reaksiyaning tartiblari tajriba yo'li bilan aniqlanadi. Reaksiyaning tartibi reaksiyani tenglashtirgandagi koeffitsiyentlar bilan har doim ham bir xil bo'lavermaydi.

Mavzuga doir masala va mashqlar yechish

1-masala. $aA + bB = cC + dD$ reaksiya uchun umumiy ravishda har bir reagentning miqdriga bog'liq bo'lgan tezlik tenglamalarini tuzing.

Yechish: Bunda har bir dastlabki reagentlarning vaqt birligi ichidagi sarfi manfiy ishora bilan, hosil bo'lgan moddalarning tezligi esa musbat ishora bilan beriladi.



$$\text{Tezlik} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = + \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = + \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

2-masala. $aA + bB = cC + dD$ reaksiya uchun nolinci, birinchi va ikkinchi tartibda oqib o'tish qonuniyatlarining tenglamalarini tuzing.

Yechish: Nolinci tartibli tezlik tenglamasi quyidagicha topiladi:

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^0$$

$$[A]_t - [A]_0 = - kt$$

Birinchi tartibli tezlik tenglamasi quyidagicha topiladi:

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \quad \ln [A]_0 - \ln [A]_t = kt$$

Ikkinchi tartibli tezlik tenglamasi quyidagicha topiladi:

$$\text{rate} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^2$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

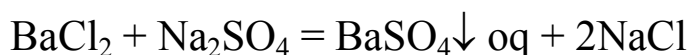
Nazorat savollari:

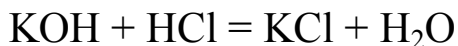
1. Kimyoviy reaksiyaning mexanizmi deganda nimani tushunasiz?
2. Metallurgik jarayonlari qanday tartiblarga bog‘liq?
3. Diffuzion va kinetik tartibda oqib o‘tadigan jarayonlar bir-birdan nimasi bilan farq qiladi?
4. Aralash tartibda oqib o‘tadigan reaksiyalarning tezligini oshirish maqsadida qanday chora-tadbirlarni amalga oshiriladi?

14-amaliy mashg‘ulot

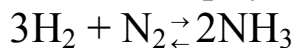
Muvozanat doimiyliklarini hisoblash misollari (2 soat)

Kimyoviy reaksiyalar qaytmaslik va qaytarlik xususiyatlariga qarab ikki turga bo‘linadi. Faqat bir yo‘nalishda boradigan va reaksiyaga kirishayotgan boshlang‘ich moddalar oxirgi mahsulotlarga to‘liq aylanadigan reaksiyalar qaytmas reaksiyalar deyiladi. Qaytmas reaksiyalarda cho‘kma tushishi, gaz modda ajralib chiqishi va kam dissotsiylanadigan modda hosil bo‘lishi mumkin, masalan,





Bir vaqtning o'zida bir–biriga teskari ikki yo'nalishda boradigan reaksiyalar qaytar reaksiyalar deyiladi. Qaytar reaksiyalarda tenglik ishorasi o'rniga qarama–qarshi strelka qo'yiladi, masalan,



Texnikada qaytar reaksiyalar afzal bo'lmaydi. Shu sababli ular turli usullar–harorat, bosim va boshqalarni o'zgartirish bilan amalda qaytmas qilinadi.

Qaytar reaksiyalar oxirigacha bormaydi va kimyoviy muvozanat qaror topishi bilan tugallanadi. Masalan, NH_3 sintezi reaksiyasida vaqt birligi ichida qancha molekula NH_3 hosil bo'lsa shuncha NH_3 azot bilan vodorodga ajraladigan holatda muvozanat qaror topadi. Demak, kimyoviy muvozanatga reaksiyaga kirishayotgan moddalar sistemasining to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezligi o'zaro teng bo'lgan holati, deb ta'rif berish mumkin.

Muvozanat holatida to'g'ri reaksiya ham, teskari reaksiya ham to'xtamaydi, shuning ushun bunday muvozanat **dinamik muvozanat** deyiladi. Ikkala reaksiyaning ta'siri bir–birini yo'qotgani sababli reaksiya aralashmada sezilarli o'zgarishlar sodir bo'lmaydi:

Reaksiyaga kirishayotgan barcha moddalarning–boshlang'ich moddalarning ham, hosil bo'ladigan moddalarning ham konsentratsiyalari o'zgarmasligicha qoladi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning kimyoviy muvozanat topgandagi konsentratsiyasi **muvozanat konsentratsiyasi** deyiladi. Ular odatda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning o'rta qavsga olingan formulalari bilan belgilanadi, masalan, $[\text{H}_2]$, $[\text{N}_2]$, $[\text{NH}_3]$, muvozanatmas konsentratsiyalar esa $C \text{ H}_2$, $C \text{ N}_2$, $C \text{ NH}_3$ kabi belgilanadi.

Kimyoviy muvozanat holatiga reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi, harorat, gazsimon moddalar uchun esa bosim ham ta'sir etadi. Bu parametrlardan bittasi o'zgarganida muvozanat buziladi va reaksiyaga kirishayotgan barcha moddalarning konsentratsiyalari yangi muvozanat qaror topgunga qadar o'zgaraveradi, bu muvozanat konsentratsiyalarining boshqa qiymatlarida qaror topadi. Reaksiya sistemasining bir muvozanat holatidan boshqasiga bunday o'tishi **kimyoviy muvozanatning siljishi** yoki **surilishi** deyiladi. Agar sharoit o'zgarganida oxirgi moddalarning konsentratsiyalari ko'paysa,

muvozanat reaksiya mahsulotlari tomonga siljigan bo'ladi, agar boshlang'ich moddalarning konsentratsiyasi ko'paysa, u holda muvozanat boshlang'ich moddalar hosil bo'lishi tomoniga siljigan bo'ladi.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi, harorat va bosim (gazlardagi reaksiyalarda) o'zgarganda kimyoviy muvozanatning siljish yo'nalishi umumiy qoida bilan aniqlanadi, bu qoida **siljuvchan muvozanat tamoyili** yoki **Le–Shatelye tamoyili** deb ataladi.

1-misol. $2A + B = C$ reaksiyada muvozanat qaror topgandan so'ng A, B, C moddalarning muvozanat konsentratsiyalari mos ravishda 2, 3, 2 mol/l ga teng bo'lsa, reaksiyaning muvozanat doimiyligini toping.

Yechish: Reaksiyaning muvozanat doimiyligi quyidagi formula orqali topiladi:

$$K_M = \frac{[C]}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{2}{2^2 \cdot 3} = \frac{1}{6} = 0,167$$

Reaksiyaning muvozanat doimiyligi qiymati shu reaksiya qaysi tomonga siljiyotganligini bildiradi. Masalan:

1) $K_M < 1$ bo'lsa, reaksiyada hosil bo'layotgan mahsulotlar kam, dastlabki moddalar miqdori ko'pligini bildiradi, ya'ni kimyoviy reaksiyada muvozanat chapga siljigan;

2) $K_M > 1$ bo'lsa, reaksiyada hosil bo'layotgan mahsulotlar ko'p, dastlabki moddalar miqdori kamligini bildiradi, ya'ni kimyoviy reaksiyada muvozanat o'ng tomonga siljigan;

3) $K_M = 1$ bo'lsa, reaksiyada hosil bo'lgan mahsulotlar bilan dastlabki moddalar miqdori tengligini bildiradi, ya'ni kimyoviy reaksiyada muvozanat qaror topgan yoki sistema muvozanat holatida.

2-misol. $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$ reaksiyada, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning dastlabki konsentratsiyalari mos ravishda 3; 4 mol/l ga teng. Agar reaksiya natijasida NaOH ning 75 % qismi sarflangan bo'lsa, sistemada muvozanat qaror topgandan so'ng, muvozanat doimiysi qanchaga teng bo'ladi?

Yechish. Dastlab reaksiyaga kirishgan NaOH ning miqdorini topamiz:

$$4 \cdot 0,75 = 3 \text{ mol/l NaOH}$$

Endi bu qiymatdan foydalanib har bir moddaning muvozanat holatdagi konsentratsiyasini topamiz. Shuni esda saqlash kerakki,

muvozanat holatdagi konsentratsiyaning qiymati dastlabki konsentratsiyaning qiymatidan reaksiyaga kirishgan qiymatni ayirilib topiladi. Bunday masalalarning yechilishini osonlashtirish maqsadida ularning jadval ko‘rinishida yozilishi ayni muddao bo‘ladi:

H ₂ SO ₄	2NaOH	Na ₂ SO ₄	2H ₂ O	Tegishli moddalar
3	4	-	-	Dastlabki miqdori
x	3	x	2x	Reaksiyaga kirishgan miqdori
3-x	4-3=1	x	2x	Muvozanat holatdagi miqdori

Reaksiyaga muvofiq jadvaldagi noma'lum sonni (x ni) aniqlaymiz:

2 mol NaOH uchun ----- 1 mol H₂SO₄ kerak

3 mol NaOH uchun ----- x mol H₂SO₄ kerak

$$x = (3 \cdot 1) / 2 = 1,5 \text{ mol/l}$$

H ₂ SO ₄	2NaOH	Na ₂ SO ₄	2H ₂ O	Tegishli moddalar
3	4	-	-	Dastlabki miqdori
1,5	3	1,5	2 · 1,5 = 3	Reaksiyaga kirishgan miqdori
3-1,5=1,5	4-3=1	1,5	2 · 1,5 = 3	Muvozanat holatdagi miqdori

Endi har bir muvozanat holatdagi konsentratsiyalardan foydalanib reaksiyaning muvozanat konstantasini topamiz:

$$K_{\text{muv}} = \frac{[\text{Na}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{NaOH}]^2} = \frac{1,5 \cdot 3^2}{1,5 \cdot 1^2} = \frac{13,5}{1,5} = 9$$

Javob: Sistemaning muvozanat doimiysi $K_{\text{muv}} = 9$ ga teng.

Vazifa

1. Muvozanat holatda turgan $A+B=C+D$ sistemadagi moddalarning muvozanat holatdagi konsentratsiyalari mos ravishda 4; 5; 4; 2 mol/l ni tashkil etadi. Shu sistemaning muvozanat doimiysini toping.

2. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl}$ sistemada moddalarning muvozanat konsentratsiyalari mos ravishda 2:2:3:4 mol/l kabi nisbatda bo‘lsa, reaksiyaning muvozanat konstantasini toping.

3. $\text{HNO}_3 + \text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyada, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning dastlabki konsentratsiyalari mos ravishda 5; 6 mol/l ga teng. Agar reaksiya natijasida KOH ning 80 % qismi sarflangan bo'lsa, sistemada muvozanat qaror topgandan so'ng, muvozanat doimiysi qanchaga teng bo'ladi?

Nazorat savollari:

1. Qaytmas reaksiya deganda nimani tushunasiz?
2. Reaksiyaning muvozanat doimiyligi qanday formula orqali aniqlanadi?
3. Qaytar reaksiyalarning qonuniyatlarini bilishning sanoatda nima ahamiyati bor?

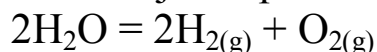
15-amaliy mashg'ulot

Potensial – pH (Purbe) diagrammasini tuzish qoidalar. Suv uchun Purbe diagrammasi (2 soat)

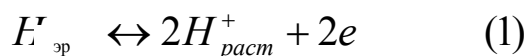
Eh-pH (Purbe) diagrammalari qattiq faza va suvli eritmalarni saqlovchi sistemalarda muvozanat holatlarni grafik tarzda ifodalash uchun ishlatiladi (qulaydir). Diagrammalar yordamida potensial (Eh) va pH ko'rsatkichlariga bog'langan holda sistemalarda termodinamik jihatdan turg'un holatlarni ko'rsatish imkoniyatlari bor.

Suv uchun Eh-pH diagrammasi

Suv faqat erituvchi emas, balki barcha gidrometallurgik jarayonlar boradigan muhitdir. Suv kuchli tiklovchi moddalar bilan vodorod ajratib, kuchli oksidlovchilar bilan kislorod ajratib parchalanishi mumkin.



Suvning tiklanish muvozanatini quyidagi yarim reaksiya orqali ifodalash mumkin:



Normal sharoitlarda (298 °C) reaksiyaning potensiali quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$Eh = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \right)$$

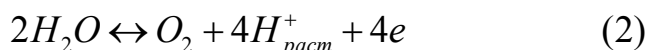
Tenglamada: E^0 – vodorodning standart potentsiali, a – vodorod ionlarining faolligi, P_{H_2} – vodorodning parsial bosimi

$$Eh = E_{H^+/H_2}^0 + 0,059 \lg a_{H^+} - 0,0295 \lg P_{H_2}$$

Normal sharoitlarda $E_{H^+/H_2} = 0$ va $P_{H_2} = 1 \text{ amM}$, va $\lg a_{H^+} = pH$, quyidagi tenglikni hosil qilamiz $Eh = -0,059 \text{ pH}$.

Shunday qilib (1) reaksiya uchun Eh - pH bog'liqligini grafik tarzda diagrammada **ab** to'g'ri chizig'i bilan ifodalash mumkin va bu to'g'ri chiziqning og'ish burchagining tangensi $-0,059$ ga teng pH ko'rsatkich 0 dan 14 gacha o'zgarganda potensial ko'rsatkichi 0 dan $-0,826$ gacha o'zgaradi.

Suv ham barcha kimyoviy birikmalar kabi oksidlanadi:



Reaksiyaning potentsiali quyidagi tenglama bilan ifodalani:

$$Eh = E_{H^+/H_2}^0 + \left(\frac{0,059}{4} \right) \lg a_{H^+}^4 \quad (npuP_{O_2} = 1 \text{ amM})$$

Tiklanish reaksiyasi (1) boradigan vodorod standart elektrodidan va oksidlanish reaksiyasi (2) boradigan elektroddan tashkil topgan elementning E.Yu.K. ning standart ko'rsatkichi quyidagiga teng bo'lganda

$E^0 = E_{H^+/H_2}^0 - E_{O_2/H_2O}^0$, $E_{H^+/H_2}^0 = 0$, bu holda $E^0 = -E_{O_2/H_2O}^0$ va quyidagi tenglamaga binoan

$$\Delta G = -nFE^0 \Rightarrow E^0 = \frac{\Delta G}{(nF)}$$

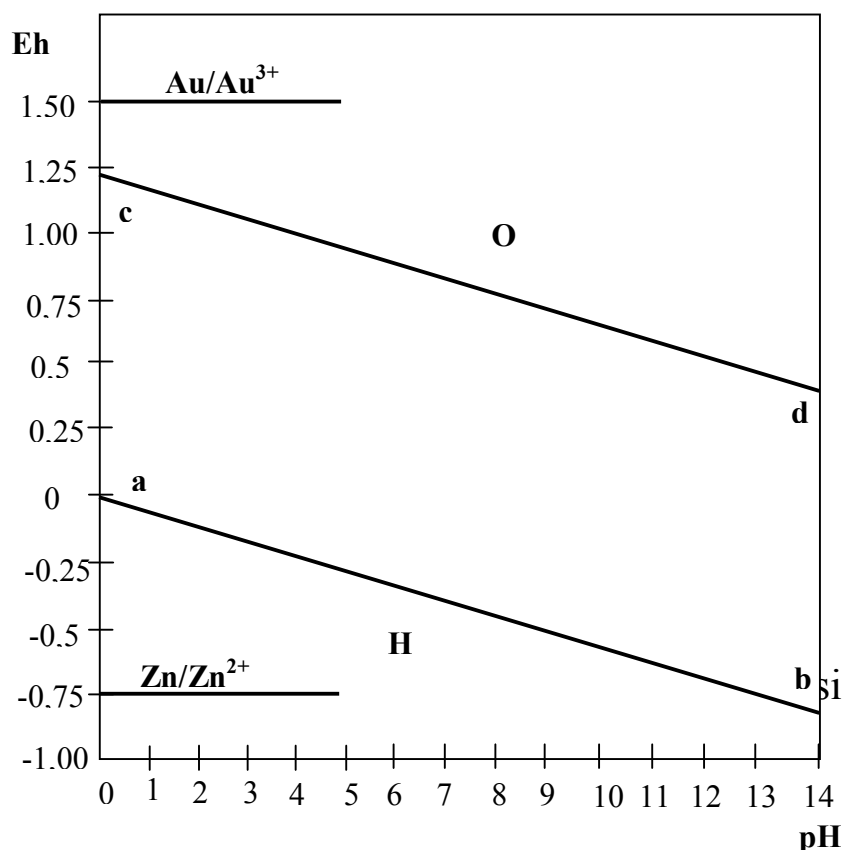
$$\Delta G_{reak}^0 = \Delta G_{O_2}^0 + 4\Delta G_{H^+}^0 - 2\Delta G_{H_2O}^0 = 0 + 4 \cdot 0 - 2(-237,2)$$

$$\Delta G_{reak}^0 = 474,4 \text{ kKJ / mol} \text{ va } E^0 = \frac{474,4}{(4 \cdot 96,49)} = 1,23 \text{ B,}$$

bu holda (2) reaksiyaning potentsiali quyidagicha ifodalanadi

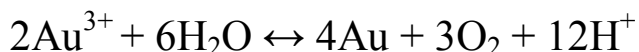
$$Eh = 1,23 + \left(\frac{0,059}{4} \right) \lg a_{H^+}^4 \text{ yoki}$$

$$Eh = 1,23 - 0,059 \text{ pH.}$$



Bu bog‘liqlik diagrammada **cd** to‘g‘ri chiziq bilan ko‘rsatilgan. pH ko‘rsatkichisi 0 dan 14 gacha o‘zgarganda potensial ko‘rsatkichisi 1,23 dan 0,404 gacha o‘zgaradi.

Potensial H_2/H^+ (ab) chizig‘idan past bo‘lgan barcha tiklovchilar va potensial H_2O/O_2 (cd) chizig‘ida yuqori bo‘lgan oksidlovchilar suvni parchalaydi. Masalan rux pH ko‘rsatkichining keng chegarasida suvni parchalaydi. Oltin ionlari esa suvdan kislorodni siqib chiqaradi, chunki quyidagi reaksiya uchun



standart potensial +1,5 V teng.

Nazorat savollari:

1. Hidrometallurgiyada Purbe diagrammasi nima maqsadda qo‘llaniladi?
2. Vodorodning oksidlanish potentsiali nechaga teng?
3. Kislorodning oksidlanish potentsiali nechaga teng?

16-amaliy mashg'ulot

Alyuminiy – suv sistemasi uchun Purbe diagrammasi (2 soat)

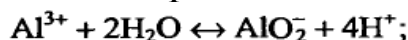
Alyuminiy – suv sistemasining qattiq fazasida elementar alyuminiy va alyuminiy gidroksid (oksid), suyuq fazasida Al^{3+} va AlO_2^- (aniqrog'i $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) komponentlari mavjud bo'ladi. Shuning uchun eritmadagi ionlar orasidagi muvozanat shartlarini ko'rib chiqish zarur.

Hisoblashlar mobaynida birikma va ionlar Gibbs energiyalarining standart qiymatlari qabul qilingan:

Birikma yoki ion	$\text{Al}(\text{OH})_3$ gidrargillit	Al^{3+} (suvda)	AlO_2^- (suvda)	H_2O
ΔG° , kJ/mol	- 1160,2	- 481,4	- 839,7	- 237,2

Eritmada Al^{3+} va AlO_2^- ionlari orasidagi muvozanat.

Al^{3+} va AlO_2^- ionlarining faolliklari orasidagi bog'liqligi quyidagi reaksiyaning muvozanati bilan aniqlanadi:



$$\Delta G^\circ = -839,7 - (-481,4) - 2(-237,2) = 116,1 \text{ kJ/mol};$$

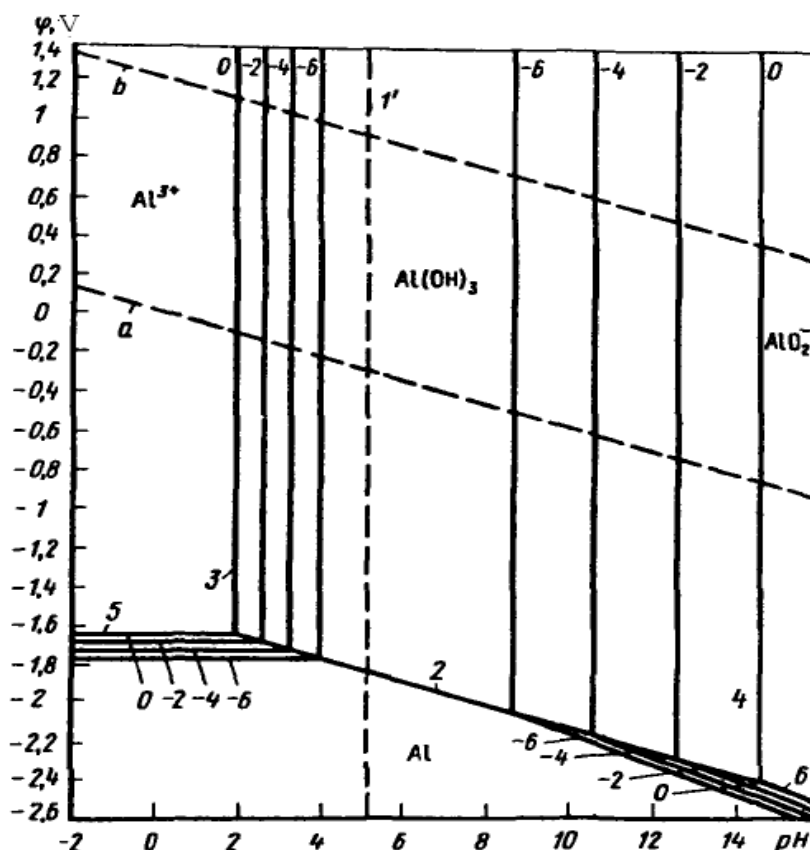
$$\lg K_a = \lg \frac{a_{\text{AlO}_2^-} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Al}^{3+}}} = -\frac{116100}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = -20,3;$$

$$\lg(a_{\text{AlO}_2^-} / a_{\text{Al}^{3+}}) = -20,3 + 4\text{pH}.$$

Ko'rib chiqilayotgan reaksiyada oksidlanish-qaytarilish jarayonlari yo'q, ionlar orasidagi muvozanatga doir munosabat potensialga bog'liq bo'lmay, faqatgina pH funksiyasi bilan ifodalanadi. Suvli fazalarda turli xil ionlar saqlagan sistemalar uchun diagrammalar tuzish natijasida muvozanat vaqtidagi ionlarning faolliklari bir-biriga teng bo'lgan tenglamalar asosida yechiladi:

Agar $a(\text{Al}^{3+}) = a(\text{AlO}_2^-)$ bo'lsa, u holda $\lg(a(\text{AlO}_2^-)/a(\text{Al}^{3+})) = 0$ va $\text{pH} = 20,4 / 4 = 5,07$ ga teng bo'ladi.

Diagrammada bu munosabat ordinata o'qiga parallel chiziqlar bilan tasvirlangan. Bunda $\text{pH} = 5,07$. Diagrammada 1^l chizig'idan chap tomonda ($\text{pH} < 5,07$) eritmada asosan Al^{3+} ionlari ishtirok etadi, o'ng tomonda esa ($\text{pH} > 5,07$ bo'lganda) AlO_2^- anionlari qatnashadi.



16.1-rasm. Alyuminiy – suv uchun ϕ – pH diagrammasi.

Al – Al(OH)₃ muvozanati. Al va H₂O orasidagi o‘zaro ta’sirlashuv reaksiyasi gidrargillit hosil bo‘lishi bilan boradi:

$$\begin{aligned}
 & \text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-; \\
 & \Delta G^\circ = -1160,2 + 3 \cdot 237,2 = -448,6 \text{ kJ/mol}; \\
 & \phi^\circ = \Delta G^\circ / (nF) = -448600 / (3 \cdot 96493) = -1,55 \text{ V}; \\
 & \phi = -1,55 + (0,059/3) \lg a_{\text{H}^+}^3 \text{ yoki} \\
 & \phi = -1,55 - 0,059 \text{ pH}.
 \end{aligned}$$

Yuqorida kelib chiqqan tenglamaga mos ravishda ϕ – pH diagrammada Al va Al(OH)₃ orasidagi muvozanat suvning barqaror mintaqasida chegaralangan egri chiziqlarga mos ravishdagi chiziqlar bilan tasvirlangan (8.1-rasm, 2-chiziq).

Al – Al(OH)₃ muvozanat chiziqlari suvning barqarorlik hududlari ostida joylashganligiga qaramay, alyuminiy pH ning suv mavjud bo‘lgan barcha intervallarida termodinamik nuqtayi nazardan beqaror moddadir. Lekin kimyoviy korroziya odatdagi haroratda asta-sekinlik bilan alyuminiyli oksid parda hosil bo‘lishi bilan oqib o‘tadi.

Al^{3+} va $Al(OH)_3$ orasidagi muvozanat. Jarayonning kimyoviy reaksiyasi va ushbu reaksiyaning muvozanat holati tenglamalari quyidagicha yoziladi:



$$\Delta G^\circ = -1160,2 - 3(-237,2) - (-481,4) = 32,8 \text{ kJ/mol};$$

$$\lg K_a = \lg(a_{H^+}^3 / a_{Al^{3+}}) = -32800 / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 298) = -5,75;$$

$$\lg a_{Al^{3+}} = 5,75 - 3pH.$$

Hosil bo'lgan tenglamadan shuni kuzatish mumkinki, gidrargillit bilan muvozanatda turgan Al^{3+} ionlarining faollik logarifmi pH ning chiziqli funksiyasi hisoblanadi. Har bir $\lg a(Al^{3+})$ qiymati potensialning barcha qiymatlarida gidroksid hosil bo'lishining aniqlangan pH qiymatiga mos keladi. Masalan, $\lg a(Al^{3+}) = 0$ bo'lsa, u holda $pH = 1,92$; yoki $\lg a(Al^{3+}) = -4$ bo'lsa, u holda $pH = 3,25$ va hokazo. Shunday qilib, bu diagrammadan shuni ko'rish mumkinki, Al^{3+} ionining faolligi ortgani sari gidroksidning hosil bo'lish pH ko'rsatkichi kamayib boradi.

$Al(OH)_3$ va AlO_2^- anioni orasidagi muvozanat. Jarayonning kimyoviy reaksiyasi va muvozanat holatining tenglamalari quyidagicha:



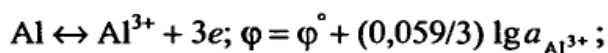
$$\Delta G^\circ = -237,2 - 839,7 - (-1160,2) = 83,3 \text{ kJ/mol};$$

$$\lg K_a = \lg(a_{AlO_2^-} a_{H^+}) = -83300 / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 298) = -14,6;$$

$$\lg a_{AlO_2^-} = -14,6 + pH.$$

$Al - Al(OH)_3$ muvozanati kabi bu muvozanat sistemasida ham har bir $\lg a(AlO_2^-)$ faollikning qiymati gidroksid hosil bo'lishining pH kattaligiga mos keladi. Shunga binoan, diagrammada ordinata o'qiga parallel chiziqlar keltirilgan bo'lib, ular uchun $\lg a(AlO_2^-)$ ning qiymalari mos ravishda 0; - 2; - 4; - 6 ga teng bo'ladi (4-chiziq).

$Al - Al^{3+}$ muvozanati. Al^{3+} ionlari alyuminiyning oksidlanish mahsulotlari hisoblanadi:



$$\varphi^\circ = -1,663 \text{ V} \quad \varphi = -1,663 + 0,0197 \lg a_{Al^{3+}}$$

Ko'rilayotgan reaksiya uchun potensial – Al^{3+} ionlarining faollik logarifmining chiziqli funksiyasi eritmaning pH qiymatiga bog'liq emas. Shuning uchun har bir $\lg a(Al^{3+})$ qiymatiga potensialning aniqlangan qiymati mos keladi. Alyuminiy va Al^{3+} ionlari orasidagi muvozanat diagrammada absissa o'qiga parallel chiziqlarda ifodalangan (16.1-rasm, 5-chiziq).

Al va AlO_2^- ionlari orasidagi muvozanat. AlO_2^- ionlarining hosil bo'lishini quyidagi reaksiyaning oqib o'tishi bilan tushuntiriladi:

$$\begin{aligned} \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} &\leftrightarrow \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \\ \Delta G^\circ &= -839,7 - 2(-237,2) = -365,3 \text{ kJ/mol}; \\ \varphi^\circ &= -1,262 \text{ V}; \quad \varphi = -1,262 + (0,059/3)\lg(a_{\text{AlO}_2^-} a_{\text{H}^+}^4); \\ \varphi &= -1,262 + 0,0197\lg a_{\text{AlO}_2^-} - 0,0788 \text{ pH}. \end{aligned}$$

Ko‘rilayotgan reaksiyaning muvozanat potentsiali AlO_2^- ioni va pH ning faollik funksiyasi hisoblanadi. Har bir muvozanatda turgan ionlar uchun faollik qiymati 0,0788 burchak koeffitsiyenti bilan ifodalangan to‘g‘ri chiziqlar orqali tasvirlanadi (6-chiziq).

Nazorat savollari:

1. Alyuminiy kislotali muhitda qanday birikmalarni hosil qiladi?
2. Ishqoriy muhitda alyuminiy qanday birikmalarni hosil qiladi?
3. Alyuminiyning sirtida oksid parda hosil qilib korroziyalanmasligini qanday qilib tushuntirasiz?

17-amaliy mashg‘ulot

Rux – suv sistemasi uchun Purbe diagrammasi (2 soat)

Ko‘pchilik elektrkimyoviy jarayonlar suv va havo ishtirokida boradi. Elektrodda muvozanat potentsialini hosil qilish uchun barcha qo‘shimcha reaksiyalarning sodir bo‘lishini oldini olish kerak.

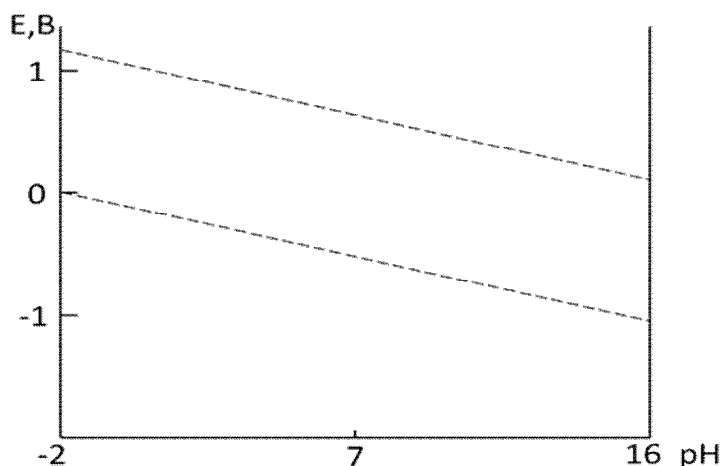
Har qanday elektrodning muvozanat potentsialini aniqlash uchun shu elektrodning standart potentsiali va erituvchi ishtirokida boradigan elektrkimyoviy reaksiyalar potentsiallari nisbati olinadi.

Metall holdagi rux, uning ioni va suvning pH ning har xil qiymatidagi o‘zaro ta‘sirini ko‘rib chiqamiz.

Diagrammani tuzish uchun quyidagilarni bilish zarur:

- oksidlanish, qaytarilish, kompleks hosil bo‘lishi va cho‘kish kabi reaksiyalarni bilish kerak;
- ularning miqdoriy tavsifini bilish kerak;
- E - pH koordinatalarida grafik tasvirlashni bilish kerak.

Purbe diagrammasi konsentratsiyaning ikki tartibga farqlanadigan to'rtta qiymati uchun tuziladi: 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} , 10^0 .



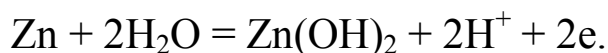
17.1-rasm. Oddiy rux metalining anodli qutblanish diagrammasi.

1) Nordon eritmalarida rux elektrodining sirtida anodli qutblanish (polyarizatsiya) jarayoni oddiy gidratlangan rux ionlari hosil bo'lishi bilan boradi: $Zn = Zn^{2+} + 2e$.

Bu reaksiyaning muvozanat potentsiali pH ga bog'liq emas va Purbe diagrammasida pH o'qiga parallel bo'lgan to'g'ri chiziq ko'rinishida tasvirlanadi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

2) pH qiymati oshishi bilan anod reaksiyasining tabiati o'zgaradi:



Bu reaksiyaning muvozanat potentsiali rux ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasdan, balki eritmaning pH qiymatiga bog'liq.

Bu reaksiyaning muvozanat potentsialining chizig'i diagrammada 59 mV/1pH mintaqada qiyalik burchagi hosil qiladi.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 = E^0 - 0,059pH$$

3) pH qiymatining oshishi bilan rux ionlaridan rux gidroksidi olinishi mumkin: $Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H^+$. Bu reaksiyaning muvozanat doimiyligi:

$$K = \frac{a_{Zn(OH)_2} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{H_2O}^2} \quad K = \frac{a_{H^+}^2}{a_{Zn^{2+}}} \quad \lg K = \frac{2 \lg a_{H^+}}{\lg a_{Zn^{2+}}} \quad \lg K = -11,26$$

$$pH = \frac{11,26 - \lg a_{Zn^{2+}}}{2} \quad a_{Zn^{2+}} = 1 \quad pH = 5,63.$$

Purbe diagrammasida rux ionlari va rux gidroksidi orasidagi muvozanatni belgilovchi chiziq rux ionlarining faolligi 1 ga teng bo'lganda pH ning qiymati 5,63 ga teng bo'lganini ko'rish mumkin. Rux ionlarining faolligi kamayganda bu chiziq pH ning yuqori qiymatlaridagi mintaqalar bilan kesishadi.

4) kuchli ishqoriy eritmalarda rux gidroksidi $Zn(OH)_2$ sinkatlar hosil qilib eriydi: $Zn(OH)_2 = ZnO_2^{2-} + 2H^+$. Bu reaksiyaning muvozanat doimiyligi quyidagicha aniqlanadi:

$$K = \frac{a_{ZnO_2^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Zn(OH)_2}} \quad \lg K = -29,48 \quad pH = \frac{29,48 + \lg a_{ZnO_2^{2-}}}{2}$$

При $a_{ZnO_2^{2-}} = 1$, $pH = 14,74$.

Bu chiziq Purbe diagrammasida rux gidroksidi va sinkat ionlari orasida muvozanat vujudga kelganda tasvirlangan. Bunda $pH=14,74$ bo'lganda vertikal chiziq ko'rinishiga ega. Sinkat ionlarining faolligi kamayishi bilan bu chiziq pH ning kichik qiymatli sohalari bilan kesishadi.

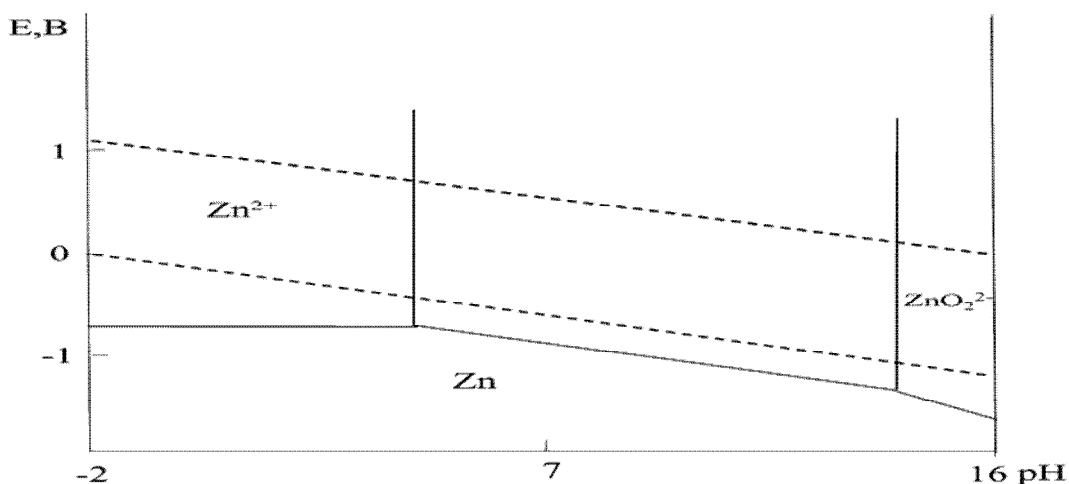
5) Sinkat ionlari kuchli ishqoriy eritmalarda ruxning anodli qutblanishi (polyarizatsiyasi) natijasida hosil bo'ladi. Jarayonning kimyoviy reaksiyasi quyidagicha: $Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$.

Bu reaksiyaning muvozanat potentsiali quyidagi formulalar orqali aniqlanadi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{ZnO_2^{2-}} \cdot a_{H^+}^4}{a_{Zn} \cdot a_{H_2O}^2}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{ZnO_2^{2-}} - 0,118 pH$$

Bu reaksiyaning muvozanat potentsiali rux ionlarining konsentratsiyasiga va pH ning qiymatiga bog'liq. Uning chizig'i Purbe diagrammasida 118 mV/1pH burchak koeffitsiyenti qiyaligida joylashgan.



17.2-rasm. Zn – suv sistemasi uchun Purbe diagrammasi.

Nazorat savollari:

1. Rux metali kislotali muhitda qanday birikmalarni hosil qiladi?
2. Ishqoriy muhitda rux metali qanday birikmalarni hosil qiladi?
3. Rux metalining amfoterlik xususiyatini qanday qilib izohlaysiz?

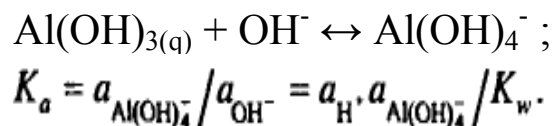
18-amaliy mashg'ulot

Ayrim sanoat tanlab eritish jarayonlarining termodinamikasi (2 soat)

Ma'lumki, alyuminiy metali barcha metallar ichida litosferada tarqalishi jihatidan asosiy o'rinni egallaydi. Klark ko'rsatkichi bo'yicha alyuminiyning yerning tosh qobig'idagi o'rtacha miqdori 8,8 % ni tashkil etadi. Ehtiyoji bo'yicha ham alyuminiy metali oldingi o'rinlarni egallaydi. Alyuminiy metali ko'p tarqalgan metall bo'lishiga qaramay, uni tayyor metall holigacha ajratib olish uchun juda ko'p elektr energiyasi talab etadi. Hozirgi vaqtda elektr energiyasining narxi dunyo

bozorida ortib borayotganligi sababli unga bog‘liq bo‘lgan barcha mahsulotlarning ham tannarxiga sezilarli darajada ta’sir etyapti. Alyuminiy ham bundan mustasno emas. Bundan kelib chiqadiki, alyuminiyning ishlab chiqarilishida elektr energiyasini ko‘p talab etmaydigan boshqa bir gidrometallurgik usulni tadqiqi qilish hozirgi zamon alyuminiy metallurgiyasining dolzarb muammosiga aylandi.

Alyuminiy tabiatda oksidli minerallar ko‘rinishida uchraydi. Ular: korund, glinozem va boksitli rudalardir. Mazkur minerallardan dastlab sof alyuminiy oksidini ajratib olish maqsadida gidrometallurgik ishlov beriladi. Masalan, boksitli rudalarning asosiy minerali bo‘lmish – Gibbsit minerali ($\text{Al}(\text{OH})_3$ – gidrargillit) natriy gidroksid eritmasi bilan qayta ishlanganda uni qattiq fazadan eritma fazasiga o‘tkazish umkoniyati vujudga keladi. Gibbsit mineralining erish reaksiyasi quyidagicha:



Muvozanatda turgan eritmada tajriba yo‘li bilan NaOH, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, shuningdek Na_2CO_3 larning miqdorlari aniqlandi (bu yerda Na_2CO_3 havo tarkibidagi CO_2 ning yutilishidan oz miqdorda hosil bo‘lgan). Tajribalardan olingan ma’lumotlardan faollikni emas, balki konsentratsiyalar nisbatini hisoblashda foydalanildi:

$$K^{\sim} = m(\text{Al}(\text{OH})_4^-) / m(\text{OH}^-)$$

Bu yerda: $m(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$ va $m(\text{OH}^-)$ – molyal konsentratsiyalar, mol/1000 g H_2O .

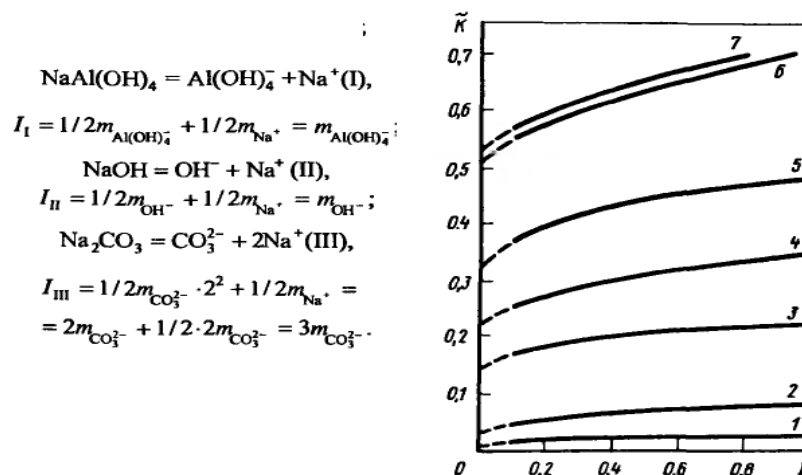
$K^{\sim}$ kattaligi NaOH va $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ konsentratsiyalari ortishi bilan oshib boradi. K_a ning haqiqiy doimiyligiga o‘tish uchun faollik koeffitsiyentini topish kerak:

$$K_a = K^{\sim} (\gamma((\text{Al}(\text{OH})_4^-) / \gamma(\text{OH}^-))$$

Biroq $\gamma((\text{Al}(\text{OH})_4^-)$ ning qiymatlari haqida ma’lumotlar yo‘q, shuning uchun hisoblash ishlarida $K^{\sim}$ ni eritmaning ion kuchiga bog‘liqlik qiymatlaridan foydalanildi. Ion kuchi kattaligi eritma konsentratsiyasiga proporsional ravishda o‘zgaradi:

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2$$

Shuning uchun $m_1 = m_2 = \dots m_n = 0$ bo‘lganda $I = 0$ bo‘ladi. Eritmadagi turli xil ionlar konsentratsiyalari orasidagi munosabat va ularning ion kuchi bilan bog‘liqligi quyidagi reaksiya stexiometriyasi orqali aniqlanadi:



18.1-rasm. Gibbsit mineralini natriy gidroksid eritmasi bilan tanlab eritishning konsentratsion muvozanat doimiysi $\tilde{K}$ ni eritmaning ion kuchi - I ga bog'liqligi (turli haroratlarda, °C: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 45; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100; 7 – 120).

Eritmaning ion kuchi $I = I_I + I_{II} + I_{III}$ ga teng bo'ladi, shuning uchun bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$I = m_{\text{Al(OH)}_4^-} + m_{\text{OH}^-} + 3m_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

$K_a = f(1/T)$ ning haroratga bog'liqligini reaksiyaning ΔG° , ΔH° va ΔS° qiymatlari hamda ularning bir nechta bog'liqlik formulalari bilan aniqlanadi:

$$\lg K_a = - \Delta G^\circ / (2,303RT);$$

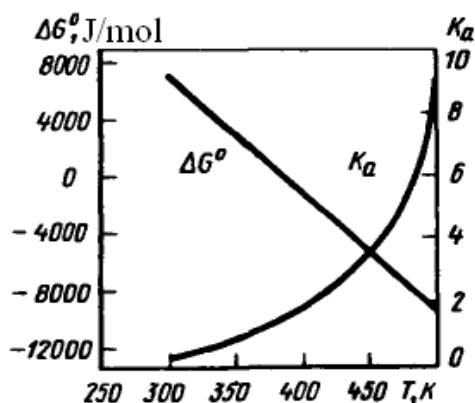
$$\lg K_a = - \Delta H^\circ / (2,303RT) + \Delta S^\circ / (2,303R).$$

Tajiba natijalariga ishlov berilgandan so'ng:

$$\lg K_a = - 30700 / (2,303 \cdot 8,314T) + 4,11;$$

Shunday qilib, gibbsitning erish reaksiyasi endotermik, $\Delta H^\circ = 30700 \text{ J/mol}$, $\Delta S^\circ = 78,7 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ va $\Delta G^\circ = 30700 - 78,7T \text{ J/mol}$.

gibbsitning erish sharoiti ($\Delta G^\circ < 0$, $K_a > 1$) 380 – 500 K da amalga oshadi. Eritish uchun ishqorning minimal miqdorini $\tilde{K}$ ning qiymati orqali hisoblab topish mumkin. Bu amallarning amaliy ahamiyati doim yuqori. Shuning uchun reaksiya tezligini oshirish maqsadida ishqorning ortiqcha miqdori bilan ta'minlash zarur.



18.2-rasm. Gibbsitni natriy gidroksid eritmasi bilan tanlab eritishdagi haroratning ΔG° va K_a ga bog'liqligi.

120° C haroratda va eritmada $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ning konsentratsiyasi 2 mol/l bo'lganda muvozanat doimiysi taxminan quyidagiga teng bo'ladi:

$$K^\sim = 1,2 \text{ (tajribaviy ma'lumot);}$$

NaOH ning zarur bo'lgan ortiqcha miqdori $1/K^\sim$ ga teng, ya'ni 1 mol gibbsit uchun 0,83 mol, yoki miqdoriy jihatdan 83 % ni tashkil etadi.

Nazorat savollari:

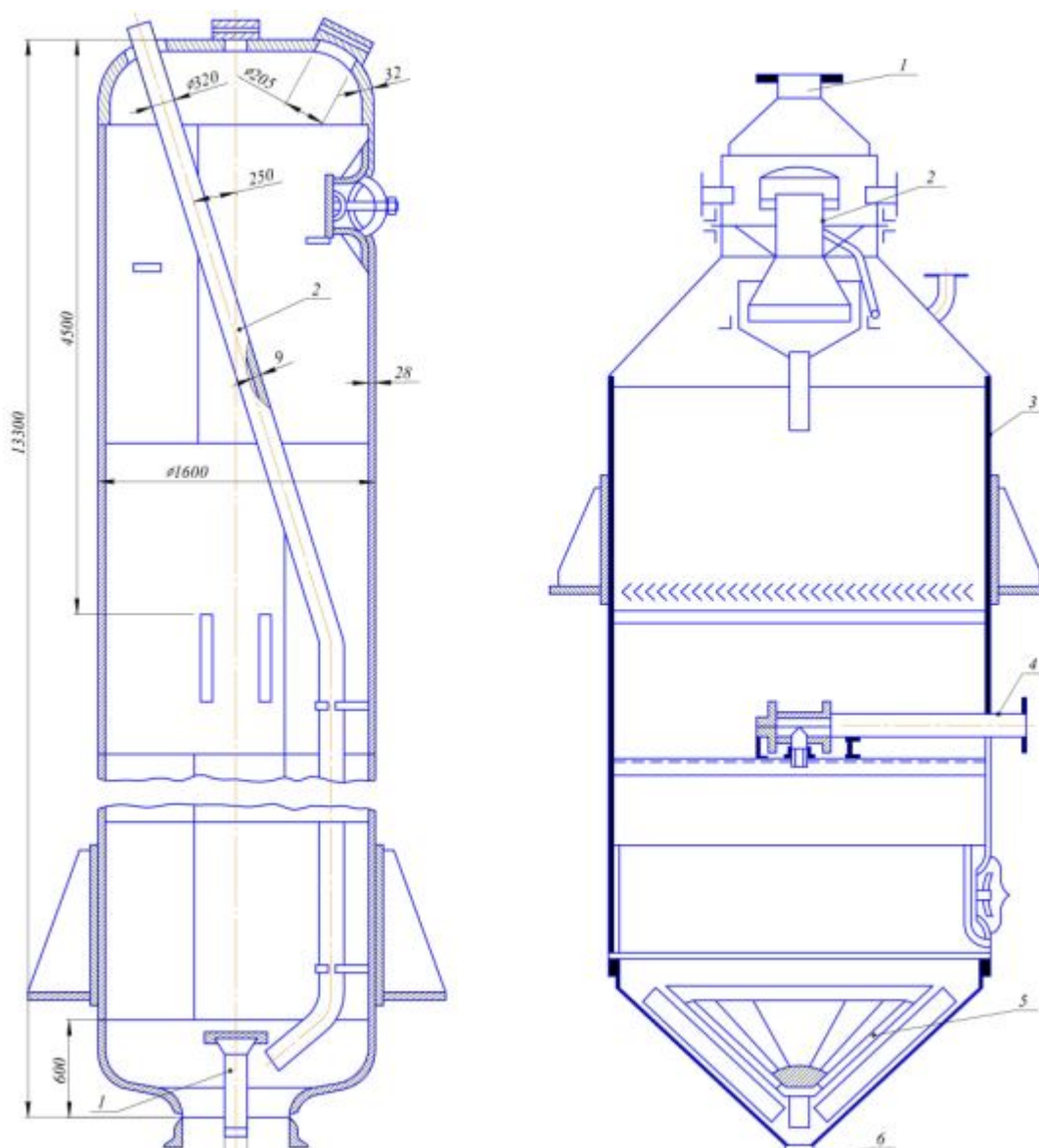
1. Gidrargillit minerali qanday muhitda tanlab eritiladi?
2. Tanlab eritishda muhitning ishqoriyligi pH ning qaysi qiymatlarida bo'lishi kerak.
3. Alyuminiy qaysi mashhur olim usuli bilan gidrometallurgik boyitiladi.

19-amaliy mashg'ulot

Avtoklavda sheyelit mineralining soda eritmasi bilan parchalanish jarayonining termodinamikasi (2 soat)

Volfram metalini birinchi bo'lib shved kimyogari Karl Sheyele kalsiy volframat birikmasida mavjudligini bilib, uni ajratib olishga muvaffaq bo'ldi va bu mineralga olimning nomi bilan "Sheyelit" nomi berildi. Hozirgi kunda sheyelit minerali volframning asosiy minerali bo'lganligi sababli uni bir necha xil usullar bilan ajratib olinadi. Shulardan eng iqtisodiy samaraliroq usuli – avtoklavlarda tanlab eritish

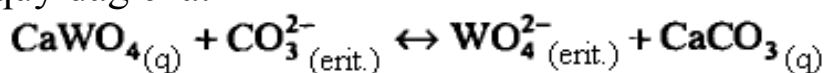
usulidir. Avtoklav shunday gidrometallurgik dastgohki, uning yordamida yuqori bosimda va yuqori haroratlarda ham tanlab eritish jarayonini amalga oshirish mumkin. Masalan, sheyelit mineralini soda eritmasi bilan tanlab eritish jarayonida 2,5 MPa (megapaskal) bosim hosil qilinadi va harorat 200 – 225 °C gacha oshiriladi. Oddiy sharoitda bu haroratda suv bug‘ga aylanib uchib ketishini inobatga olib, avtoklav dastgohini germetik zich qilib va yuqori bosimga hamda kislota, ishqorlarning ta‘siriga chidamli bo‘lgan maxsus legirlangan po‘latlardan tayyorlanadi.



19.1-rasm. Avtoklav dastgohining sxematik ko‘rinishi.

Avtoklavda sheyelitning soda eritmasi bilan parchalanish jarayoni tanlab eritish mobaynida almashinish reaksiyasi natijasida qattiq faza

hosil bo'lishi bilan boradi. Reaksiya tenglamasi va muvozanat doimiyligi quyidagicha:



$$K_a = \frac{a_{\text{Na}_2\text{WO}_4}}{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{[\text{WO}_4^{2-}] \gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{[\text{CO}_3^{2-}] \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = \tilde{K} \frac{\gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

Reaksiyaga kirishuvchi va hosil bo'luvchi moddalarning entalpiya va entropiya ma'lumotlaridan foydalanib reaksiyaning muvozanat doimiysini aniqlaymiz:

Moddalar	CaWO_4	$\text{CO}_3^{2-}(\text{eritma})$	$\text{WO}_4^{2-}(\text{eritma})$	CaCO_3
$-\Delta H_{298}^\circ, \text{kJ/mol}$	1683,6	677,1	1115,4	1206,9
$\Delta S_{298}^\circ, \text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	151,04	- 56,9	62,76	92,46

Buning uchun reaksiyaning barcha termodinamik ko'rsatkichlarini aniqlaymiz:

$$\Delta H_{298}^\circ = - 1206,9 - 1115,4 + 677,1 + 1683,6 = + 38,4 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 92,46 + 62,76 + 56,9 - 151,04 = 61,08 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K});$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 38400 - 61,08T \text{ J/mol}; \Delta G_{298}^\circ = 20198 \text{ J/mol};$$

$$\lg K_{a298} = 20198 / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 298) = - 3,54; K_{a298} = 2,9 \cdot 10^{-4}.$$

Mazkur K_a kattalik tajriba orqali aniqlangan qiymat bilan solishtirilganda juda ham kichikligini ko'rish mumkin. Agar hisoblashda CaWO_4 ning entalpiya kattaligini – 1641,4 kJ/mol deb ishlatilsa, u holda quyidagi qiymatga ega bo'lamiz:

$$\Delta H_{298}^\circ = - 1206,9 - 1115,4 + 677,1 + 1641,4 = - 3,8 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta G_{298}^\circ = - 3800 - 61,08T \text{ J/mol};$$

$$\Delta G_{298}^\circ = - 22002 \text{ J/mol};$$

$$K_{a298} = 7,4 \cdot 10^3.$$

Shunday qilib, sheyelit bilan soda eritmasining o'zaro ta'sirlashuv reaksiyasining muvozanat doimiyligini baholashda ΔH_{298}° va ΔG_{298}° ko'rsatkichlarining qiymatlarini bilish yetarli darajada qoniqarli natija olishga unchalik yordam bermaydi. Bunday holatda nisbatan yaxshiroq natija olish uchun K_a qiymatini CaWO_4 va CaCO_3 ning eruvchanlik ko'paytmalaridan foydalanish mumkin:

$$K_a = a_{\text{WO}_4^{2-}} / a_{\text{CO}_3^{2-}} = L_{\text{CaWO}_4} / L_{\text{CaCO}_3}$$

Hisoblashdan olingan ma'lumotlar tajribaviy ma'lumotlarga to'g'ri keladi va shu sababli suyultirilgan eritmalar uchun $K^{\sim} \approx K_a$. Buning natijasida yetarli darajada yaqin natijalar olindi:

Harorat, t, °C	K _a ning qiymatlari:	
	Hisoblangani	Tajribaviy
175	1,75	1,6
200	6,0	3,5
218	7,1	-
225	-	7,5

Sodaning suyultirilgan eritmalarida quyidagicha gidroliz jarayoni boradi: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, shuning uchun eritmada HCO_3^- ioni borligini ham nazardan chetda qoldirmaslik kerak.

Konsentrlangan eritmalar uchun $K^{\sim}$ ni tajribaviy natijalari K_a ga qaraganda kichikroq, sababi sodaning konsentratsiyasi oshgani sari $K^{\sim}$ ning qiymati keskin kamayib ketadi. Misol uchun, 200° C da $K^{\sim}$ ning quyidagi qiymatlarini olamiz:

Soda ekvivalenti (mol Na ₂ CO ₃ /mol CaWO ₄)	1,0	1,5	2,0	2,5
$K^{\sim} = [\text{WO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$	1,45	1,12	0,96	0,67

$K^{\sim}$ ning soda konsentratsiyasiga bog'liqligi $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ va $\gamma(\text{WO}_4^{2-})$ larning qiymatlariga asoslangan.

Ko'rib chiqilayotgan geterogen reaksiyalarni o'rganish mobaynida shuni kuzatish mumkinki, qattiq fazadan iborat qobiq hosil qiluvchi reaksiyalarning to'xtab qolishi tufayli haqiqiy muvozanatga erishilmaydi (bu qobiqning tuzilishiga bog'liq).

Nazorat savollari:

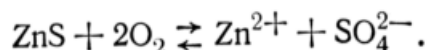
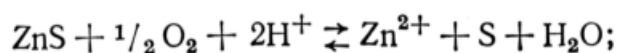
1. Avtoklav qanday dastgoh?
2. Sheyelitni avtoklavda qayta ishlashda bosim nechaga teng bo'ladi?
3. Avtoklavda sheyelitni qayta ishlashda harorat qanday bo'lishi kerak?

20-amaliy mashg'ulot
Oksidlovchi sifatida kislorodni, uch valentli temir sulfatini qo'llab
og'ir metallar sulfidlarini va quyi oksidlarini tanlab eritish
jarayonining termodinamikasi
(2 soat)

1-misol. Oksidlovchi sifatida kislorodni qo'llab og'ir rangli metallarning sulfidlarini avtoklavlarda tanlab eritish.

Cu, Zn, Ni, Mo sulfidlari nordon va ishqoriy muhitda kislorod bilan yuqori harorat va bosimda oksidalanadilar.

Misol tariqasida ZnS oksidlanish reaksiyasini ko'rib chiqamiz. Oksidlanish ikkita reaksiya bo'yicha borish mumkinligini deb qabul qilamiz:



Hisobot uchun quyidagi termodinamik ko'rsatkichlar qo'llanilgan:

Birikma yoki ionlar	ZnS	H ⁺	O ₂	Zn ²⁺	S _{romb}	H ₂ O	SO ₄ ²⁻
$-\Delta H_{298} \text{ kJ/mol}$	192	0	0	152,4	0,29	285,76	907,5
$S_{298} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$	57,7	0	205	-106,5	31,8	69,9	17,15

Bu ma'lumotlardan foydalanib quyidagini olamiz:

$$\Delta G_{\text{I}}^{\circ} = -246450 + 165T; \quad \Delta G_{\text{II}}^{\circ} = -867900 + 557,1T;$$

$$\Delta G_{298}^{\circ}(\text{I}) = -197,28 \text{ kJ}; \quad \Delta G_{298}^{\circ}(\text{II}) = -701,88 \text{ kJ};$$

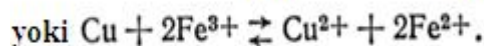
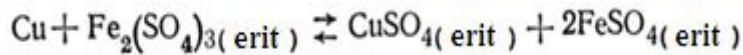
$$\lg K_{\text{p}(\text{I})} = 34,58; \quad \lg K_{\text{p}(\text{II})} = 123;$$

Termodinamik hisobotlar natijasi bo'yicha (II) - reaksiyaning borish imkoniyati yuqori deb taxmin qilinishi mumkin. Ammo nordon muhitda (I)- reaksiyaning tezligi (II) – reaksiyaning tezligidan ancha yuqori, shu sababdan rux sulfidining oksidlanishi sulfat ioni emas, elementar oltingugurt hosil bo'lishi bilan boradi.

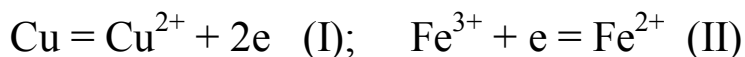
Ko'rib chiqilgan misoldan ko'rinib turidiki, $\Delta G^{\circ} < 0$ sharti reaksiyaning borish uchun yetarli shart emas. Agar reaksiyaning hisoblangan ΔG° ko'rsatkichi katta musbat ko'rsatkich bo'lsa,

muvozanat konstantasi nolga yaqin va termodinamik hisobot reaksiya kerakli yo‘nalishda bormaslikni ko‘rsatadi.

2-misol. Oksidlovchi sifatida uch valentli temir sulfatini qo‘llab misni eritish.



Quyidagi reaksiyani ikkita elektrod jarayoni sifatida yozish mumkin:



Elektrodlarning standart potentsiallari, V: $\varphi_I^0 = +0,345$; $\varphi_{II}^0 = +0,771$.

Reaksiyaning yig‘indi tenglamasiga ko‘ra (II)-elektrodda tiklanishi, (I) – elektrodda esa oksidlanish reaksiyasi boradi, shuning uchun shu elektrodlardan tashkil topgan galvanik elementning standart elektr yurituvchi kuchi

$$E^0 = \varphi_{II}^0 - \varphi_I^0 = 0,771 - 0,345 = 0,426 \text{ V ga teng.}$$

Muvozanat konstantasini hisoblash uchun quyidagi tenglamadan foydalanamiz: $\lg K_p = nFE^0 / (2,303RT)$.

Tenglamaga quyidagi ko‘rsatkichlarni qo‘ysak $n = 2$; $F = 96493 \text{ J/(V} \cdot \text{g} \cdot \text{ekv)}$; $R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $T = 298 \text{ K}$, muvozanat konstantasining ko‘rsatkichi quyidagiga teng bo‘ladi: $\lg K_p = 14,43$;

$$K_{p_{298}} = 2,7 \cdot 10^{14}$$

Nazorat savollari:

1. Sheyelit tarkibida qancha miqdor atrofida volfram mavjud bo‘ladi?
2. Volframitlar tarkibidagi volfram qanday birikmalar ko‘rinishida bo‘ladi?
3. Natriy volframatni tanlab eritishda nechchi foiz ammiakli suv talab etiladi?

21-amaliy mashg'ulot
Sheyelitni avtoklavlarda parchalashda natriy ftoridining
termodinamik zarur bo'lgan ortiqcha miqdorini aniqlash
(2 soat)

1-misol. Avtoklavlarda soda eritmalari yordamida sheyelitning parchalanishi. Jarayon yangi qattiq faza hosil bo'lishi bilan boradigan almashuvchi reaksiyali tanlab eritish jarayonidir.

Reaksiyaning tenglamasini va muvozanat konstantasini aniqlash tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\text{CaWO}_{4(\text{q})} + \text{CO}_3^{2-}(\text{erit}) = \text{WO}_4^{2-}(\text{erit}) + \text{CaCO}_{3(\text{q})}$$

$$K_p = \frac{a_{\text{Na}_2\text{WO}_4}}{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{C_{\text{WO}_4^{2-}} \gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = K_c \frac{\gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning va reaksiya mahsulotlarining entalpiya va entropiya ko'rsatkichlaridan foydalanib, reaksiyaning muvozanat konstantasini aniqlaymiz:

Birikma yoki ionlar	CaWO_4	CO_3^{2-}	WO_4^{2-}	CaCO_3
$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	1683,6	677,1	1115,4	1206,9
S_{298}° kJ/(mol·K)	151,04	-56,9	62,76	92,46

Bu ma'lumotlardan foydalanib quyidagini olamiz:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{I}) = -1206,9 - 1115,4 + 677,1 + 1683,6 = 38,4 \text{ kJ/mol};$$

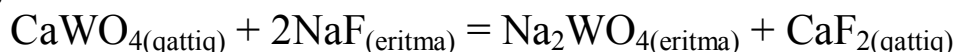
$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{II}) = 92,46 + 62,76 + 56,9 - 151,04 = 61,08 \text{ kJ/(mol·K)};$$

$$\Delta G^{\circ} = 38400 - 61,08T \text{ J/mol}; \Delta G_{298}^{\circ} = 20198 \text{ J/mol};$$

$$\lg K_{p298} = -20198 / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 298) = -3,54;$$

$$K_{p298} = 2,9 \cdot 10^{-4}.$$

2-misol. Sheyelit mineralini natriy fluorid eritmasi bilan tanlab eritishda termodinamik zarur bo'lgan ortiqcha miqdorini hisoblang.



$$\tilde{K} = [\text{Na}_2\text{WO}_4] / [\text{NaF}]^2.$$

1 mol CaWO_4 to'liq parchalashni hisoblash uchun quyidagicha tenglama tuzamiz:

$$\tilde{K} = \frac{1/V}{[(r_{\text{NaF}} - 2)/V]^2} = \frac{V}{(r_{\text{NaF}} - 2)^2}; K_{\Sigma} = \tilde{K} / V$$

Natriy fluoridining 1 mol sheyelit uchun sarflanadigan termodinamik zaruriy miqdori quyidagiga teng bo'ladi:

$$r_{\text{NaF}}^{\circ} = 2 + (1/K_{\Sigma})^{1/2} = 2 + (V/\tilde{K})^{1/2}$$

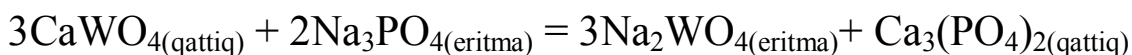
Bu yerda $(V/\tilde{K})^{1/2}$ mol miqdor bo'yicha natriy fluoridining minimal darajada ortiqcha sarfi hisoblanadi.

Nazorat savollari:

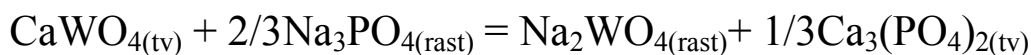
1. Sheyelitning avtoklavlarda parchalash jarayoni qanday afzalliklarga ega?
2. Sheyelitli minerallarni tanlab eritishda sarflanadigan reagentlarning ortiqcha miqdori qanday sabablarga ko'ra ko'payib ketishi mumkin?
3. Reagentning minimal darajada ortiqcha sarfi deganda nimani tushunasiz?

22-amaliy mashg'ulot
Sheyelitni parchalashda natriy fosfatining termodinamik zarur
bo'lgan ortiqcha miqdorini aniqlash
(2 soat)

1-misol. Sheyelit mineralini parchalash uchun kerak bo'ladigan natriy fosfatining termodinamik ortiqcha miqdorini aniqlash.



1 mol sheyelit uchun reaksiyaning koeffitsiyentlari qisqartirilsa quyidagi kelib chiqadi:



$$K^\sim = \frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]}{[\text{Na}_3\text{PO}_4]^{\frac{2}{3}}}$$

1 mol sheyelit parchalangan bo'lsa va uning hajmi V litrga teng bo'lsa u holda muvozanat doimiyliği quyidagiga teng bo'ladi:

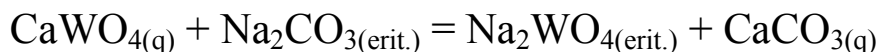
$$K^\sim = \frac{1/V}{[(r_{\text{Na}_3\text{PO}_4} - \frac{2}{3})/V]^{\frac{2}{3}}} = \frac{V^{-\frac{1}{3}}}{(r_{\text{Na}_3\text{PO}_4} - \frac{2}{3})^{\frac{2}{3}}}; \text{ va } K_\Sigma = K^\sim/V^{-1/3}; K_\Sigma = K^\sim \cdot V^{1/3};$$

Bundan kelib chiqadiki, 1 mol sheyelitni parchalash uchun natriy fosfatning termodinamik zaruriy miqdorini quyidagi tenglik orqali ifodalaymiz:

$$\begin{aligned} r_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^o &= \frac{2}{3} + \left(\frac{1}{K_\Sigma}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3} + \left[\frac{1}{K^\sim \cdot V^{\frac{1}{3}}}\right]^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3} + \frac{1}{K^{\sim \frac{3}{2}} \cdot V^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{2}{3} + \frac{1}{\sqrt{K^{\sim 3} \cdot V}} \end{aligned}$$

Bu yerda $\frac{1}{\sqrt{K^{\sim 3} \cdot V}}$ ifodasi 1 mol sheyelitni parchalash uchun sarflanadigan natriy ftoridining termodinamik ortiqcha miqdoridir.

2-misol. Volframni sheyelit mineralidan soda eritmasi ishtirokida tanlab eritish:



$$K^{\sim} = [\text{Na}_2\text{WO}_4]/[\text{Na}_2\text{CO}_3]$$

1 mol miqdorda parchalangan sheyelit va V litr eritma hajmidan quyidagini aniqlaymiz:

$$K^{\sim} = (1/V)/((r_{\text{soda}} - 1)/V) = 1/(r_{\text{soda}} - 1)$$

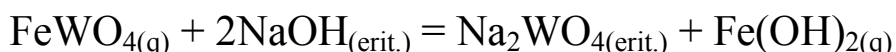
$$K_{\Sigma} = K^{\sim}$$

Termodinamik jihatdan 1 mol sheyelit uchun sarflanadigan soda miqdori quyidagicha:

$$r_{\text{soda}}^0 = 1 + (1/K_{\Sigma}) = 1 + (1/K^{\sim})$$

Bundan kelib chiqadiki, Na_2CO_3 ning zaruriy miqdori 1 mol va minimal darajada (termodinamik jihatdan) ortiqcha sarflanish miqdori $(1/K^{\sim})$ molni tashkil etadi.

3-misol. Ferberit mineralini NaOH eritmasi bilan tanlab eritish:



$$K^{\sim} = [\text{Na}_2\text{WO}_4]/[\text{NaOH}]^2$$

1 mol miqdordagi FeWO_4 ni to'liq parchalanishini hisoblashda quyidagi ifodani hosil qilamiz:

$$K^{\sim} = (1/V)/[(pH_{\text{aOH}} - 2)/V]^2 = V/(pH_{\text{aOH}} - 2)^2 ;$$

$$K_{\Sigma} = K^{\sim}/V$$

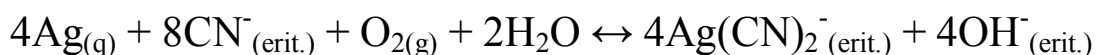
Termodinamik jihatdan 1 mol ferberit uchun sarflanadigan NaOH miqdori quyidagicha:

$$r_{\text{NaOH}}^0 = 2 + (1/K_{\Sigma})^{1/2} = 2 + (V/K^{\sim})^{1/2}$$

Bundan ko'rinadiki, NaOH ning zaruriy miqdori 2 mol va minimal darajada (termodinamik) ortiqcha sarflanish miqdori $(V/K^{\sim})^{1/2}$ molni tashkil etadi.

4-misol. Tug'ma (sof) kumushni sianid tuzlari eritmasi bilan havo kislorodi ishtirokida tanlab eritish. Bunda eritmaga CN^- ionlari gidrolizlanib uchuvchan HCN kislotasi hosil bo'lmasligi uchun eritmaga himoyalovchi ishqorlar (ohak suti – $\text{Ca}(\text{OH})_2$) eritmaning vodorod ko'rsatkichi $\text{pH} = 12$ ga yetgunga qadar qo'shiladi.

Jarayon quyidagi reaksiya tenglamasi bilan yoziladi:



Reaksiyaning konsentratsiyaga bog'liq bo'lgan muvozanat doimiysi:

$$K^{\sim} = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^4 \cdot [\text{OH}^-]^4 / ([\text{CN}^-]^8 \cdot P_{\text{O}_2});$$

Berilgan tenglamada qo'llanilgan OH^- ionlarining konsentratsiyasi va kislorodning bosimi eritilgan kumushning miqdoriga bog'liq emas. 1 mol Ag^+ V litrda eritilganda reaksiyaning muvozanat doimiysi quyidagiga teng bo'ladi:

$$K^{\sim} = ((1/V)^4 \cdot [\text{OH}^-]^4) / ((r_{\text{CN}} - 2)/V)^8 \cdot P_{\text{O}_2} = (V^4 \cdot [\text{OH}^-]^4) / ((r_{\text{CN}} - 2)^8 \cdot P_{\text{O}_2});$$

$$K_{\Sigma} = K^{\sim} \cdot P_{\text{O}_2} / (V^4 \cdot [\text{OH}^-]^4)$$

Termodinamik jihatdan sianidning zaruriy miqdori:

$$r_{\text{CN}}^0 = 2 + (1/K_{\Sigma})^{1/8} = 2 + (V \cdot [\text{OH}^-])^{1/2} / (K^{\sim} \cdot P_{\text{O}_2})^{1/8}$$

Reaksiya uchun minimal termodinamik ortiqcha miqdori 1 mol kumush uchun $(V \cdot [\text{OH}^-])^{1/2} / (K^{\sim} \cdot P_{\text{O}_2})^{1/8}$ molni tashkil etadi.

Nazorat savollari:

1. Moddalarni tanlab eritishdagi zarur bo'ladigan termodinamik ortiqcha miqdor deganda nimani tushunasiz?
2. Natriy fosfat qanday ionlarga ajraladi?
3. Sulfidlarni parchalashdagi reagentning ortiqcha sarfi qanday topiladi?

23-amaliy mashg'ulot

Rux keklari tarkibini va neytral eritmalarining niqdorini hisoblash (2 soat)

Rux keklarining chiqishini hisoblash uchun hisobni 100 kg kuydirilgan rux boyitmasiga nisbatan olib boriladi. Qaynar qatlamli pechdan chiqqan kuyindining kimyoviy tarkibini bilgan holda tanlab eritishdan so'ng chiqadigan kekning tarkibini hisoblash mumkin. Kuyindining kimyoviy tarkibi quyidagicha: 56,63% Zn, 1,67% Rb, 0,78% Cu, 0,49% Cd, 8,23% Fe, 2,8% S_{SO_4} , 0,3% S_s , 21,76% O_2 , 0,55% MgO , 1,11% CaO , 3,33% SiO_2 , 1,22% Al_2O_3 va 1,11% boshqalar.

Metallurgik zavodlar amaliyoti natijasiga ko'ra, kuyindi tarkibidagi rux oksidi (erkin holatda va SiO_2 ga bog'langan holda) H_2SO_4 bilan ta'sirlashib ZnSO_4 ko'rinishiga o'tadi (99,7 %). Oksidlanmay qolgan sulfidlar va temir oksidlariga bog'lanib qolgan ferritlar kuchsiz konsentratsiyali sulfat kislotali eritmalarida odatdagi sharoitda erimaydi hamda oqibatda ular tanlab eritishdan so'ng qoladigan chiqindi kek tarkibiga o'tib ketadi. Kekning tarkibini hisoblash uchun ba'zi amaliyot natijalaridan foydalanib bir nechta qiymatlar qabul qilinadi. Masalan, kuyindi tarkibidagi qo'rg'oshinning barcha miqdori tanlab eritish jarayonida PbSO_4 ko'rinishiga o'tadi. Kuyindidagi CuO ning 94 % qismi, CdO ning esa 95 % qismi eritmaga o'tadi. Agar rux kuyindilarini tanlab eritish jarayoni yopiq siklda olib borilsa, u holda kuyindi bilan keladigan SiO_2 , Al_2O_3 , CaSO_4 birikmalari to'laligicha kek tarkibiga o'tib ketadi deb hisoblash kerak.

Ishlab chiqarish amaliyoti natijalariga tayangan holda kekning tarkibi quyidagicha bo'ladi deb qabul qilamiz: 4,5% $\text{Zn}_{\text{H}_2\text{O}}$ (yoki 11,11% ZnSO_4), 0,05% $\text{Cu}_{\text{H}_2\text{O}}$ (yoki 0,13% CuSO_4), 0,03% $\text{Cd}_{\text{H}_2\text{O}}$ (yoki 0,06% CdSO_4).

Kek tarkibidagi metall sulfatlari miqdorini eritmaga o'tgan metallarning miqdorini bilgan holda topish mumkin. Bundan tashqari kekning chiqishini va namligini ham bilish zarur (aniqroq aytganda, kek tarkibida qolib ketgan eritma massasini quruq kek massasiga nisbatidan topish mumkin). Kimyoviy tarkib berilganda boshqalar deb ketilgan moddalarning miqdori kekda 2,83 % deb olinadi. Bu son kuyindidagi boshqalarning tarkibi va kekning tarkibiga nisbatan olinadi va kuyindining 25 – 40 % ini tashkil etadi.

Endi ZnO ning miqdorini aniqlaymiz. Kek tarkibiga $100 - 99,7 = 0,3\%$ yoki $60,73 \cdot 0,003 = 0,18$ kg ZnO o'tadi; bu yerda ruxning miqdori $48,79 \cdot 0,003 \approx 0,15$ kg, kislorodniki esa $11,94 \cdot 0,003 = 0,03$ kg. Kekda qolib ketgan ZnS miqdori 0,71 kg ni tashkil etadi, unda 0,48 kg Zn va 0,23 kg S bor. Rux ferritining miqdori ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 15,59 kg ni tashkil etadi; unda 4,23 kg Zn , 7,22 kg Fe , 4,14 kg O_2 mavjud. RbSO_4 miqdorini kuyindi tarkibidagi qo'rg'oshin miqdoridan topamiz (kuyindida 1,67 % Pb): $303,2 - 1,67 : 207,2 = 2,45$ kg; unda 0,26 kg Pb va 0,52 kg O_2 . CuO ning miqdori $0,68 \cdot 0,06 = 0,04$ ni tashkil etadi; unda 0,03 kg Cu va 0,01 kg O_2 . CuS ning miqdori 0,12 kg ni tashkil etadi; unda 0,08 kg Cu va 0,04 kg O_2 mavjud. Mis ferriti ($\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ning miqdori 0,29 kg; unda 0,08 kg Cu , 0,13 kg Fe va 0,08 kg O_2

bor. CuO ning miqdori $0,33 - 0,05 = 0,0165$ kg ni tashkil etadi; unda $0,0145$ kg Cu va $0,0020$ kg O_2 mavjud. CdS ning miqdori $0,05$ kg ni tashkil etadi; unda $0,04$ kg Cd va $0,01$ kg S bor. Kadmiy ferritining miqdori ($\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) $0,10$ kg; unda $0,04$ kg Cd, $0,04$ kg Fe va $0,02$ kg O_2 mavjud. MgSO_4 ning miqdori $1,67$ kg ni tashkil etadi; unda $0,55$ kg MgO bor; $0,45$ kg Mg va $0,67$ kg O_2 bor. CaSO_4 ning miqdori $2,70$ kg ni tashkil etadi; unda $1,11$ kg CaO; $0,64$ kg Ca va $0,95$ kg O_2 bor. Kvars (SiO_2) ning miqdori $3,33$ kg ni tashkil etadi, Al_2O_3 ning miqdori esa $1,22$ kg.

Sulfatlarning miqdori quyidagiga teng ($\text{ZnSO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{CdSO}_4$): $11,11 + 0,13 + 0,06 = 11,30\%$. Miqdori ma'lum bo'lgan komponentlar $100 - (11,3 + 2,83) = 85,87\%$ ni tashkil etadi.

Olingan natijalarga asoslanib rux kekining chiqishini hisoblaymiz: $(0,18 + 0,71 + 15,59 + 2,45 + 0,04 + 0,12 + 0,29 + 0,02 + 0,05 + 0,10 + 1,67 + 2,70 + 3,33 + 1,22) : 0,8587 = 28,47 : 0,8587 = 33,15$ kg, bu 100 kg tanlab eritilgan kuyindiga nisbatan olingan bo'lib, u $33,15\%$ ni tashkil etadi.

Endi ZnSO_4 miqdorini aniqlaymiz: $33,15 \cdot 0,1111 = 3,68$ kg, unda $1,49$ kg Zn, $0,73$ kg S va $1,46$ kg O_2 mavjud.

Kekdagi CuSO_4 ning miqdori $33,15 \cdot 0,0013 = 0,04$ kg ni tashkil etadi; unda $0,02$ kg Cu, $\sim 0,01$ kg S va $\sim 0,01$ kg O_2 mavjud.

CdSO_4 ning miqdori $33,15 \cdot 0,0006 = 0,02$ kg ga teng, unda $0,012$ kg Cd, $0,003$ kg S va $0,006$ kg O_2 bor.

Endi boshqalarning miqdorini aniqlashtirib olamiz: $33,15 - (28,47 + 3,68 + 0,04 + 0,02) = 0,94$ kg va u $(0,94 : 33,15)100 = 2,84\%$ ni tashkil etadi.

Kekning kuyindi massasiga nisbatan juda ko'p ($33,15\%$) chiqishiga sabab dastlabki xomashyo tarkibida temirning miqdori ko'p va u kuydirish davrida boshqa kerakli metall oksidlarini o'ziga bog'lab oladi va ferritlar deb ataluvchi tanlab eritish jarayonida erimaydigan moddalarni hosil qiladi. Bundan tashqari kvarsning miqdori oshib ketishi ham kuydirish davrida silikatlarni hosil qiladi va bu moddalar eritmaning filtratsiyasini yomonlashtiradi.

Kek tarkibidagi ruxning umumiy miqdori $19,16\%$ ni tashkil etadi, shuningdek, kekda kislotada erigan rux ham mavjud bo'lib, uning miqdori $4,95\%$ ni tashkil etadi. Ulardan suvda eruvchanlari esa $4,5\%$ ni tashkil etadi.

Kekdagi komponentlarning miqdori quyidagicha: $5,04\%$ Rb, $0,63\%$ Cu, $0,33\%$ Cd, $6,3\%$ sulfat holdagi oltingugurt, $0,84\%$ sulfid holdagi

oltingugurt, 22,29% Fe. Xulosa o'rnida shuni aytish mumkinki, olingan hisob natijalari amaliyot natijalariga ancha yaqin.

Rux keklari tarkibini hisoblash

Rangli metallarni gidrometallurgik qayta ishlash natijasida tanlab eritish jarayonidan so'ng hosil bo'lgan bo'tanani tindirish, quyuqlashtirish yoki filtrlash jarayoniga beriladi. Bunda bo'tanadagi erigan minerallar va erimagan ruda jinslari bir-biridan ajratiladi. Natijada ikki xil mahsulot metall saqlagan eritma va erimagan jinslardan iborat kek hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan kek tarkibida ham qimmatbaho metall eritma holida mavjud bo'lsa, u holda undan metallni ajratib olish uchun uni yana yuvishga jo'natiladi. Metallurgik keklar va ularning tarkibini hisoblash muhim amaliyotlardan biri bo'lib, bu hisoblarni amalga oshirish tufayli kek tarkibiga qaysi moddadan va qancha miqdorda qolganligini aniqlash mumkin. Bu ko'rsatkichlarni aniqlash ishlab chiqarish korxonalarining sutkalik unumdorligini hisoblashda qo'l keladi.

Mazkur amaliy mashg'ulotda rux ishlab chiqarishda hosil bo'ladigan keklar misolida jarayonning material balansini va miqdoriy ko'rsatkichlarini ko'rib chiqamiz. Bunda dastlab kekning hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi jarayon hisoblangan – eritmani keraksiz moddalardan tozalash jarayonini hisoblashdan boshlanadi. Rux eritmasini qo'shimcha metall ionlaridan tozalashda shunday faol modda tanlash kerakki, bunda eritmadagi qo'shimcha ionlar to'liq cho'kishi ta'minlansin.

Masalan, rux eritmalarini mis va kadmiydan tozalash maqsadida rux kukunlaridan foydalaniladi. Rux kukunlarining ko'p qismi gidrometallurgik jarayonda eritmaga o'tadi va buni olinadigan eritmalarining tarkibini va miqdorini aniqlashda hisobga olish zarur. Sementator sifatida rux kukunlaridan foydalanishning ahamiyati shundaki, birinchi navbatda rux eritmadagi boshqa metallardan ko'ra manfiyroq elektrod potensialiga ega bo'lib, elektrkimyoviy kuchlanishlar qatoridagi o'zidan keyingi metallarni to'la cho'ktiradi. Bundan tashqari, aynan rux kukunidan foydalanish eritmaning ruxga nisbatan yanada boyishiga olib keladi.

Rux kukunlarining sarfi birinchi navbatda eritmadagi misning va kadmiyning miqdori orqali topiladi. Mis-kadmiyli tozlashda ruxning sarfi eritmadagi bu metallarning miqdoriga nisbatan 2,5 – 3 marta

ortiqcha sarflanadi. Lekin oxirgi yillarda rux eritmalarini kompleks tozalash usuli keng tarqalganligi tufayli eritmadan mis va kadmiy bilan birgalikda kobalt va nikel ionlaridan ham tozalanadi. Buning uchun ularga ham rux kukuni saqlagan faollashtiruvchi qo'shimchalar solinadi va shu sababdan eritmani tozalash uchun ketadigan ruxning sarfi ancha ortadi. Rux va kadmiy ishlab chiqarish amaliyotida rux changidagi ruxning umumiy sarfi 4 – 6 % ni tashkil etadi.

Eritmani mis va kadmiy ionlaridan tozalashda rux changining sarfini 1 tonna chushka holdagi rux uchun 55 kg deb qabul qilamiz.

Ishlab chiqarish zavodlarining amaliyot natijalariga tayangan holda chushka holdagi metall olish uchun rux eritmalaridan ruxni umumiy ajratib olish darajasi 97 – 97,2 % ni tashkil etadi. Hisobni amalga oshirish uchun bu ko'rsatkichni 97,2 % deb qabul qilamiz. Shuni hisobga olgan holda 1 tonna ruxga sarflanadigan rux kukunining miqdori quyidagini tashkil etadi.

$$55 \cdot 0,972 = 53,46 \text{ kg.}$$

Kuydirilgan rux boyitmasini tanlab eritish natijasida eritmaga o'tgan rux miqdori quyidagicha: $270,95 + 30,35 = 301,3 \text{ t/sutka}$.

Eritmani mis va kadmiydan tozalash uchun ketadigan rux kukuniga ruxning sarfi quyidagini tashkil etadi: $301,3 \cdot 53,46 : 1000 = 16,11 \text{ t/sutka}$.

Mis-kadmiyli tozalashda rux changidagi nazariy sarflanadigan ruxning zaruriy miqdorini hisoblaymiz:

Misni sementatsiyalash uchun. Eritmadagi misning miqdori:

$3,09 + 0,36 = 3,45 \text{ t/sut}$ ni tashkil etadi. Bu miqdor uchun ruxning sarfi quyidagini tashkil qiladi: $65,4 \cdot 3,45 : 63,6 = 3,55 \text{ t}$.

Kadmiyni sementatsiyalash uchun. Eritmadagi kadmiyning miqdori quyidagicha: $2,048 + 0,455 = 2,503 \text{ t}$. Buning uchun ruxning sarfi quyidagicha: $65,4 \cdot 2,503 : 112,4 = 1,46 \text{ t}$.

Ruxning umumiy sarfi quyidagini tashkil etadi: $3,55 + 1,46 = 5,1 \text{ t/sut}$. Mis va kadmiyni sementatsiyalashga ortiqcha sarflanadigan ruxning karrali nisbatini aniqlash uchun uning nazariy sarflanadigan miqdorini rux changidagi miqdoriga nisbati bilan aniqlanadi: $16,11 : 5,1 = 3,2$.

Mis va kadmiyni sementatsiyalash uchun sarflanadigan rux changidagi va eritmaga o'tgan ruxning miqdori 5,1 t ni tashkil etadi. Rux changining ortiqcha miqdori mis-kadmiyli kekda saqlanib qoladi. Bu $16,11 - 5,10 = 11,01 \text{ t/sutkani}$ tashkil etadi.

Ishlab chiqarish zavodlarining mis-kadmiyli keki tarkibida 38 – 45 % Zn mavjud bo‘lib, shundan 7 – 10 % qismi $ZnSO_4$ ko‘rinishida bo‘ladi. Hisoblash uchun ruxning umumiy miqdorini 40 % deb qabul qilamiz. Shu qatorda 9,5 % qismi $ZnSO_4$ ko‘rinishida va qolganlari boshqa minerallar ko‘rinishida deb qabul qilamiz. U holda mis-kadmiyli kekda metall holdagi ruxning miqdori 30,5 % ni tashkil etadi. Kekning chiqishi quyidagini tashkil etadi: $11,01 : 0,305 = 36,1$ t/sut.

Mis-kadmiyli kekda $(2,503 : 36,10) \cdot 100 = 6,9\%$ kadmiy va $(3,45 : 36,10) \cdot 100 = 9,6\%$ mis mavjud.

Mis-kadmiyli kekning tarkibi: 40% Zn, 9,6% Su, 6,9% Sd, 43,5% boshqalar.

Hozirgi kunda rux keklarini qayta ishlash dolzarb muammolardan biri bo‘lib qolmoqda. Ayni paytda rux keklarini qayta ishlash velslash jarayoni bilan amalga oshirilmoqda. Ammo bunda koksning sarfi ancha ko‘pligi uchun hozirgi kundagi ruxning tannarxi uni nisbatan arzonroq va qulayroq gidrometallurgik usullar bilan qayta ishlash zarurligini keltirib chiqarmoqda.

Neytral eritmalarining miqdorini hisoblash

Hozirgi kunda metallurgiya sanoatida ko‘pchilik metallarni gidrometallurgik usul bilan ajratib olish rivojlanib bormoqda. Bunga sabab gidrometallurgik jarayonlarning energiya va resurs tejamkorligi bo‘lib, bu usulda nodir, noyob va og‘ir rangli metallarni ishlab chiqarish nisbatan samaraliroq va ishlab chiqarish uchun ketadigan sarf xarajatlari nisbatan kamroqdir. Metall birikmalarini gidrometallurgik qayta ishlash asosan tanlab eritish jarayonlariga asoslangan bo‘lib, ularda uchraydigan qonuniyatlarni va ularning eng muhim parametrlarini o‘rganish katta ahamiyatga ega. Tanlab eritish jarayonida eritmalarining miqdori, tanlab eritiluvchi moddaning miqdori, erituvchi reagentlarning stexiometrik va ortiqcha sarfi, chiquvchi eritmalarining miqdori, tanlab eritish mobaynida metallarning chiqindilar bilan chiqib ketishi kabi ko‘rsatkichlar jarayonning eng muhim ko‘rsatkichlaridan hisoblanadi. Chunki mana shu ko‘rsatkichlarga tayangan holda jarayonning materiallar balansini va erituvchi reagentlarning sarfini aniqroq hisoblab topish mumkin. Bundan tashqari tanlab eritish mobaynida metallarni chiqindilar bilan yoki neytral eritmalar bilan chiqib ketish sabab va qonuniyatlarni o‘rganish orqali jarayonda metallarning sarfini kamaytirib, ularni maksimal

darajada tejab qolish va bu bilan birga ishlab chiqarish unumdorligini oshirishga erishiladi.

Tanlab eritish jarayonida nafaqat rangli metallarning sarflanishi kuzatiladi, balki eritmada sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishadigan kalsiy, qo'rg'oshin va shu kabi boshqa keraksiz metallar hisobidan hamda shu metallarni tozalashda sistemadan chiqarib yuboriladigan eritmalar hisobidan sulfat kislota ham yo'qotilishi kuzatiladi. Amaliyotda sulfat holdagi oltingugurtning yo'qolishini qo'shimcha sulfat kislota kiritilishi va kuyindidagi sulfatlarning kiritilishi bilan to'ldiriladi. Suvning kelishi esa uning sarfi bilan tengdir. Shu amaliy natijalarga tayangan holda sulfatlar va suvning balansini tanlab eritish jarayonida teng deb hisoblaymiz.

Tanlab eritish jarayonida qayta ishlanadigan kuydirilgan rux boyitmasining miqdori quyidagini tashkil etadi: $200\,000 : 365 = 549,95$ t/sutka. Shuncha miqdor kuyindi bilan quyidagi miqdorda moddalar keladi: t: Zn $549,95 \cdot 0,5663 = 311,44$; Cd $549,95 \cdot 0,0049 = 2,695$; Cu $549,95 \cdot 0,0078 = 4,29$.

23.1-jadval

Rux kekining ratsional tarkibi

Birikmalar	S _{SO4}		S _s		O ₂		Jami	
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%
ZnO	-	-	-	-	0,03	0,09	0,18	0,54
ZnSO ₄	0,73	2,2	-	-	1,46	4,4	3,68	11,1
ZnS	-	-	0,23	0,69	-	-	0,71	2,14
ZnO·Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	4,14	12,49	15,59	47,03
PbSO ₄	0,26	0,78	-	-	0,52	1,57	2,45	7,39
CdO	-	-	-	-	-	-	0,02	0,06
CuO	-	-	-	-	0,01	0,03	0,04	0,12
CuS	-	-	0,04	0,12	-	-	0,12	0,36
CuO·Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	0,08	0,25	0,29	0,88
CuSO ₄	0,01	0,03	-	-	0,02	0,06	0,04	0,12
CdSO ₄	-	-	-	-	-	-	0,02	0,06
CdS	-	-	0,01	0,03	-	-	0,05	0,15
CdO·Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	0,02	0,06	0,1	0,3
MgSO ₄	0,45	1,36	-	-	0,67	2,02	1,67	5,04
CaSO ₄	0,64	1,93	-	-	0,95	2,86	2,7	8,14
SiO ₂	-	-	-	-	-	-	3,33	10,05
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	1,22	3,68
Boshqalar	-	-	-	-	-	-	0,94	2,84
Jami	2,09	6,3	0,28	0,84	7,9	22,83	33,15	100

Ishlab chiqarish zavodlari ma'lumotlariga asoslangan holda kuyindidan neytral eritmaga o'tishda ajratib olishdagi yo'qotishlarni hisoblash ishlari uchun 87% Zn, 76% Cd va 72% Cu bo'ladi deb qabul qilamiz.

Tanlab eritish mobaynida kuyindidan neytral eritmaga quyidagi moddalar o'tadi, t/sutka: Zn $311,44 \cdot 0,87 = 270,95$; Cd $2,695 \cdot 0,76 = 2,048$; Cu $4,29 \cdot 0,79 = 3,09$.

Ruxni eritmaga o'tkazish uchun quyidagi miqdorda kislota talab etiladi: $98 \cdot 270,95 : 65,4 = 406,01$ t; kadmiyni eritmaga o'tkazish uchun esa mos ravishda $98 \cdot 2,048 : 112,4 = 1,79$ t kislota va mis uchun $98 \cdot 3,09 : 63,6 = 4,76$ t kislota talab etiladi.

Jarayon uchun zarur bo'lgan kislotaning umumiy miqdori: $406,01 + 1,79 + 4,76 = 412,56$ t/sutkani tashkil etadi.

Kuydirilgan rux boyitmasini tanlab eritishdan so'ng chiqadigan eritmaning umumiy miqdori quyidagini tashkil etadi: $412,56 \cdot 1000 : 130 = 3174$ m³/sutka.

Kuydirilgan rux boyitmasi tanlab eritilib, keraksiz metall ionlaridan tozalanib bo'lingandan so'ng olingan toza rux sulfati eritmasi elektroliz jarayoniga yo'naltiriladi va undan ruxni elektrolitik tozalash yo'li bilan katod holida ajratib olinadi.

Nazorat savollari:

1. Neytral eritma deganda nimani tushunasiz?
2. Neytrallanish reaksiyalari deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
3. Tanlab eritish mobaynida kuyindidan eritmaga qanday moddalar o'tadi?
4. Rux keki tarkibida qancha miqdor atrofida rux mavjud bo'ladi?
5. Rux keki tarkibidagi rux qanday birikmalar ko'rinishida bo'ladi?
6. Ruxni tanlab eritishda necha foiz rux kek tarkibiga o'tadi?

24-amaliy mashg'ulot
Oltin saqlovchi rudalar misolida sorbsion tanlab eritish jarayonini
hisoblash
(2 soat)

Sorbsion tanlab eritishning texnologik sxemasi 24.1- rasmda keltirilgan.

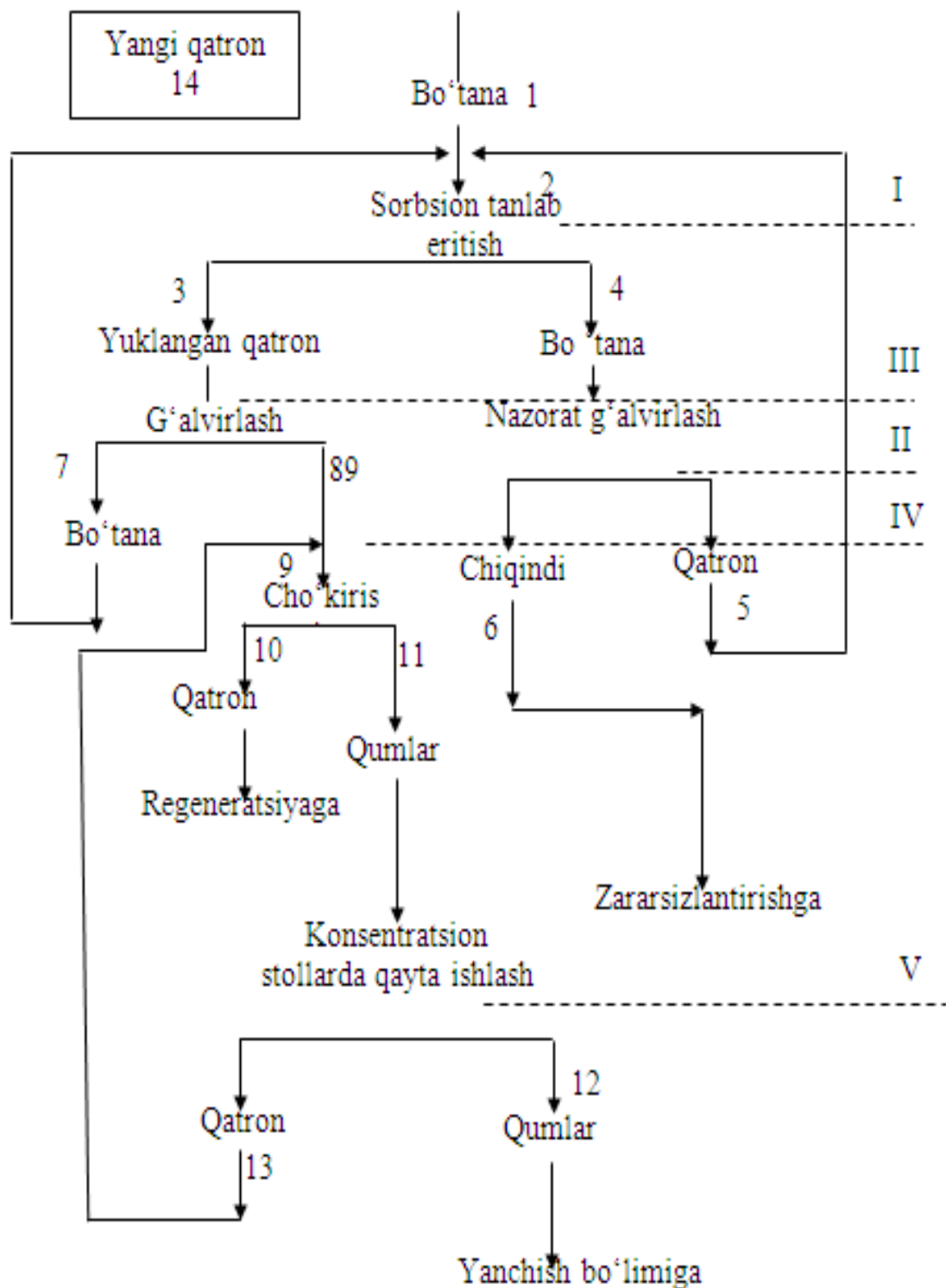
Sxemada 7 jarayon (5 bo'linish jarayonlari a 2 qo'shilish jarayoni), 14 (ruda, qatron, bo'linish jarayonlarining 10 mahsuloti va qo'shilish jarayonlarning 2 mahsuloti). Hisobot bitta komponent – qatron bo'yicha olib boriladi.

$$N_n = C(n_p - a_p) = 1(10 - 5) = 5 = N_\varepsilon$$

$$(N_\gamma = 0, N_\beta = 0)$$

Qatronning bir sutkadagi oqimi:

$$10,7 \cdot 24 = 256,8 \text{ kg}$$



24.1. – rasm. Sorbtsion tanlab eritish sxemasi

Kerakli 5 dastlabki ajratib olish ko'rsatkichlardan quyidagilarni tanlaymiz ε_{10} i ε_{12} , E_{10} , E_8 i E_3 .

Yoki loyihalashtiriladigan bo'limning qayta ishlash quvvati bo'yicha

$$0,0316 \cdot 995 = 31,44 \text{ kg/sut,}$$

foiz hisobida $31,44 : 256,8 \cdot 100 = 12,25 \%$. Desorbsiyaga beriladigan to'yingan qatronning ajratib olish darajasi:

$$\varepsilon_{10} = \varepsilon_{14} - 12,25 = 100 - 12,25 = 87,75 \%$$

Amaliyot ko'rsatkichlari bo'yicha qatronning mexanik yo'qolishi 1 tonna rudaga 0,0316 kg.

Qatronning qumlar bilan yo'qolishi $\varepsilon_{12} = 10 \%$ qabul qilinadi. Unda tashlandiq chiqindilar bilan qatronning yo'qolishi:

$$\varepsilon_6 = \varepsilon_{14} - \varepsilon_{10} - \varepsilon_{12} = 100 - 87,75 - 10 = 2,25 \%$$

Qolgan shaxsiy ajratib olish darajalari quyidagicha qabul qilinadi:

- tovarli qatronga shaxsiy ajratib olish $E_{10} = 86,5 \%$;

- III g'alvirlash jarayonida g'alvir usti mahsulotga ajratib olish $E_8 = 97 \%$;

- «xomaki qatronga » ajratib olish $E_3 = 97,5 \%$

$$\varepsilon_9 = \frac{\varepsilon_{10}}{E_{10}} = \frac{87,8}{86,5} \cdot 100 = 101,5 \%$$

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_4 - \varepsilon_{10} = 101,5 - 87,8 = 13,7 \%$$

$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_4 - \varepsilon_{12} = 13,7 - 10,0 = 3,7 \%$$

$$\varepsilon_8 = \varepsilon_9 - \varepsilon_{13} = 101,5 - 3,7 = 97,8 \%$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\varepsilon_8}{E_8} = \frac{97,8}{97,0} \cdot 100 = 100,8 \%$$

$$\varepsilon_7 = \varepsilon_3 - \varepsilon_8 = 100,8 - 97,8 = 3,0 \%$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_3}{E_3} = \frac{100,8}{97,5} \cdot 100 = 103,4 \%$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 = 103,4 - 100,8 = 2,6 \%$$

$$\varepsilon_6 = \varepsilon_{14} - \varepsilon_{10} - \varepsilon_{12} = 100,0 - 87,75 - 10,0 = 2,25 \%$$

$$\varepsilon_5 = \varepsilon_4 - \varepsilon_6 = 2,6 - 2,3 = 0,3 \%$$

Sorbsion tanlab eritish jarayonining shlam va miqdor sxemasi hisobi

Sorbsion tanlab eritishda qum fraksiyasining chiqishini 0,5 % qabul qilinadi – 0,5 % , demak:

$$(1000 - 5) \cdot 0,005 = 4,98 \text{ t.}$$

Suyuq chiqindilardagi qattiq mahsulotning miqdori:
 $995 - 4,98 = 990 \text{ t.}$

G'alvir ustidagi qattiq mahsulotning miqdori 8,3 t.
 Sorbsion tanlab eritish jarayonining miqdor sxemasi 24.1-jadvalda keltirilgan

24.1- jadval

Sorbsion tanlab eritish jarayonining miqdor sxemasi

Jar. va mah. t/r	Jarayon va mahsulot nomi	Q_n , t/sut	γ_n , %	β_n , %	ε , %	P kg/sut
I	Sorbsion tanlab eritish					
	Kiradi:					
1	Sianli bo'tana	995	-	-	-	-
7	III g'alvirlashdan keyingi bo'tana	3,04	-	-	3,0	7,7
5	II g'alvirlash qatroni	-	-	-	0,3	0,77
14	Yangi qatron	0,257	-	2	100,0	257,0
	Jami	998,3	-	-	103,3	265,5
	Chiqadi:					
3	G'alvir ustidagi mahsulot	8,3	-	-	100,8	259,0
4	Tashlandiq suyuq chiqindilar	990	-	-	2,6	6,68
	Jami	998,3	-	-	103,3	265,5
II	Nazorat g'alvirlash					
	Kiradi:					
4	Bo'tana	990	-	-	2,6	6,68
	Jami	990	-	-	2,6	6,68
	Chiqadi:					
5	Qatron				0,3	0,77
6	Chiqindilar zararsizlantirishga	990	-	-	2,25	5,78
	Jami	990	-	-	2,6	6,68
III	G'alvirlash					
	Kiradi:					
3	G'alvir ustidagi mahsulot	8,3	-	-	100,8	259,0
	Jami	8,3	-	-	100,8	259,0
	Chiqadi:					
8	«Xomaki qatron»	5,26	-	-	97,8	251,3

7	Boʻtana	3,04	-	-	3,0	7,7
	Jami	8,3	-	-	100,8	259,0
IV	Choʻktirish					
	Kiradi:					
8	«Xomaki qatron»	5,26	-	-	97,8	251,3
13	Qayta tozalashdan chiqqan qatron	$9,5 \cdot 10^{-3}$	-	-	3,7	9,5
	Jami	5,269	-	-	101,5	260,8
	Chiqadi:					
10	Qatron regeneratsiyaga	0,257	-	-	87,6	225,1
11	Qumlar	5,012	-	-	13,7	35,2
	Jami	5,269	-	-	101,5	260,8
V	Qayta tozalash					
	Kiradi:					
11	Qumlar	5,012	-	-	13,7	35,2
	Jami	5,012	-	-	13,7	35,2
	Chiqadi:					
13	Qatron choʻkindiga	$9,5 \cdot 10^{-3}$	-	-	3,7	9,5
12	Qumlar qayta yanchishga	5,002	-	-	10,0	25,7
	Jami	5,012	-	-	13,7	35,2

24.2 -jadval

Sorbsion tanlab eritishning shlam sxemasi

Jar. va mah. nomi t/r	Jarayon va mahsulotning nomlanishi	Q_n , t/sut	R_n	W_n , m^3/sut	V_n , m^3/sut
I	Sorbsion tanlab eritish				
	Kiradi:				
1	Sianli boʻtana	995	1,25	1243,8	1600
7	III gʻalvirlashdan keyingi boʻtana	3,04	1,25	3,8	4,88
14	Yangi qatron	0,257	-	0,33	0,33
	Jami	998,3	-	1247,5	1605,2
	Chiqadi:				

3	G'alvir ustidagi mahsulot	8,3	1,25	10,4	13,34
4	Tashlandiq suyuq chiqindilar	990	1,25	1237,1	1591,8
	Jami	998,3	-	1247,5	1605,2
II	Nazorat g'alvirlash				
	Kiradi:				
4	Bo'tana	990	1,25	1237,1	1591,8
	Jami	990	1,25	1237,1	1591,8
	Chiqadi:				
5	Qatron		-	-	-
6	Chiqindilar zararsizlantirshga	990	1,25	1237,1	1591,8
	Jami	990	1,25	1237,1	1591,8
III	G'alvirlash				
	Kiradi:				
3	G'alvir ustidagi mahsulot	8,3	1,25	10,4	13,34
	Jami	8,3	1,25	10,4	13,34
	Chiqadi:				
8	«Xomaki qatron»	5,26	1,25	6,6	8,46
7	Bo'tana	3,04	1,25	3,8	4,88
	Jami	8,3	1,25	10,4	13,34
IV	Cho'ktirish				
	Kiradi:				
8	«Xomaki qatron»	5,26	1,25	6,6	8,46
13	Qayta tozalashdan chiqqan qatron	$9,5 \cdot 10^{-3}$	1,0	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0,013
	Jami	5,269	1,25	6,61	8,47
	Chiqadi:				
10	Qatron regeneratsiyaga	0,257	1,0	0,257	0,42
11	Qumlar	5,012	1,25	6,353	8,05
	Jami	5,269	1,25	6,61	8,47
V	Qayta tozalash				
	Kiradi:				
11	Qumlar	5,012	1,25	6,353	8,05
	Jami	5,012	1,25	6,353	8,05
	Chiqadi:				
13	Qatron cho'ktirishga	$9,5 \cdot 10^{-3}$	1,0	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0,013
12	Qumlar qayta yanchishga	5,002	1,25	6,34	8,037
	Jami	5,012	1,25	6,353	8,05

Nazorat savollari:

1. Sorbsion tanlab eritish deganda nimani tushunasiz?
2. Adsorbsiya va absorbsiyaning qanday farqlari bor?
3. Oltinni tanlab eritishdan so'ng uni sorbsiyalashning nima ahamiyati bor?

25-amaliy mashg'ulot **Eruvchanlikni hisoblash usuli** **(2 soat)**

Moddalar eritilganda erigan modda erituvchi orasiga tarqaladi. Agar biror erituvchiga qattiq modda solinsa, qattiq moddaning sirtqi qavatidagi zarrachalarni sekin – asta sirtidan uziladi va erituvchining butun hajmi bo'ylab tarqaladi. Eritmada: cho'kma $\leftrightarrow$ erigan modda muvozanat hosil bo'lgan eritmaning ayni haroratdagi konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi. Bunday eritma to'yingan eritma deyiladi, chunki ayni haroratda shu moddadan boshqa erimaydi. To'yingan eritmaning konsentratsiyasi moddaning ayni sharoitda eruvchanligining o'lchovi hisoblanadi. Agar muayyan haroratda eritmada tarkibidagi erigan modda miqdori eritmaning to'yinishi uchun kerakli miqdordan kam bo'lsa, bunday eritma to'yinmagan eritma deyiladi.

Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari turlicha bo'lishi sababli, eruvchanlikni ifodalash usullari ham turlicha bo'ladi. Eruvchanlikni ifodalashda ko'pincha quyidagi keltirilgan usullardan foydalaniladi:

a) Foiz eruvchanlik – bu to'yingan eritmadagi erigan modda massasining eritma massasiga nisbatan olingan foiz konsentratsiyasidir. Ba'zi qo'llanmalarda eritmaning erituvchi massasiga nisbatan olingan foiz eruvchanligini – ayni moddaning eruvchanlik koeffitsiyenti deb yuritiladi va unga quyidagicha ta'rif beriladi: ayni sharoitda 100 g erituvchida erib, to'yingan eritma hosil qilgan modda miqdori – o'sha moddaning eruvchanlik koeffitsiyenti deb ataladi.

b) Molyar eruvchanlik – ayni modda to'yingan eritmasining molyar konsentratsiyasi bilan ifodalanadi.

v) 1 l to'yingan eritmadagi erigan moddaning gram sonlari bilan ifodalanadigan eruvchanlik.

Gazlarning eruvchanligi – erituvchining hajm birligida erib, to‘yingan eritma hosil qilgan gaz hajmi bilan ifodalanadi. Moddalarning eruvchanligi haroratga bog‘liq bo‘ladi. Ko‘pchilik qattiq modda va jismlarning eruvchaligi harorat ortishi bilan ortadi. Gazlarning eruvchanligi harorat ko‘tarilgan sari kamayadi.

1–masala. Agar 0°C da 13,1 g eritma 3,1 g BaCl₂ saqlasa, shu haroratdagi BaCl₂ ning eruvchanligini aniqlang.

Yechish. Eruvchanlikni (yoki eruvchanlik koeffitsiyentini) topish uchun 100 g erituvchida ya’ni suvda qancha BaCl₂ erishini topamiz.

1) dastlab, 13,1 g BaCl₂ eritmasida erituvchi (suv) massasini topamiz:

$$m_{\text{suv}} = m_{\text{eritma}} - m_{\text{tuz}} = 13,1 - 3,1 = 10 \text{ g}$$

2) 0 °C dagi BaCl₂ ning eruvchanlik koeffitsiyentini topamiz:

10 g suvda ----- 3,1 g BaCl₂ eriydi

100 g suvda ----- x g BaCl₂ eriydi

$$x = 100 \cdot 3,1/10 = 31 \text{ g.}$$

Demak 0°C dagi BaCl₂ eruvchanlik koeffitsiyenti 31 ga teng. Ya’ni 0°C da 100 g suvda 31 g BaCl₂ eriydi.

2–masala. Eritmada kristallanishda erigan modda ajralib chiqadigan massasini hisoblash. 0 °C da AlCl₃ ning eruvchanligi 44,9 g ga, 80 °C da esa 48,6 ga teng. Agar alyuminiy xloridning to‘yingan 540 g eritmasi 80 °C dan 0 °C gacha sovutilsa, qancha massa tuz cho‘kmaga tushadi?

Yechish. Agar 100 g suvda 80 °C da 48,6 g AlCl₃ erisa, u holda 148,6 g eritma sovutilsa undagi 100 g suvda 44,9 g miqdori eriydi va 48,6 – 44,9 = 3,7 g tuz cho‘kmaga tushadi.

148,6 g eritma sovutilganda ----- 3,7 g AlCl₃ cho‘kmaga tushadi

540 g eritma sovutilganda ----- x g AlCl₃ cho‘kmaga tushadi

$$x = 540 \cdot 3,7/148,6 = 13,4 \text{ g.}$$

Demak, alyuminiy xloridning to‘yingan 540 g eritmasi 80 °C dan 0 °C ga qadar sovutilganda 13,4 g AlCl₃ cho‘kmaga tushadi.

3–masala. Agar HCl ning 40 °C da (101,33 kPa bosimda) 1 m³ suvdagi eruvchanligi 386 m³ (n.sh.da) ni tashkil etsa, shu harorat va 98,625 kPa bosimda 100 l suvda qancha vodorod xlorid gazi eriydi?

Yechish. Agar 40 °C da va 101,33 kPa bosimda 100 l suvda qanday hajm HCl erishini aniqlaymiz. 1 m³ = 1000 l bo‘lsa, proporsiya tuzamiz:

1000 l suvda ----- 386 m³ HCl eriydi

100 l suvda ----- x m³ HCl eriydi

$$x = 100 \cdot 386/1000 = 38,6 \text{ m}^3.$$

Mendeleyev – Klapeyron tenglamasidan foydalanib topilgan HCl hajmining massasini aniqlaymiz ($M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g/mol}$):

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{98,625 \cdot 38,6 \cdot 36,46}{8,31 \cdot 313 \cdot 10^3} = 53,4 \text{ kg}$$

4– masala. Gazning adsorbsiya koeffitsiyenti bo'yicha gazsimon moddaning massasini aniqlash. 0°C va $101,33 \text{ kPa}$ bosimda ammiak gazining adsorbsiya koeffitsiyenti 1300 ga teng. Eritmadagi ammiakning massa ulushini aniqlang.

Yechish. 1 m^3 suvda $101,33 \text{ kPa}$ bosimda gazlarning metr kublarda ifodalangan eruvchanligi adsorbsiya koeffitsiyenti deyiladi.

1 m^3 suvda erigan 1300 m^3 ammiak massasini aniqlaymiz ($M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g/mol}$)

$$m(\text{NH}_3) = \frac{17,03 \cdot 1,3 \cdot 10^6}{22,4} = 988,35 \text{ kg}$$

1 m^3 suv massasini 1000 kg deb olib, $1988,35 \text{ kg}$ eritmada $988,35 \text{ kg}$ ammiak bor deb hisoblaymiz. Unda 100 kg eritmada ammiak miqdorini quyidagicha hisoblash mumkin:

$$100 \cdot 988,35 / 1988,35 = 49,7 \text{ kg NH}_3$$

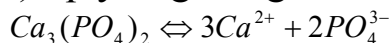
Demak, olingan eritmada ammiakning massa ulushi $49,7 \%$ ni tashkil etadi.

Kam eruvchan birikmalarning eruvchanlikni hisoblash metodikasi

1-misol: $20-25^\circ\text{C}$ haroratda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ning eruvchanligini aniqlash? $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ eruvchanlik ko'paytmasi $3,0 \cdot 10^{-33}$ teng.

Yechish:

Suvli eritmada $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ quyidagi tenglama orqali dissotsiyanadi:



demak Ca^{2+} ning uchta kationiga ikkita PO_4^{3-} anioni to'g'ri keladi.

$$L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 3,0 \cdot 10^{-33}$$

$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[3+2]{\frac{L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{3^2 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{3,0 \cdot 10^{-33}}{108}} \approx 1,2 \cdot 10^{-3}$$

2-misol: 25°C da BaCrO_4 ($L_e = 2,3 \cdot 10^{-10}$), SrCrO_4 ($L_e = 3,6 \cdot 10^{-5}$) va CaCrO_4 ($L_e = 2,3 \cdot 10^{-2}$) larning eruvchanligini (g/l) hisoblang.

Yechish:

BaCrO₄ uchun eruvchanlik

$$S_{\text{BaCrO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-10}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л yoki} \\ 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 253,33 \approx 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ g/l (253,33 = } M_{\text{BaCrO}_4})$$

SrCrO₄ va CaCrO₄ uchun

$$S_{\text{SrCrO}_4} = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-5}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л} \\ 6 \cdot 10^{-3} \cdot 203,61 \approx 1,22 \text{ g/l (203,61 = } M_{\text{SrCrO}_4})$$

$$S_{\text{CaCrO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-2}} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ моль / л} \\ 1,5 \cdot 10^{-1} \cdot 156,07 = 23,4 \text{ g/l (156,07 = } M_{\text{CaCrO}_4})$$

Birikmalarning ion kuchi:

BaCrO₄ uchun

$$\mu = 4C \lg f = -0,57^2 \sqrt{4C}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 + 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2) = 6 \cdot 10^{-5}$$

$$f_2 = 1$$

SrCrO₄ uchun

$$\mu = \frac{1}{2} (6 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 6 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2) = 2,4 \cdot 10^{-2}$$

$$f_2 = 0,57$$

CaCrO₄ uchun

$$\mu = \frac{1}{2} (1,5 \cdot 10^{-1} \cdot 2^2 + 1,5 \cdot 10^{-1} \cdot 2^2) = 6 \cdot 10^{-1}$$

$$f = 0,24$$

$$\mu = 4C \lg f = -0,57^2 \sqrt{4C}$$

O'ta suyultirilgan eritmalar uchun $f = 1$ va $L_p = L_A$. Bu holda faollik koeffitsiyentini hisobga olganda eruvchanlik quyidagicha aniqlanadi:

BaCrO₄ uchun

$$S_{\text{BaCrO}_4} \approx \sqrt{2,3 \cdot 10^{-10}} \approx 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

$$1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 253,33 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ g / л}$$

SrCrO₄ uchun

$$S_{\text{SrCrO}_4} \approx \frac{1}{0,57} \sqrt{3,6 \cdot 10^{-5}} \approx 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л yoki}$$

$$1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 203,61 = 2,142 / \text{л}$$

CaCrO₄ uchun

$$S_{CaCrO_4} \approx \frac{1}{0,24} \sqrt{2,3 \cdot 10^{-2}} \approx 6,3 \cdot 10^{-1} \text{ моль / л}$$

$$6,3 \cdot 10^{-1} \cdot 156,07 = 98,3 \text{ g/l}$$

Kam eruvchan elektrolitlarni suvda eruvchanligini hisoblash uchun formulalar (f_1, f_2, f_3 bir, ikki, uch zaryadli ionlarning faollik koeffitsiyenti)

Elektrolit	L_p	S (eruvchanlik)	L_A	S (faollik koeffitsiyentini hisobga olib faollik koeffitsiyenti)
$KtAn$	$[Kt^+] \cdot [An^-]$	$\sqrt{L_{P_{KtAn}}}$	$a_{Kt^+} a_{An^-}$	$\frac{1}{f} \sqrt{L_{A_{KtAn}}}$
Kt_2An	$[Kt^+]^2 \cdot [An^{2-}]$	$\sqrt[3]{\frac{L_{P_{Kt_2An}}}{2^2}}$	$a_{Kt^+}^2 a_{An^{2-}}$	$\sqrt[3]{\frac{L_{A_{Kt_2An}}}{4 f_1^2 f_2}}$
Kt_3An	$[Kt^+]^3 \cdot [An^{3-}]$	$\sqrt[4]{\frac{L_{P_{Kt_3An}}}{3^3}}$	$a_{Kt^+}^3 a_{An^{3-}}$	$\sqrt[4]{\frac{L_{A_{Kt_3An}}}{27 f_1^3 f_3}}$
$KtAn_2$	$[Kt^{2+}] \cdot [An^-]^2$	$\sqrt[4]{\frac{L_{P_{KtAn_2}}}{3^3}}$	$a_{Kt^{2+}} a_{An^-}^2$	$\sqrt[3]{\frac{L_{A_{KtAn_2}}}{4 f_2 f_1^2}}$
$KtAn_3$	$[Kt^{3+}] \cdot [An^-]^3$	$\sqrt[4]{\frac{L_{P_{KtAn_3}}}{3^3}}$	$a_{Kt^{3+}} a_{An^-}^3$	$\sqrt[4]{\frac{L_{A_{KtAn_3}}}{27 f_3 f_1^3}}$
Kt_3An_2	$[Kt^{2+}]^3 \cdot [An^{3-}]^2$	$\sqrt[5]{\frac{L_{P_{Kt_3An_2}}}{3^3 \cdot 2^2}}$	$a_{Kt^{2+}}^3 a_{An^{3-}}^2$	$\sqrt[5]{\frac{L_{A_{Kt_3An_2}}}{108 f_2^3 f_3^2}}$
Kt_2An_3	$[Kt^{3+}]^2 \cdot [An^{2-}]^3$	$\sqrt[5]{\frac{L_{P_{Kt_2An_3}}}{2^2 \cdot 3^3}}$	$a_{Kt^{3+}}^2 a_{An^{2-}}^3$	$\sqrt[5]{\frac{L_{A_{Kt_2An_3}}}{108 f_3^2 f_2^3}}$

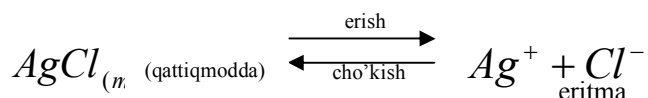
Nazorat savollari:

1. Eruvchanlik deganda nimani tushunasiz?
2. Gazsimon moddalarning suvda eruvchanligi haroratga bog‘liqmi?
3. Tanlab eritish jarayonida moddaning erish tezligi qanday tashqi va ichki omillarga bog‘liq?

26-amaliy mashg'ulot

Eruvchanlik ko'paytmasini hisoblash usuli (2 soat)

Biror bir moda erishida bir paytning o'zida ikkita qarama-qarshi jarayon boradi:



Eritma to'yinmagan bo'lganda eritiladigan moddaning erish jarayoni uning cho'kish jarayonidan ustun turadi. O'ta to'yingan eritmada esa qarshi jarayon kuzatiladi.

Erigan moddaning cho'kmasi ustidagi to'yingan eritmada **dinamik muvozanat** qaror topadi. Bu holda erish tezligi cho'kish tezligiga teng bo'lib qoladi.

Muvozanat qaror topganda, ma'lum vaqt birligida cho'kmaga o'tgan Ag^+ va Cl^- ionlarining miqdori cho'kma yuzasidan eritmaga o'tgan ionlarning miqdoriga teng bo'ladi.

Har bir modda ma'lum sharoitlarda (harorat, bosim) fizik-kimyoviy xususiyatiga ko'ra ma'lum miqdorda eriydi va bu ko'rsatkich doimiy bo'ladi va bu ko'rsatkichni ifodalash uchun **muvozanat konstantasi "K"** tushunchasi qo'llaniladi:

$$K_{AgCl} = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]}$$

tenglamada – $[Ag^+]$ va $[Cl^-]$ - Ag va Cl ionlarining eritmadagi muvozanat konsentratsiyasi;

$[AgCl]$ – moddaning qattiq fazadagi konsentratsiyasi (cho'kma hajmining birligida moddaning miqdori).

Geterogen sistemalarda erigan moddaning elementar zarrachasini qattiq modda bilan to'qnashishi faqatgina fazalar bo'linish chegarasida ro'y beradi va qattiq fazaning miqdoriga qaramasdan eritmadagi moddalarning miqdori doimiy bo'ladi. Bu holda quyidagi tenglamani yozsa bo'ladi:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_{AgCl} [AgCl] = const$$

Kam eruvchan elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyasining ko'paytmasi **eruvchanlik ko'paytmasi** deb nomlanadi va L_e belgisi bilan belgilanadi.

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = L_{P_{AgCl}}$$

Umumiy ko‘rinishda kam eruvchan binar elektrolit uchun

$$[K] \cdot [A] = L_{P_{KA}} = const$$

ya’ni muvozanat qaror topganda kam eruvchan elektrolitning to‘yingan suvli eritmasida belgilangan harorat va bosimda ayrim ionlar konsentratsiyasining o‘zgarishiga qaramasdan L_{eKA} ko‘rsatkichi doimiy bo‘ladi.

L_e ko‘rsatkichini ma’lumotnomalardan topish mumkin.

Kam eruvchan elektrolit uchun eruvchanlik ko‘paytmasining umumiy tenglamasi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

$$L_{P_{Ka^aAb}} [K]^a \cdot [A]^b = const$$

Odatda eruvchanlik ko‘paytmasi eruvchanlik (S) ko‘rsatkichi orqali aniqlanadi va eruvchanlik ko‘paytmasi ko‘rsatkichi aniq bo‘lganda eruvchanlikni aniqlash mumkin.

Eruvchanlik va eruvchanlik ko‘paytmasi orasida quyidagi bog‘liqlik bor:

$$S_{Kt_aAn_b} = a+b \sqrt{\frac{L_{P_{Kt_aAn_b}}}{a^a b^b}}$$

Moddalarning eruvchanligini faollik va faollik ko‘paytmasi ko‘rsatkichi orqali ham hisoblash mumkin.

Faollik ko‘paytmasi - L_A

$KtAn$ tipidagi elektrolit uchun faollik ko‘paytmasi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$a_{Kt^+} a_{An^-} = L_{A_{KtAn}}$$

$L_{A_{KtAn}}$ - faollik ko‘paytmasi

a – faollik

Shu elektrolit uchun eruvchanlik ko‘paytmasi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi

$$L_{P_{KtAn}} = [Kt^+][An^-]$$

Demak quyidagi tenglamani yozishimiz mumkin:

$$L_{P_{KtAn}} = [Kt^+][An^-] = \frac{a_{Kt^+} a_{An^-}}{f_{Kt^+} f_{An^-}} = \frac{L_{A_{KtAn}}}{f_{Kt^+} f_{An^-}} = \frac{L_{A_{KtAn}}}{f_1^2}$$

tenglamada f_1 - f_{Kt^+} va f_{An^-} belgilaydi - $[Kt^+]$ va $[An^-]$ bir ishorali ionlarning faollik koeffitsiyentlari.

agar f - birga teng bo‘lsa, bu holda $L_{P_{KtAn}} = L_{A_{KtAn}}$

Umumiy ko‘rinishda Kt_aAn_b turdagi kam eruvchan elektrolit uchun faollik ko‘paytmasi quyidagi tenglama orqali aniqlanadi

$$L_{A_{Kt}a_{An}b} = a_{Kt}^a a_{An}^b = const$$

Faollik ko'effitsiyenti hisobga olganda eruvchanlikni quyidagi tenglama orqali hisoblash mumkin:

$$[Kt^+][An^-] = \frac{L_{A_{Kt}An}}{f_1^2}$$

$$S_{KtAn} = [Kt^+] = [An^-] = \sqrt{\frac{L_{A_{Kt}An}}{f_1^2}} = \frac{1}{f} \sqrt{L_{A_{Kt}An}}$$

Kimyo va rangli metallurgiya sanoatida ko'pchilik moddalar kimyoviy cho'ktirish usuli bilan olinadi. Kimyoviy cho'ktirish jarayoni to'yingan eritmalaridan ajralib chiqadigan ikki yoki undan ortiq birikmalarni o'zaro ta'sirlashib kam eruvchan birikmalarni hosil qilishiga asoslangan.

Rangli metallarni gidrometallurgik usul bilan ajratib olishda yoki analitik kimyoda kimyoviy yo'llar bilan kam eruvchan holda ajratib olinadigan moddalar ko'pincha oraliq mahsulotlar hisoblanadi.

Gidrometallurgiyada cho'ktirish jarayoni turli xil sinfdagi kam eruvchan birikmalarni olishda ishlatiladi:

- gidroksidlar ($Al(OH)_3$, $Ln(OH)_3$ va boshq.) va asosli tuzlar ($xMeSO_4 \cdot yMe(OH)_2$ va boshq.);
- sulfidlar (CuS , CoS , In_2S_3 , MoS_3 va boshq.);
- noorganik kislotalarning tuzlari ($AgCl$, $TlCl$, $CaWO_4$, $CaMoO_4$, va boshq.);
- organik kislotalarning tuzlari.

Metallarni eritmalaridan kam eruvchan birikmalar holida cho'ktirish jarayoni gidrometallurgik usulda ishlab chiqariladigan asosiy metallar eritmalarini tozalash bosqichlarida keng qo'llaniladi. Shuning uchun kam eruvchan birikmalarning hosil bo'lishini va ularning suvda eruvchanlik qonuniyatlarini o'rganish muhim ahamiyatga ega. Shunday qonuniyatlardan biri – bu eruvchanlik ko'paytmasi hisoblanadi.

Eruvchanlik ko'paytmasi (L) – suvda eriydigan modda ($Me_m A_n$) va eritma o'rtasidagi muvozanatning asosiy miqdoriy termodinamik tavsifidir:

$$Me_m A_{n(qattiq)} \Leftrightarrow m Me_{(eritma)}^{n+} + n A_{(eritma)}^{m-}$$

$$L = a_{Me^{n+}}^m \cdot a_{A^{m-}}^n = K_a$$

Kuzatishlar natijasi shuni ko'rsatdiki, kam eruvchan birikmalarning to'yingan eritmalarida ularning ionlarining faollik ko'paytmasi berilgan haroratda doimiy qiymatga ega bo'ladi.

Agar kam eruvchan birikmalarning eritmalari qanchalik ko‘proq suyultirilsa, u holda ionlarning faolligi $\gamma_{Me} = \gamma_A \approx 1$ bo‘lib qoladi. Unda ionlarning faolligini ularning konsentratsiyalariga tenglashtirsa bo‘ladi:

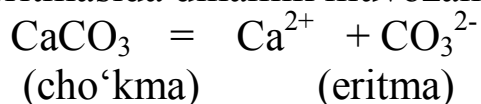
$$L \approx [Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Agar eritmadagi kam eruvchan birikmalar ionlarining konsentratsiyalari ko‘paytmasi eruvchanlik ko‘paytmasidan katta bo‘lsa $[Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n < L$, u holda qattiq tuzning suvda erishi kuzatiladi. Agar aksincha bo‘lsa, ya’ni $[Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n > L$ – to sistemada muvozanat qaror topgunga qadar kam eruvchan birikmalar holida cho‘kish jarayoni yuz beradi.

1-misol: Belgilangan haroratda $CaCO_3$ eruvchanligi (S) 0,013 g/l ga teng. Tuzning eruvchanlik ko‘paytmasini hisoblang.

Yechish

$CaCO_3$ ning to‘yingan eritmasida dinamik muvozanat qaror topadi



Tenglama bo‘yicha har bir Ca^{2+} ioniga bita CO_3^{2-} ioni to‘g‘ri keladi, demak:

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = S_{CaCO_3} \text{ eritmaning molyar konsentratsiyasi}$$

$$M_r (CaCO_3) = 100,1$$

$$\text{Molyar konsentratsiya } S_{CaCO_3} = \frac{0,013}{100,1} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

$$L_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1,3 \cdot 10^{-4} = 1,7 \cdot 10^{-8}$$

Nazorat savollari:

1. Eruvchanlik ko‘paytmasi qanday formula orqali hisoblanadi?
2. Eruvchanlik va eruvchanlik ko‘paytmasi orasida qanday bog‘liqlik bor?
3. Kam eruvchan birikmalarning eruvchanligi qanday birlikda o‘lchanadi?

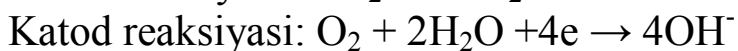
27-amaliy mashg'ulot
Birikmalarni turli konsentratsiyali kislotalar eritmalarida
eruvchanligini hisoblash
(2 soat)

Metallarning oksidlari va sulfidlarining eruvchanligini hisoblaymiz. Masalan, uranning rudalaridan uran oksidlarini tanlab uchun sulfat kislotalari qo'llaniladi. Uranning minerali hisoblangan – uraninit (UO_2) birikmasining va U_3O_8 oksidining erishi oksidlovchi reagentlar ishtirokida borishi mumkin. Odatda uranli rudalar kambag'al rudalar hisoblanadi. Ularning tarkibida 0,1 – 0,5 % U_3O_8 bo'ladi. Eritish davrida oksidlovchi sifatida kislorod, MnO_2 (pirolyuzit), natriy xlorat (NaClO_3) birikmalari ishlatiladi.

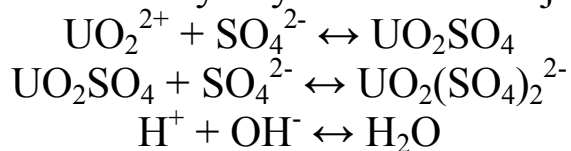
Uranli rudalarni sulfat kislotalari tanlab eritish ishlab chiqarish amaliyotida juda keng tarqalgan. Lekin shuni nazarda tutish kerakki, tarkibida ko'p miqdorda karbonatlar (kalsit, siderit, rodoxrozit, dolomit, magnezit) tutgan rudalarni sulfat kislotalari ishtirokida tanlab eritib bo'lmaydi. Chunki bunda sulfat kislotalarining sarfi juda ko'payib ketadi. Bunday holatda soda eritmasi bilan tanlab eritish amaliyoti o'tkaziladi. Uran oksidlarini oksidlovchi kislorod ishtirokida tanlab eritishda kislorodning eritmada ko'proq erishini ta'minlash maqsadida tanlab eritish jarayoni avtoklavlarda olib boriladi. Eritish jarayonining umumiy reaksiyasi quyidagicha:



Tajriba natijalari shuni ko'rsatdiki, UO_2 ning erishi quyidagi elektrkimyoviy mexanizm asosida boradi:



Shundan so'ng eritmada kimyoviy muvozanat vujudga keladi:



Amaliy natijalar ko'rsatishicha, tanlab eritish jarayonining tezligiga ta'sir qiluvchi omil mineralning yuzasiga sulfat kislotalarining o'tishi, ya'ni diffuziyasidir. Agar sulfat kislotalarining konsentratsiyasi ko'p bo'lsa (0,0025 va 0,005 mol/l dan yuqori konsentratsiyada), u holda oksidlovchi kislorodning mineral yuzasiga diffuziyasi limitlovchi bosqich hisoblanadi.

Sulfidli minerallarning kislota ishtirokida erishi. Ko‘pchilik rudalarda metallar sulfidli minerallar ko‘rinishida uchraydi. Ularga temirning minerallari – pirit FeS_2 va pirrotin FeS ; mis minerallari – kovellin CuS , xalkozin Cu_2S va xalkopirit CuFeS_2 ; qo‘rg‘oshin va rux minerallari – galenit PbS va sfalerit ZnS ; molibden minerallari – molibdenit MoS_2 ; mishyakning minerallari – arsenopirit FeAsS_2 ; nikel minerallari – pentlandit $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$; simob minerali – kinovar HgS kiradi. Mazkur rangli va qora metallarning sulfidlari suvda odatdagi sharoitda kam eriydi. Ulardan ba‘zilari suyultirilgan kislotali eritmalarida erishi mumkin. Masalan, ZnS , CoS , NiS va FeS 10 % li H_2SO_4 eritmasida (qizdirilganda) vodorod sulfid hosil qilib eriydi. Rux va qo‘rg‘oshinning sulfidlari natriy gidroksid eritmasi bilan reaksiyaga kirishib, Na_2PbO_2 va Na_2ZnO_2 birikmalarini hosil qiladi. Misning sulfidlari esa natriy sianid eritmalarida sianidli kompleks birikmalar hosil qilib eriydi.

Kislorod ishtirokida sulfidli minerallarni shteynlardan yoki sulfidli boyitmalardan tanlab eritish jarayoni mis, rux, nikel va kobaltlarni ajratib olishda foydalaniladi. Jarayon yoki ishqoriy muhitlarda olib boriladi.

Kislorod ishtirokisiz temir va rangli metallarning barcha sulfidlari 300 °C gacha suvda amaliy jihatdan erimaydi, lekin kislorod ishtirokida esa metallar sekin asta eritmaga o‘ta boshlaydi. Harorat va eritmaning pH qiymatiga bog‘liq bo‘lgan holda tanlab eritish jarayonining kimyoviy reaksiyasi elementar ko‘rinishdagi oltingugurt yoki SO_4^{2-} ionlari hosil bo‘lishi bilan oqib o‘tadi.

Agar jarayonning harorati 120 °C ga qadar ko‘tarilsa (bu haroratda oltingugurt eriydi) hamda jarayon kislotali muhitda olib borilsa, S^{2-} ionlari elementar oltingugurtga qadar oksidlanadi, shuningdek, bu haroratdan pastroq haroratda $\text{S} + 3/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ reaksiyasining borishi sekinlashadi. 120 °C dan yuqori haroratda esa sulfat ionlari hosil bo‘la boshlaydi.

Kislorod ishtirokida xalkozinni (Cu_2S) oksidlantirib eritish. Mis metali ruda va boyitmalarda ko‘pincha xalkopirit minerali (CuFeS_2) ko‘rinishida, kamdan-kam holatda esa bornit minerali (Cu_5FeS_4) ko‘rinishida uchraydi. Lekin mis va nikel pirometallurgiyasining ba‘zi yarim mahsulotlarida mis (I)-sulfidi (Cu_2S) ko‘rinishida ham uchraydi. Cu_2S – shteyn, faynshteyn va oq mattning asosiy komponenti hisoblanadi. Cu_2S juda oz miqdorda boyitmalar tarkibida ham uchrab turadi.

Amaliy natijalarga tayanadigan bo'lsak, Cu_2S mineralini ikki bosqichda oksidlanishini ko'rishimiz mumkin:



Bunda birinchi bosqich anchayin tezroq, 2-bosqich esa sekinroq borishi kuzatilgan. Cu_2S ni oksidlantirib tanlab eritish jarayonida Cu_2S ning panjaralari kovellinning (CuS) panjaralariga o'zgarishi kuzatildi. Bu holda mineraldan iborat qattiq jismda uchta jarayon oqib o'tadi:

1) xalkozin Cu_2S kristall panjaralaridan mis ionlarining ajralib chiqishi;

2) qattiq jismdan oksidlovchi kislorodga elektronlarning o'tishi;

3) mis va oltingugurt atomlarining CuS panjarasini hosil qilib qayta guruhlanishi.

Elektronlarning harakati qanchalik tezlashsa, kimyoviy reaksiyada qattiq jismdan eritma fazasiga mis ionlarining o'tishi shunchalik tezlashadi. Amaliy tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, o'lchami 0,1 – 0,15 mm bo'lgan xalkozin bo'laklari 90 – 100 °C haroratda 30 daqiqa ichida CuS ga aylanadi. Bu jarayonda mis ionlarining diffuziyalanishi jadallashadi. Bu jarayonlarni o'rganib shunday xulosa qilish mumkin: qachon tanlab eritishning 2-bosqichi samarali oqib o'tsagina, tanlab eritishning 1-bosqichi qattiq zarraning butun hajmida sodir bo'lishi mumkin.

Nazorat savollari:

1. Moddalarni kislotalarda eritish jarayonini amalga oshirishda kislota konsentratsiyasining ta'siri qanday bo'ladi?

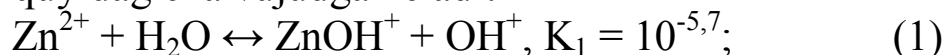
2. Tarkibida 0,3 % uran saqlagan 1 tonna rudani tanlab eritish uchun qancha hajm 80 % li ($\rho = 1,5 \text{ g/ml}$) sulfat kislota eritmasi zarur?

3. 200 g xalkozinni eritish uchun qancha hajm tarkibida 75 % kislorod saqlagan havo kerak?

28-amaliy mashg'ulot

Eritmada ruxning umumiy konsentratsiyasining pH ga bog'liqligini aniqlash (2soat)

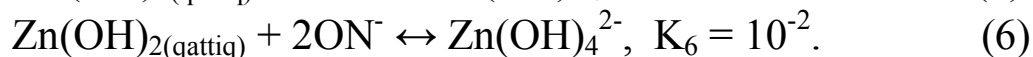
Neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitga ega bo'lgan eritmalarda muvozanat quyidagicha vujudga keladi:



(2) va (3) reaksiyalarni umumlashtirib quyidagi qiymatlarga ega bo'lamiz:



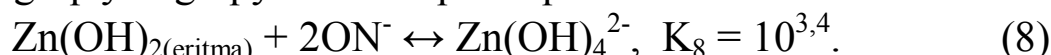
Mazkur kimyoviy reaksiyaning muvozanat doimiyligi ishqoriy muhitda quyidagi qiymatlarga erishadi:



Agar (5) va (3) reaksiyalarni kombinatsiyalashtirilsa, muvozanat qiymati o'zgaradi:



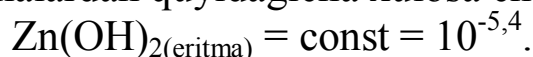
(6) va (3) tenglamalar birlashtirilsa, ishqoriy muhitdagi muvozanat doimiyligi quyidagi qiymatlarni qabul qiladi:



Shunda eritmadagi ruxning umumiy konsentratsiyasi uning barcha ionlarning konsentratsiyalari yig'indisiga teng bo'ladi:

$C_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}^+] + [\text{Zn(OH)}_2] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$.
Yozilgan tenglamalarni umumlashtirib, ionlarning konsentratsiyalarini eritmadagi gidrokso-ionlarning va vodorod ionlarining tegishli konsentratsiyalarining muvozanat doimiyliklari orqali ifodalash mumkin.

(2) va (4) tenglamalardan quyidagicha xulosa chiqarish mumkin:

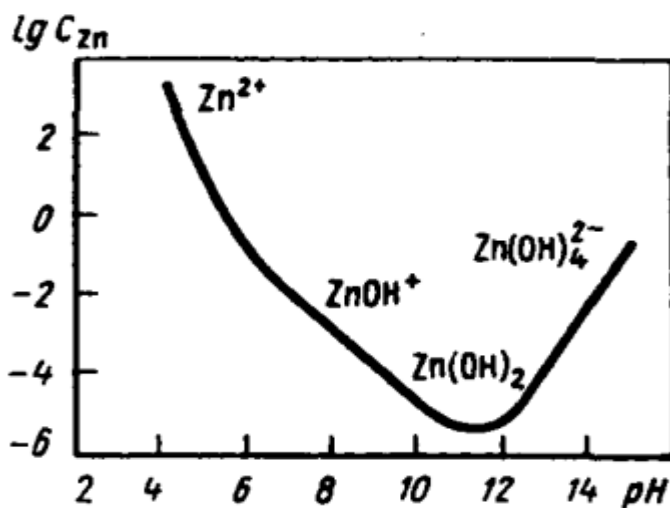


(2) tenglamadan kuzatilgan natijalardan rux ionining muvozanat doimiysi:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn(OH)}_{2(\text{eritma})} K_2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{10^{-5,4} \cdot 10^{-11,6} \cdot [\text{H}^+]^2}{(10^{-14})^2} = 10^{11} [\text{H}^+]^2$$

(1), (5), (6) tenglamalardan esa rux gidrokso-ionining konsentratsiyasining qiymati:

$$[\text{ZnOH}^+] = \frac{K_1[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-5.4} \cdot 10^{11} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]} = 10^{5.3} [\text{H}^+] ;$$



28.1-rasm. Eritmadagi rux konsentratsiyasi ($\lg C_{\text{Zn}}$)ning pH ga bog'liqligi.

$$[\text{Zn(OH)}_3^-] = \frac{K_5 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-3.2} \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-17.2}}{[\text{H}^+]};$$

$$[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = \frac{K_6 \cdot (10^{-14})^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-28}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-30}}{[\text{H}^+]^2}.$$

Yuqoridagi barcha tenglamalarni umumlashtirib, eritmadagi ruxning umumiy konsentratsiyasini aniqlaymiz:

$$C_{\text{Zn}} = 10^{11} [\text{H}^+]^2 + 10^{5.3} [\text{H}^+] + 10^{-5.4} + \frac{10^{-17.2}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-30}}{[\text{H}^+]^2}.$$

28.1-rasmda ko'rsatilgan eritmadagi ruxning umumiy miqdorini eritmaning pH qiymatiga bog'liqligini oxirgi tenglama orqali ifodalash mumkin.

Nazorat savollari:

1. Eritmaning pH ko'rsatkichi deganda nimani tushunasiz?
2. Agar eritmaning pH ko'rsatkichi 7 dan kichik bo'lsa, rux oksidini tanlab eritishda eritma sistemasida qanday moddalar hosil bo'ladi?
3. Ruxni tanlab eritishda kislotali muhitda eritma sistemasida qanday rux birikmasi hosil bo'ladi?

29-amaliy mashg'ulot
Kumush xloridi (AgCl) ning eruvchanligini turli konsentratsiyada
ammiak (NH₃) saqlovchi eritmalarida aniqlash
(2 soat)

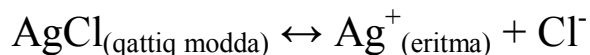
Misol. Eritmada NH₃ ning konsentratsiyasi 0,01 mol/l bo'lganda AgCl ning eruvchanligini aniqlang.

Kumush xloridning eruvchanlik ko'paytmasi $L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ (25 °C) ga teng bo'lib, $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ va $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ kompleks ionlarining barqarorlik doimiyligi mos ravishda $\beta_1 = 10^{3,2}$, $\beta_2 = 10^{3,8}$ ga teng. Tuzning barqarorlik doimiyligi qiymati uncha katta bo'lmaganligi, bundan tashqari tuzning eruvchanlik qiymati anchayin kamligi tufayli bu tuzning eruvchanligini $[X] = C_x$ deb qabul qilib hisoblaymiz:

$$S = C_{Me} \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} [1 + 10^{3,2} \cdot 10^{-2} + 10^{3,2} \cdot 10^{3,8} \cdot (10^{-2})^2]} = \\ = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3} = 4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

Bu qiymat tajribaviy yo'l bilan aniqlangan qiymat bilan deyarli yaqin. Kumush xloridning toza suvda eruvchanligi $1,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l ga teng. Bu hisoblashlarni quyidagicha izohlash mumkin:

Biror bir modda erishida bir paytning o'zida ikkita qarama-qarshi jarayon boradi:



Eritma to'yinmagan bo'lganda eritiladigan moddaning erish jarayoni uning cho'kish jarayonidan ustun turadi. O'ta to'yongan eritmada esa qarshi jarayon kuzatiladi.

Erigan moddaning cho'kmasi ustidagi to'yingan eritmada **dinamik muvozanat** qaror topadi. Bu holda erish tezligi cho'kish tezligiga teng bo'lib qoladi.

Muvozanat qaror topganda, ma'lum vaqt birligida cho'kmaga o'tgan Ag^+ va Cl^- ionlarining miqdori cho'kma yuzasidan eritmaga o'tgan ionlarning miqdoriga teng bo'ladi.

Har bir modda ma'lum sharoitlarda (harorat, bosim) fizika-kimyoviy xususiyatiga ko'ra ma'lum miqdorda eriydi va bu ko'rsatkich doimiy bo'ladi va bu ko'rsatkichni ifodalash uchun **muvozanat konstantasi «K»** tushunchasi qo'llaniladi:

$$K_{AgCl} = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]}$$

tenglamada – $[Ag^+]$ va $[Cl^-]$ - Ag va Cl ionlarining eritmadagi muvozanat konsentratsiyasi;

$[AgCl]$ – moddaning qattiq fazadagi konsentratsiyasi (choʻkma hajmining birligida moddaning miqdori).

Geterogen sistemalarda erigan moddaning elementar zarrachasini qattiq modda bilan toʻqnashishi faqatgina fazalar boʻlinish chegarasida roʻy beradi va qattiq fazaning miqdoriga qaramasdan eritmadagi moddalarning miqdori doimiy boʻladi. Bu holda quyidagi tenglamani yozsa boʻladi:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_{AgCl} [AgCl] = const$$

Nazorat savollari:

1. Kumush xloridini eritish uchun qanday chora-tadbirlarni amalga oshirish kerak?
2. Ammiakli suvda muhit qanday boʻladi?
3. Kumush xloridi va ammiak qanday kimyoviy bogʻlanish hisobiga birikadi?
4. Kumush xloridning ammiakli kompleks birikmasi xalqaro nomenklatura boʻyicha qanday oʻqiladi?

30-amaliy mashgʻulot

**Metall sulfidlarini sulfat kislota eritmalaridan metall ionining belgilangan konsentratsiyasigacha choʻktirishning pH koʻrsatkichini hisoblash
(2 soat)**

Suv koʻp moddalar uchun erituvchi vazifasini oʻtaydi va unda turli kimyoviy jarayonlar sodir boʻladi. Bundan tashqari, kimyoviy toza suvning oʻzi kuchsiz elektrolit boʻlib, boshqa elektrolitlar kabi ionlarga quyidagicha dissotsiyanadi:



yoki



soddalashtirish maqsadida dissotsiyanlanishni (a) tenglama tarzida boradi va N^+ ioni hosil bo'ladi deb qarash mumkin. Bu holda massalar ta'siri qonuni (a) tenglamaga tatbiq etilsa, suvning elektrolitik dissotsiyanlanish konstantasi:

$$K = \frac{(\text{H}^+) (\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} \quad (1)$$

Suvning 22°C dagi dissotsiyanlanish konstantasi $K=1,8 \cdot 10^{-16}$ va dissotsiyanlanish darajasi $a=1,7 \cdot 10^{-9}$ bo'lgani uchun, ya'ni juda kichik miqdor bo'lgani uchun suvning dissosilanmagan molekulalar konsentratsiyasini o'zgarmas deb qarash mumkin, ya'ni $(\text{H}_2\text{O})=\text{const}$.

U vaqtda (1) tenglama quyidagi:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = K_b \quad (2)$$

Ko'rinishga ega bo'ladi. Bu yerda K_b qiymatni suvning ion ko'paytmasi deyiladi. 1 litr suvda 55,6 mol H_2O ($100/18 = 55,6\text{mol}$) bo'lgani uchun suvning konsentratsiyasi (2) tenglamaga qo'yilsa, quyidagi natija kelib chiqadi (22°C) uchun:

$$K_v = K (\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14} \\ [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (3)$$

Har qanday suvli eritmada o'zgarmas haroratda vodorod va gidroksil ionlari konsentratsiyalarining ko'paytmasi o'zgarmas qiymatga ega.

Vodorod va gidroksil ionlarining konsentratsiyasi bir-biriga bog'liq holda o'zgaradi. Agar suvga kislota qo'shib borilsa, $[\text{H}^+]$ orta boradi, $[\text{OH}^-]$ shu darajada kamaya boradi. Natijada ularning ko'paytmasi o'zgarmas saqlanadi. Neytral muhitda $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7} \text{ g=ion/l}$; agar muhit kislotali bo'lsa $[\text{H}^+]>[\text{OH}^-]$; asosli bo'lsa $[\text{H}^+]<[\text{OH}^-]$.

Muhitning kislotali yoki asosli ekanligini manfiy ko'rsatkich bilan ifodalash amalda ancha noqulaylik tug'diradi. Shuning uchun muhitning qandayligini ifodalash uchun vodorod ko'rsatkich pH ni Syorensen kiritgan (1909 y) bo'lib u quyidagiga teng:

$$\text{pH} = - \lg [\text{H}^+] \quad (4)$$

Vodorod ko'rsatkich deb, vodorod ionlarining $g \cdot ion/l$ birlikda ifodalangan konsentratsiyasining manfiy ishora bilan olingan o'nli logarifmiga aytiladi. Kimyoviy toza suvda $22^{\circ}C$ uchun $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, kislotali muhitda $pH < 7$, asosli muhitda $pH > 7$. (4) tenglamani logarifmlasak:

$$\lg [H^{+}] + \lg [OH^{-}] = \lg 10^{-14}$$

- $\lg [H^{+}] = pH$ va - $\lg [OH^{-}] = pOH$ ekanligini hisobga olib yozsak:

$$pH + pOH = \lg 10^{-14} = 14 \text{ (} 22^{\circ}C \text{) kelib chiqadi.}$$

Vodorod ko'rsatkichning qiymatiga ko'ra muhit 30.1-jadvalda ko'rsatilgani kabi bo'ladi:

30.1-jadval

Eritma muhitining vodorod ko'rsatkichidagi qiymatlari

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Muhit	Kuchli kislotali			Kuchsiz kislotali			Neytral	Kuchsiz kislotali			Kuchli asosli (ishqoriy)			

Fan va texnikaning turli sohalarida, texnologik jarayonlarda vodorod ko'rsatkichning ahamiyati katta. Biologik jarayonlarda ham vodorod ko'rsatkichning ahamiyati katta. Fiziologik jarayonlar ma'lum pH da normal boradi. Masalan, inson qonining pH ko'rsatkichi 7,36 ga teng bo'lib, uning o'zgarishi insonning hayot faoliyati buzilishiga olib keladi.

Turli fermentlarning aktivligi pH ga bog'liq holda o'zgaradi. Turlicha pH qiymatida bir fermentning o'zi har xil reaksiyalarda katalizatorlik vazifasini bajaradi.

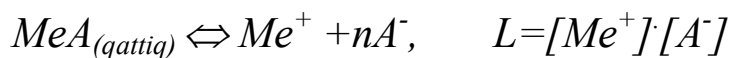
1-misol. S^{2-} anionining gidrolizini hisobga olgan holda Tl_2S ning suvda eruvchanligini aniqlang.

Yechish. Anion va kationlarning gidrolizi talliy sulfidini ishqor eritmalarida eritganda uning eruvchanligini oshiradi.

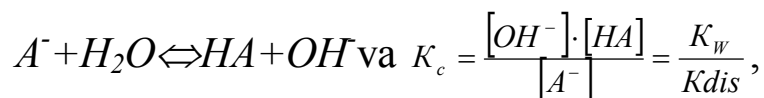
Agar tuz kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan bo'lsa, u holda uning eruvchanligiga anion bo'yicha gidrolizlanishi ta'sir qilishi mumkin, agar

kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan bo'lsa, u holda kation bo'yicha gidrolizlanish ta'sir qilishi mumkin.

Birinchi navbatda bir vaqtning o'zida tuzning dissotsiyanlashi quyidagicha:



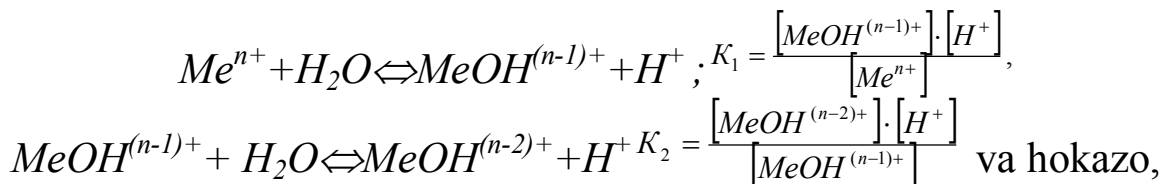
Anionning gidrolizi esa quyidagi reaksiya bilan boshlanadi:



Bu yerda: K_{dis} – kislota dissotsiatsiyasining doimiyligi. Bu holda erkin A^- anionlarining konsentratsiyasi kamayadi, natijada $[Me^+]$ ionlarining miqdori ortadi va tuzning eruvchanligi ham ortadi. Eritmadagi erkin A^{m-} ionlarining ulushi L ning juda kam qiymatlarida taxminan quyidagi formulalar orqali hisoblansa (eritmada vodorod ionlarining konsentratsiyasi $[H^+] = 10^{-7}$ mol/l deb qabul qilinadi):

$$L = [Me^{n+}]^m \cdot [\alpha_m C_A]^n = [S]^m \cdot [n \cdot \alpha_m S]^n.$$

Kationning gidrolizlanishi quyidagi reaksiya tarzida oqib o'tadi:



Erkin holdagi $[Me^{n+}]$ ionlarining konsentratsiyasi kamayadi. A^- anionlarining konsentratsiyasi ortadi va bunda tuzning eruvchanligi ortadi. Eritmada metallning umumiy konsentratsiyasi:

$$S_{Me} = [Me^{n+}] + [MeOH^{(n-1)+}] + [MeOH^{(n-2)+}] +$$

MeA_n tarkibli tuz uchun eruvchanlik ko'paytmasi:

$$L = [A^-]^t \alpha C_{Me} = [S]^m \cdot [\alpha S],$$

Bu yerda: α - Me ning ulushi

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n},$$

Bu yerda: $K_1, K_2, \dots$ - gidroliz bosqichlarining doimiyligi.

Nazorat savollari:

1. Eritmaning vodorod ko'rsatkichi deb nimaga aytiladi?
2. Ishqoriy muhitda eritmaning vodorod ko'rsatkichi qanday qiymatga ega bo'ladi?
3. Kislotali muhitda eritmaning vodorod ko'rsatkichi qanday qiymatga ega bo'ladi?
4. Eritmaning vodorod ko'rsatkichi tushunchasini birinchi bo'lib fanga kim kiritgan?

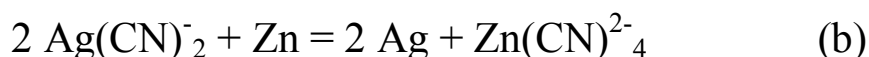
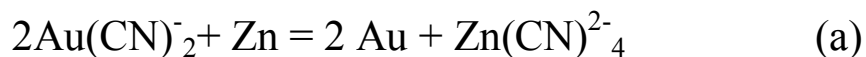
31-amaliy mashg'ulot

Metallarni eritmalardan sementatsiya usulida ajratib olishni hisoblash: oltinni sianli eritmalardan rux kukuni bilan sementatsiyalash (2 soat)

Oltin va kumushni sianid eritmalaridan ajratib olishning quyidagi usullari qo'llanilishi mumkin: rux yoki alyuminiy bilan cho'ktirish, ionalmashuvchi qatronlar, pista ko'mir va faollashtirilgan ko'mir cho'ktirish hamda ekstraksiyalash.

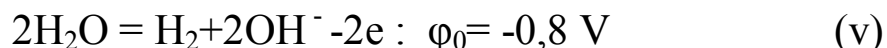
Oltin va kumushni sianid eritmalaridan rux kukuni yordamida cho'ktirish nazariyasi rus olimlaridan I.N.Plaksin, I.A.Suvorovskiy, O.K.Budnikov, I.A.Kakovskiy va boshqa chet ellik olimlar tomonidan talqin qilingan.

Potensiallar faolligi qatorida rux potentsiali oltin va kumushga qaraganda manfiyroq, shu sababdan, rux metali eritmalardan oltin va kumushni oson siqib chiqaradi.

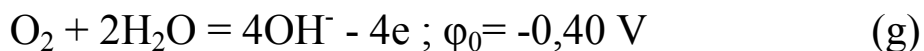


Bunda (a) reaksiyaning tezlik konstantasi $1,0 \cdot 10^{23}$ ga teng va (b) reaksiya konstantasi $1,4 \cdot 10^{23}$ ga tengdir. Ko'rinib turibdiki, oltin va kumush rux kukuni yordamida termodinamik nuqtai nazardan to'liq cho'kmagao'tadi.

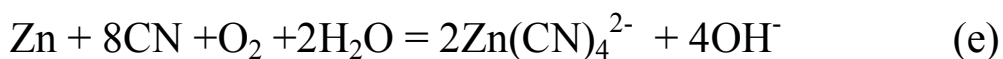
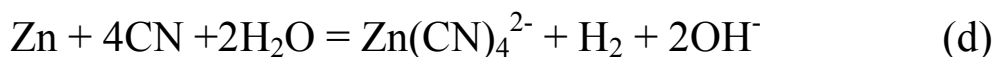
Kuchli qaytaruvchi rux, suv molekulasini parchalab qaytarib, vodorod ajratib chiqarishi mumkin:



bunday eritmalarda ma'lum miqdorda erigan kislorod bo'ladi. Kislorod yuqori oksidlovchi bo'lgani uchun rux bilan qaytariladi va gidroksil ionlarini hosil qiladi:



Shu sababdan bundan – sementatsiya yo'li bilan cho'ktirishda rux metalining bir qismi befoyda sarf bo'ladi:



Nazariy jihatdan reaksiya (a) ga ko'ra 1g, Au uchun 0,19 g Zn sarf bo'ladi. Amalda esa 10 barobar ortiqdir.

Hozirgi zamon nazariyasiga ko'ra bu usul elektrkimyoviy jarayondir. Uning ishi galvanik element ishiga qiyoslanadi.

Nodir metallarni cho'ktirishning samarali borishi uchun quyidagi amallarni bajarish kerak bo'ladi:

- eritmani dastlab deaeratsiyalash;
- sirti faollashgan rux kukunini qo'llash;
- ruxni qo'rg'oshinlash;
- sianid va ishqorning optimal konsentratsiyali bo'lishi;
- jarayonni tindirib olib borish.

Rux bilan cho'ktirish amaliyoti

Oltin saralash fabrikalarida ruxning ikki turi ishlatiladi. 1) rux qipig'i 2) rux kukuni. Har ikki xili ishlatilganida ham nodir metallarni cho'ktirish oldidan, bo'tanaga dastlabki ishlov berish jarayoni bajarilishi kerak. bu jarayon tindirishdir.

Cho'ktirish oldidan eritma tip-tiniq bo'lishi kerak. Aks holda rux, oltin va kumush zarrachalari to'g'ridan-to'g'ri reaksiyaga kirisha olmaydi. Shu sababdan eritma ichida muallaqholda suzib yuruvchi zarralar bo'lmasligi kerak. Quyultirgich va suzgichlardan

o'tgan oltin tarkibli eritma maxsus idishlarda tindiriladi. Eritmalarni tindirish uchun qumli, vakuumli, qopli va boshqa suzish qurilmalari qo'llaniladi.

Oltin va kumushni cho'ktirishda ruxni qipiq shaklda ishlatishning quyidagi kamchiliklari mavjud:

1. qipiqni o'sha joyda tayyorlash va uning ko'p sarflanishi;
2. oltinni to'liq cho'ktiraolmaslik;
3. sianid eritmalarining ko'p sarflanishi;
4. cho'kmaning toza bo'lmasligi;
5. ko'p joyni egallashi;
6. oltinning ma'lum qismida oqimaylanmaharakatdayurishi.

Shu kamchiliklargako'ra ruxni qipiq shaklda qo'llash usuli chegaralangan.

Nodir metallarni ruxkukuni bilan cho'ktirish. Hozir bu usul jahonda ko'pgina zavodlarda qo'llanilmoqda. Shu jumladan, oltinni rux kukuni bilan cho'ktirish O'zbekistonning Namangan viloyati, Chodak oltin fabrikasida qo'llaniladi. Buning uchun o'ta tindirilgan eritma deaeratsiyalanadi. Rux kukuni ma'lum miqdordauzluksiz ravishda aralashtiriladi. So'ngra cho'kma suzib, oltinsiz eritmadan ajraladi. Suzish uchun vakuum romli, filtr-press, qopsimon yoki simli filtrlarni ishlatish mumkin.

Bu usulda ishlatilgan rux kukuni tarkibida 95-97% Zn bo'ladi. Unda yirik uvoqlar bo'lmasligi lozim. O'lchami -0,105 mm bo'lgan kukun miqdori 95% dan kam bo'lmasligi kerak. Rux kukuni tez oksidlanishi tufayli uni germetik berk idishlarda tashib, saqlanadi. O'zining ulkan sirt yuzasiga ega bo'lgan rux kukuni oltinni tez va to'liq qaytarib, cho'ktiraoladi. Rux kukuni har 1 tonna eritma uchun, oltin konsentrasiyasiga qarab 15÷50 g gacha sarf bo'ladi. Rux kukuni rux, qipig'iga qaraganda bir necha afzalliklarga ega :

- kukun, qipiqdan ko'ra arzon;
- kukun, qipiqdan kam sarf bo'ladi;
- oltin to'laroq cho'kmaga tushadi;
- sianid kamroq sarflanadi;
- aylanma oltin va rux kamayadi;
- cho'kma sifati yaxshilanadi;
- dastgohlari ixchamroq;
- mexanizatsiyalashtirish va avtomatlashtirish mumkin.

Nazorat savollari:

1. Sementatsiya deb nimaga aytiladi?
2. Oltinni eritmalardan qanday metallar bilan cho'ktirish mumkin?
3. Oltinni aynan rux kukuni bilan cho'ktirishning sababi nima?
4. Qaysi xususiyatiga asoslanib rux oltinni eritmadagi birikmasidan siqib chiqaradi?

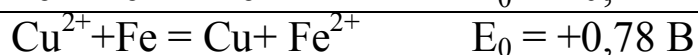
32-amaliy mashg'ulot

Metallarni eritmalardan sementatsiya usulida ajratib olishni hisoblash: misni sulfat kislota eritmalaridan metallik temir bilan sementatsiyalash (2 soat)

Sementatsiya deb, eritmalardan tiklanadigan metall ioni va metall sementator orasidagi o'zaro ta'sirlashuv elektrkimyoviy reaksiyalariga asoslangan holda metallarni eritmalardan siqib chiqarish jarayoniga aytiladi. Eritmalardan asosiy metallarni siqib chiqarish uchun metall sementatorning standart potentsiali siqib chiqariladigan metallning potentsialida manfiyroq bo'lish kerak.

Sementator metallini tanlashda nafaqat uning standart potentsialini hisobga olish kerak, balki asosiy metallni siqib chiqariladigan eritmada sementator metallning unsur element sifatida borligini hisobga olish lozim. Masalan misni sulfat kislota eritmasidan sementatsiyalashda asosan temir tanlanadi, chunki mis eritmalarida har doim temir onlari mavjud va sementatsiyadan so'ng eritmalar temirdan tozalanadi.

Eritmalardan misni temir bilan sementatsiyalash jarayonini quyidagi yarim reaksiyalar bilan ifodalash mumkin:

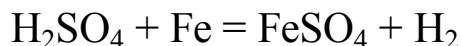


Misni eritmalardan metallik temir bilan cho'ktirishda eng zararli qo'shimcha uch valentli temirdir, chunki uing mavjudligi metallik temirning quyidagi reaksiya bo'yicha ortiqcha sarfiga olib keladi.

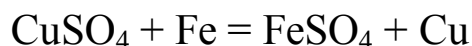


Metallik temirning ortiqcha sarfidan tashqari sement choʻkma temirning asosiy va sulfat kislota tuzlari va temirning gidroksidlari bilan ifloslanadi.

Temirning ortiqcha sarfiga sulfat kislota mavjudligi ham olib keladi:



Misni eritmadan sementatsiyalashda temirning stexiometrik sarfi 1 kg misga 0,874 kg ni tashkil etadi. Amaliyotda esa temirning ortiqcha sarfini hisoga olganda temirning sarfi 1 kg misni sementatsiyalash uchun 1 dan 2,5 kg gacha tashkil etadi. Mis sulfat eritmasida misni sementatsiyalash jarayonining kimyoviy reaksiyasi quyidagicha:



Nazorat savollari:

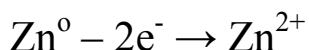
1. Misni temir bilan choʻktirishda qanday elektrkimyoviy jarayonlar oqib oʻtadi?
2. Misning standart elektrod potentsiali qiymati nechaga teng?
3. Temirning standart elektrod potentsiali qiymati nechaga teng?
4. Nega aynan mis metalini temir bilan choʻktiriladi?

33-amaliy mashgʻulot

Metallarning turli konsentratsiyali eritmalaridagi potentsiallarini hisoblash (2 soat)

Oksidlanish potentsiali haqida tushuncha. Har bir element yoki ionning oksidlovchilik va qaytaruvchilik xususiyatining miqdoriy tavsifnomasi sifatida oksidlanish potentsiali qiymati xizmat qiladi. Oksidlanish potentsiali (o.p.) tushunchasini quyidagi misol bilan tushunib olaylik.

Rux metali bo‘lakchasini (xohlagan biror metall bo‘lakchasi ham xuddi shunday xossaga ega) uning tuzi (ZnSO_4) eritmasiga tushirilsa, rux elektrodi hosil bo‘ladi va elektrodda metallning sirti bilan eritma sirti chegarasida elektrokimyoviy reaksiya boradi. Bu reaksiya natijasida Zn – plastinkasi tarkibidagi rux atomlari ikkitadan elektron chiqarib oksidlana boshlaydi:



Elektronlar metall plastinkasida qoladi, eritmaga Zn^{2+} ionlari o‘tadi. Natijada eritma bilan metall plastinka sirtida sirtida qo‘sh elektr (metal manfiy va eritma musbat) zaryadli qavat hosil bo‘ladi.

Hosil bo‘lgan qo‘sh elektr qavatda zaryadlarni bir nuqtadan ikkinchi nuqtaga ko‘chishi ro‘y beradi.

Eritma bilan metal plastinkasi sirt chegaralarida zaryadning (yoki elektronlarning) bir nuqtadan ikkinchi nuqtaga ko‘chishi tufayli bajarilgan ish – shu metal (ion)ning **oksidlanish potentsiali** deyiladi. Har qanday element (ion)ning oksidlanish potentsiali $E_{\text{oksid/qayt}}$ holida belgilanadi va “volt – v”, “millivolt – mv” birliklarda o‘lchanadi.

Har bir elektrod potentsialining qiymati elementning yoki eritmadagi ionning tabiatiga, miqdori (konsentratsiyasi) va haroratiga bog‘liq. Bu bog‘lanishni **Nernst tenglamasi** orqali ifodalash mumkin:

$$E = E_{\text{oksid/qayt}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{oksid}]}{[\text{qayt}]}$$

Bu yerda: E – oksidlanish potentsiali, v;

$E_{\text{oksid/qayt}}^0$ – standart oksidlanish potentsiali, v;

R – universal gaz doimiysi 8,314 J/(mol·K);

T – mutlaq harorat (standart sharoit uchun), T=298 K (t=25 °C);

n – berilgan yoki qabul qilingan elektronlar soni;

F – Faradey soni, 96500 Kl;

[oksid] – moddaning oksidlangan shakli konsentratsiyasi, mol/l;

[qayt] – moddaning qaytarilgan shakli konsentratsiyasi, mol/l.

Agar R, T, F larning son qiymatlarini o‘rniga qo‘ysak, **Nernst** formulasi quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$E = E_{\text{oksid/qayt}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{oksid}]}{[\text{qayt}]}$$

Metall elektrodlarida qaytarilgan shakl metall atomiga to‘g‘ri kelgani uchun tenglamadagi [qayt]=[Me⁰]=1 mol/l gat eng, deb qabul qilinadi va u holda Nernst tenglamasi quyidagi ko‘rinishda yoziladi:

$$E = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg[Me^{n+}]$$

33.1-jadval

Metallarning elektrkimyoviy kuchlanishlar qatori yoki standart elektrod potentsiallar qatori (Beketov qatori)

Metall	E^0, V	Metall	E^0, V	Metall	E^0, V	Metall	E^0, V
Li^+ / Li	-3,045	La^{3+} / La	-2,522	Ga^{3+} / Ga	-0,560	Re^{III} / Re	+0,300
Rb^+ / Rb	-2,925	Y^{3+} / Y	-2,372	Fe^{2+} / Fe	-0,441	Bi^{III} / Bi	+0,317
K^+ / K	-2,924	Mg^{2+} / Mg	-2,370	Cd^{2+} / Cd	-0,404	Cu^{2+} / Cu	+0,338
Cs^+ / Cs	-2,923	Sc^{3+} / Sc	-2,077	In^{3+} / In	-0,338	Hg_2^{2+} / Hg	+0,796
Ra^{2+} / Ra	-2,916	Be^{2+} / Be	-1,847	Co^{2+} / Co	-0,277	Ag^+ / Ag	+0,799
Ba^{2+} / Ba	-2,905	Al^{3+} / Al	-1,700	Ni^{2+} / Ni	-0,234	Rh^{3+} / Rh	+0,800
Sr^{2+} / Sr	-2,888	Ti^{3+} / Ti	-1,208	Sn^{2+} / Sn	-0,141	Pd^{2+} / Pd	+0,915
Ca^{2+} / Ca	-2,864	Mn^{2+} / Mn	-1,192	Pb^{2+} / Pb	-0,126	Pt^{II} / Pt	+0,963
Na^+ / Na	-2,771	Cr^{2+} / Cr	-0,852	H^+ / H_2	$\pm 0,000$	Au^+ / Au	+1,691
Ac^{3+} / Ac	-2,600	Zn^{2+} / Zn	-0,763	Sb^{III} / Sb	+0,240		

Agar 33.1-jadvalda keltirilgan metallarning E^0 qiymatlarini manfiy ishorali qiymatidan boshlab o'sib borishi tartibida joylashtirib chiqilsa, metallarning oksidlanish potentsiali qatori – metallarning kuchlanishlar qatori hosil bo'ladi.

Kimyoviy galvanik elementlar. Kimyoviy galvanik elementlarda elektr yurituvchi kuch (elektr energiyasi) kimyoviy reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi. Bu xil elementlarga Daniel Yakobi elementi misol bo'la oladi.

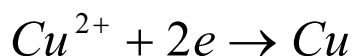
Daniel Yakobi elementi mis va rux elektrodlerden tuziladi. Mis elektrod Cu^{2+} ioni bor eritmaga (masalan, $CuSO_4$ eritmaga), rux elektrod esa Zn^{2+} ioni bor eritma (masalan, $ZnSO_4$ eritmasi) tushuniladi. Eritmalar chegarasida hosil bo'ladigan diffuzion potentsiallarni yo'qotish uchun ular orasiga kaliy yodid (KI) eritmasidan iborat "ko'prik" qo'yiladi. Yuqorida qayd etilib o'tilganidek, mis elektrod mis kuporosi eritmasiga tushirilganda, mis bilan mis kuporosi eritmasi chegarasida potentsial hosil bo'ladi. Shuningdek, rux bilan rux kuporosi eritmasi chegarasida ham potentsial hosil bo'ladi. Agar elektrodlar bir-biri bilan

tutashtirilmasa, elektrodlarda muvozanat holatdagi potentsiallar hosil bo'lishi bilan jarayon nihoyasiga yetadi.

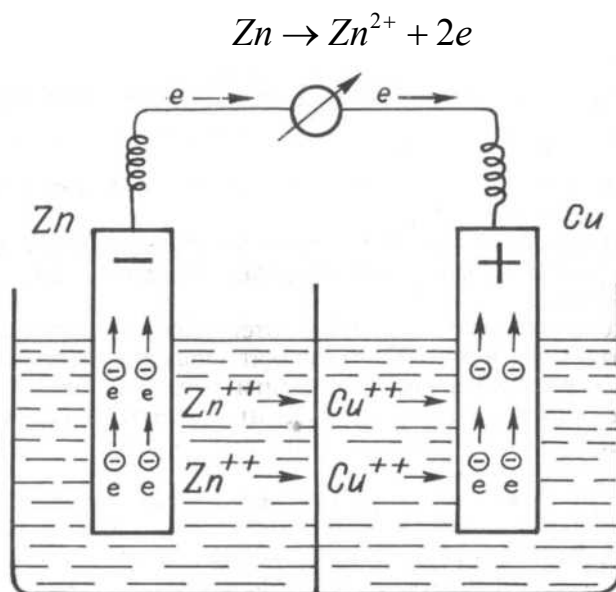
Agar elektrodlar elektr oqimini o'tkazuvchi material (masalan, mis sim) bilan tutashtirilsa va bu ishga elektrning mavjudligini bildiruvchi biror asbob (masalan galvanometr) ulansa, bu asbob sim orqali elektr oqimi o'tayotganligini ko'rsatadi. Elektrodlar sim orqali tutashtirilganda quyidagi o'zgarishlar yuz beradi. Elektrodda hosil bo'lgan potentsiallar qiymatining har xil bo'lganligidan, ular baravarlashishga intiladi.

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

Elektronlarning rux elektrodan mis elektrodga o'tishi natijasida elektrodlarda elektr qo'sh qavatining muvozanati bo'ladi. Natijada mis elektrod manfiylashadi. Rux elektrod esa musbatlashadi. O'z navbatida elektrodlarda buzilgan muvozanatni tiklash uchun yangi Cu^{2+} ionlar eritmadan mis elektrodga o'tirib, kelayotgan elektronlarni neytrallaydi



Ya'ni mis cho'kadi, rux elektrodga esa aksincha bo'ladi. Elektrodan eritmaga ketayotgan elektronlarning o'rnini qoplash uchun yangi Zn^{2+} ionlari eritmaga o'tib, elektrodga yangi elektronlarni qoldiradi:



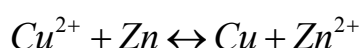
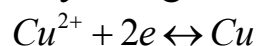
33.1-rasm. Daniel Yakobining galvanik elementi

Shunday qilib, element ishlagan vaqtda mis elektrodda qaytarilish, rux elektrodda esa oksidlanish jarayoni boradi, ya'ni rux elektrkimyoviy eriydi. Moddalarning erituvchiga ion holatiga o'tib erishiga elektrkimyoviy erish deyiladi. Masalan, AgCl suvda AgCl holida emas, balki Ag^+ va Cl^- ion holida eriydi. Elektrodda rux metali holida emas, balki rux ioni Zn^{+2} o'tgan holda eriydi. Har qanday galvanik elementning bir elektrodida oksidlanish, ikkinchi elektrodida qaytarilish jarayoni boradi. Qaytarilish jarayoni borgan elektrod musbat qutb (+), oksidlanish jarayoni borgan elektrod esa manfiy qutb (-) ishorasi bilan belgilanadi.

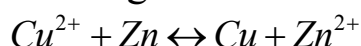
Agar galvanik element faqat elektr musbat elektrodlardan tuzilgan bo'lsa, elektr musbatligi kuchliroq elektrod musbat, elektr musbatligi kuchsizroq elektrod esa manfiy qutbli bo'ladi.

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

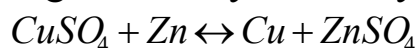
Agar musbat va manfiy elektrodlarda borayotgan kimyoviy jarayonlarning tenglamalari bir-biriga qo'shilsa, galvanik elementda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiya tenglamasi hosil bo'ladi:



Demak, Daniel Yakobi elementida elektr yurituvchi kuch (EYUK) quyidagi reaksiya energiyasi hisobiga hosil bo'ladi.



Bu ionli reaksiya quyidagi molekulyar reaksiyaga muvofiq keladi:



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

Nazorat savollari:

1. Oksidlanish potentsiali deganda nimani tushunasiz?
2. Misning standart elektrod potentsiali nechaga teng?
3. Galvanik element tushunchasini qanday izohlaysiz?
4. Standart elektrod potentsiallar qatoriyana qanday nomlanadi?

34-amaliy mashg'ulot
Metallarni eritmalarda elektroliz usulida cho'ktirish jarayonini
hisoblash.
(2 soat)

Rux sulfat eritmasini elektrolitik cho'ktirish

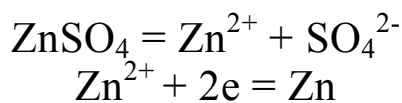
Amaliy mashg'ulotning asosida Faradey qonuni yotadi. Bu qonunga binoan, metall ekvivalentining bir mollyar massasini cho'ktirish uchun 96500 K (kulon) yoki $96500 : 3600 = 26,8 \text{ A}\cdot\text{soat}$ elektr sarflanadi. Misning ekvivalenti $63,6 : 2 = 31,78 \text{ g/mol}$ ga teng. Agar mis saqllovchi eritmadan 1 soat davomida 1 A tok kuchiga ega bo'lgan tok o'tkazilsa $31,78 : 26,8 = 1,186 \text{ g}$ mis cho'kadi. Bu ko'rsatkich misning elektrkimyoviy ekvivalenti deb nomlanadi (moddaning kimyoviy gramm-ekvivalenti elektrkimyoviy ekvivalentdan 26,8 barobar ko'pdir).

Amaliyotda bir qator metallarni elektrcho'ktirishda asosiy reaksiya bilan bir qatorda qo'shimcha jarayonlar ham boradi va ularning hisobiga eritmadan 96500 K elektr o'tganda, 1 g-ekv dan kam miqdorda metall cho'kadi. Shu sababdan Faradey qonunlarini elektrcho'ktirish jarayonida kechadigan barcha reaksiyalar uchun qo'llash zarur.

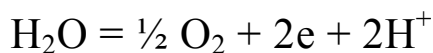
Elektroliz jarayoni elektroliz vannalarda olib boriladi. Vannalarga ketma-ket anod va katodlar joylashtiriladi. Elektroliz jarayoni doimiy tok yordamida olib boriladi. Anodlar doimiy tok manbaining musbat zaryadiga katodlar esa manfiy zaryadiga ulanadi. Elektrolit sifatida tarkibida rux sulfati eritmasi qo'llaniladi.

Elektrodlarga doimiy tok ulanganda elektronlar tashqi zanjirdan anoddan katodga elektronlar harakatlanadi. Buning natijasida anod musbat, katod esa manfiy zaryadlanadi. Elektrolit eritmasida katodga musbat zaryadga ega bo'lgan Zn^{2+} ionlari harakatlanadi, bu ionlar yetishmaydigan elektronlarni qabul qilib, katodda neytral atom sifatida cho'kadi.

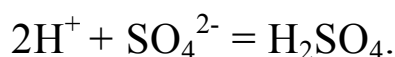
Ruxni elektroliz usulida cho'ktirish jarayonida katodda quyidagi reaksiya kechadi:



anodda esa suvning parchalanishi va kislorodning hosil bo'lishi ro'y beradi:



Shunindek, ruxni elektroliz usulida choʻktrish natijasida sulfat kislota tiklanadi:



Anod misni elektrolitik rafinirlash

Misni elektrolitik tozalash asosan barcha zarra moddalardan holi sifatli metall olish uchun qoʻllaniladi. Xomashyo tarkibida uchrovchi nodir metallar mis bilan yoʻldosh metallar sifatida elektroliz jarayonigacha yetib keladi va bu jarayonda shlam sifatida metall holdagi misdan ajratib olinadi. Bu shlam tarkibida oltin, kumush, va platinoidlar uchraydi.

Anod mislarini elektroliz qilish uchun misning ikki valentli misning sulfat kislotali eritmasi, erkin holdagi sulfat kislotalarida olib boriladi. Odatda elektrolit tarkibi 140—200 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ va 150—220 g/l H_2SO_4 dan iborat. Elektroliz jarayonida elektrolit harorati 55—65° C ni tashkil etadi. Yuqori sifatli katod mahsulotini olish uchun elektrolitga turli xil yelim, tiomochevina va boshqa qoʻshimchalar qoʻshiladi. Anod sifatida misni olovli tozalashdan soʻng olinadigan yarim mahsulot ishlatiladi. Katod sifatida elektrolitik toza, yupqa mis plastinkasidan yasalgan boʻladi. Elektroliz jarayoni doimiy va zaxiralangan doimiy toklarda olib boriladi. Elektroliz jarayonining texnologik hisoblashda uning material balansi, regeneratsiyaga yuboriladigan elektrolit miqdori, elektrolit tarkibidagi zarra moddalar tarkibi va miqdorlari aniqlanadi.

Quyidagi tarkibli anod misini elektroliz jarayonining material balansini hisoblash kerak: 99,6% Cu; 0,08% Au; 0,035% Ag; 0,05% Se; 0,02% Te; 0,05% Rb; 0,08% Ni; 0,03% As; 0,02% Sb; 0,01 % Bi; 0,015% Fe; 0,01% O₂. bu hisoblashlarni olib borish uchun amaliyotdagi maʼlumotlarga koʻra ayrim kattaliklarni qabul qilamiz. Anod skrapining chiqishi 18%. Adabiyotlardagi maʼlumotlarga asosan skraplarda, eritmalar orasida, shlam va katod chiqindilarida mis va zarra moddalarning taqsimlanishini quyidagicha belgilaymiz:

34.1-jadval

Anod misining kimyoviy tarkibi

Material balansi	Cu	Au	Ag	Se	Te	Rb	Ni	As	Sb	Bi	Fe	O ₂
Eritmaga	1,9	-	-	-	-	8	92	25	7	52	70	-
Shlamga	0,1	99	98,5	99	99	83	1	51	64	7	20	90
Katodlarga	98	1	1,5	1	1	9	7	24	29	41	10	10

Jadvalda keltirilgan taqsimlanishga ko'ra elektroliz jarayonining material balansini topamiz, kg:

34.2-jadval

Elektroliz jarayonining material balans

Material balans	Cu	Au	Ag	Se	Te	Pb
Kelishi	996	0,8	0,35	0,5	0,2	0,5
Chiqishi:						
Skrap va qoldiqlarga.....	179,28	0,144	0,063	0,09	0,036	0,09
Shlamga.....	0,817	0,6493	0,283	0,406	0,162	0,34
Eritmaga.....	15,52	-	-	-	-	0,0328
Katodga.....	800,39	0,0043	0,0043	0,00168	0,00164	0,015

34.2-jadval davomi

Material balans	Ni	As	Sb	Bi	Fe	O ₂
Kelishi.....	0,8	0,3	0,2	0,1	0,15	0,1
Chiqishi:						
Skrap va qoldiqlarga.....	0,144	0,054	0,036	0,018	0,027	0,018
Shlamga.....	0,0066	0,125	0,105	0,0057	0,025	0,074
Eritmaga.....	0,603	0,0615	0,0115	0,0426	0,0861	-
Katodga.....	0,046	0,059	0,0476	0,0336	0,0123	0,008

Regeneratsiyaga beriladigan elektrolitning hajmini hisoblaymiz. Elektrolit hajmi, regeneratsiyadan chiqadigan elektrolitda chegaralangan elementlar miqdoridan aniqlanadi. Amaliyotdan olingan ma'lumotlarga asosan elektrolit tarkibidagi elementlarning chegaraviy miqdori quyidagicha: 40Cu, 20Ni, 4As, 0,7Sb, g/l.

Material balansdan olingan ma'lumotlarga binoan 1000kg anoddan elektrolitga o'tgan zarra moddalarning miqdorini aniqlaymiz:

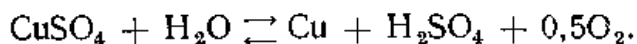
34.3-jadval

Anoddan elektrolitga o'tgan moddalar miqdori

Elementlar	Anod tarkibi, kg	elektrolit tarkibiga, kg	Qabul qilgan tarkibi, g/l	Elektrolit tarkibi, l
Ni	0,8	0,603	20	30,15
As	0,3	0,0615	4	0,0154
Sb	0,2	0,017	0,7	24,3
Cu	996	15,52	40	388,0

Ishlatilgan elektrolit tarkibini hisoblash. Regenerativ vannaga 40 g/l Cu, 150 g/l H₂SO₄ tarkibli elektrolit 1 soatda 0,4 m³ kelib turadi. Ishlatilgan elektrolit tarkibini aniqlash kerak.

Erimaydigan anodni elektroliz qilish va sulfat kislotani regeneratsiya qilish quyidagi reaksiya bo'yicha o'qib o'tadi.



Elektroliz jarayonida tok kuchi 12 400 A, tok chiqishi esa 83%. Unda 1 soatda ajraladigan misning miqdori: $12\,400 \cdot 1,185 \cdot 1 \cdot 0,83 = 12\,196$ g. Vannaga 1 soatda keladigan misning miqdori. $400 \cdot 40 = 16000$ g. Ishlatilgan elektrolitda qoladigan misning miqdori $16000 - 12196 = 3804$ g, elektrolit tarkibidagi misning miqdori $3804 : 400 = 9,5$ g/l.

Yuqorida keltirilgan reaksiya bo'yicha 63,5g misga 98g sulfat kislota to'g'ri keladi. $40 - 9,5 = 31,5$ g/l mis uchun esa $31,5 - 98 : 63,5 = 48,6$ g/l H₂SO₄ to'g'ri keladi. Elektrolit tarkibidagi kislotaning miqdori $150 + 48,6 = 198,6$ g/l ni tashkil etadi.

Elektr energiya sarfini hisoblash.

Misni elektrolitik tozalash jarayonida elektrenergiya sarfi quyidagi nisbatlikda topiladi: $\text{kVt} \cdot \text{s/t}$:

$$W = E10^3 : 1,186 \text{ A},$$

bu yerda: E — bitta vannadagi kuchlanishning to'liq tushishi, V;

$$E = E_v + E_{sh}$$

bu yerda: E_v —vannadagi kuchlanish tushishi, V; E_{sh} —vanna shinalarining kuchlanishining tushishi, V; 1,186—misning elektrkimyoviy ekvivalenti, g/(A · s); A — tok bo'yicha chiqishi, %.

Elektrenergiya sarfini aniqlash uchun amaliyotda aniqlangan tokning chiqishi ko'rsatkichini va mashina vaqti kattaligini belgilab olamiz. Ular quyidagiga teng.

$$M = 91 \div 93\%; \quad A = 94 \div 96\%.$$

Vannadagi kuchlanish tushishini, vannadagi kuchlanishni yechish orqali ham aniqlash mumkin. Umumiy ravishda vannadagi kuchlanishning tushishini quyidagi ifoda orqali aniqlasa bo'ladi:

$$E_v = E_a - E_k + E_{sh} + E_{el}$$

bu yerda: E_a —anod potentsiali; E_k —katod potentsiali; E_{el} —elektrolitdagi kuchlanishning tushishi, E_{sh} —tutashma va uzatkichlarda kuchlanishning tushishi.

Mis elektrolitik tozalash zavodida, A. I. Levina va M. I. Nomberglarining ma'lumotiga ko'ra vannalardagi kuchlanishning tushishi o'rtacha 0,29 - 0,404 V qiymatlarni tashkil etadi.

Vannadagi umumiy kuchlanish tushishida elektrenergiyaning asosiy yo'qoladigan qismi bu elektrolitlarga to'g'ri keladi. Bunda 50-70% kuchlanishning yo'qolishi to'g'ri keladi.

Mis elektrolit sexlarida shina tayyorlashda ishlatiladigan materiallar sifatida mis va alyuminiy ishlatiladi. Elektroliz sexi ichidagi atmosferani o'rganib bu iqlim alyuminiy turg'unligiga yomon ta'sir qiladi. Shu tufayli shinalar misdan tayyorlanadi. Amaliyotdagi ma'lumotlarga asosan, vannadagi kuchlanishning tushishidan, 12-15 % shinalarda kuchlanishning yo'qolishiga to'g'ri keladi. Yuqorida keltirilgan ma'lumotlarga asosan texnologik jihatdan 1 tonna katod misiga sarflanadigan elektr energiyani topamiz. Agarda vannadagi kuchlanishning tushishi 0,36 V ni tashkil etsa, shinalar qarshiligi esa har bir vannaga 0,4 V hisobida shinalarda kuchlanish pasayishiga olib keladi, vannadagi mashina vaqti 91 % ni, tok bo'yicha chiqish unumi 94 % ni tashkil qiladi. Ko'rsatilgan qiymatlarni tenglamadagi noma'lumlar o'rniga qo'yib chiqamiz.

$$[(0,36 + 0,04) : 1,186 \cdot 0,94] 10^3 = (0,4 : 1,115) 10^3 = 359 \text{ kVt} \cdot \text{s/t}.$$

Amaliyotda 1tonna katod mis olish uchun sarflanadigan elektr energiya miqdori 320 - 400 kVt · s ni tashkil etadi.

Nazorat savollari:

1. Elektroliz deb nimaga aytiladi?
2. Suyuqlanma va eritma elektrolizining bir-biridan qanday farqi bor?
3. Eritma elektrolizi usulida qanday metallar ajratib olinadi?
4. Rux va mis elektrometallurgiyasining asosiy farqi nimada?
5. Ruxni elektroliz usuli bilan ajratib olishning qanday ahamiyatli tomoni bor?
6. Mis anodlarini elektrolizlashda anod tarkibida qancha mis mavjud bo'ladi?
7. Mis anodini elektrolitik rafinirlash deganda nimani tushunish kerak?
8. Mis anodini elektrolitik rafinirlashda vanna qancha kuchlanish beriladi?

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Xomchenko G. P., Xomchenko I. G. Kimyo. Oliy o'quv yurtlariga kiruvchilar uchun. – Toshkent: O'qituvchi NMIU, 2016.
2. Muftaxov A. G., Omonov H. T., Mirzayev R. O. Umumiy kimyo. – Toshkent: O'qituvchi NMIU, 2015.
3. Abdulxayeva M. M., Mardonov O'. M. Kimyo. – Toshkent: O'zbekiston, 2012.
4. Xasanov A. S., Sanakulov Q. S., Yusupxodjayev A. A. Rangli metallar metallurgiyasi. O'quv qo'llanma. – T.: Fan, 2010. 284 b.
5. Kubaschewski O., Evans E. L. Metallurgical Thermo – chemistry: 3rd ed. Pergamon Press., New York. 2014. P. 32 – 35.
6. Kelly K. K. Data on theoretical Metallurgy. XIII. High temperature heat capacity and Entropy data for elements and inorganic compounds., U.S.A. Bur. Mines, Bull. 2017. P. 584.
7. Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. The Cu – S (Copper – Sulfur) system., Carnegie – Mellon University, U.S.A. 2012. P. 23.
8. Abdulxayeva M. M., Mardonov O'. M. Kimyo: darslik – T.: O'zbekiston, 2015-y. 608 b.
9. Севрюков Н. Н. Общая металлургия. Москва. Металлургия. 2015. 467 с.
10. Yusupxodjayev A. A., Aripjanova D. E., Mirzajonova S. B. Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi. Ma'ruza matni. Toshkent: ToshDTU, 2015. 78 b.
11. Thum Earnest Edger. A practice Book in Elementary Metallurgy. 2015. P. 321.
12. Biswas A. K., Davenport W. G. Extractive Metallurgy of Copper. Pergamon, 2013, P. 489.
13. Davenport W.G., King M., M. Schlesinger, A.K. Biswas. Extractive Metallurgy of Copper. Pergamon, 2016, P. 460.
14. Fundamental of Metallurgy. Edited by Seshadri Seetharaman. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014, P. 589.
15. Steven S. Zumdahl, Susan A. Zumdahl. Chemistry. – New York: “Houghton Mifflin Company”, 2007.
16. Darrel D. Ebbing, Steven D. Gammon. General Chemistry. – New York: “Houghton Mifflin Company”, 2009.
17. Tracy Poulsen. Introduction to Chemistry. – New York: “CK – 12 Foundation”, 2010.

Elektron resurslar:

1. www.gov.uz - O‘zbekiston Respublikasi hukumat portal.
2. www.lex.uz - O‘zbekiston Respublikasi Qonun hujjatlari ma’lumotlari milliy bazasi.
3. <http://onlinelibrary.wiley.com> – onlayn axborot resurs markazi.

MUNDARIJA

1. Eritmalar haqida tushuncha va geterogen eritmalarda kechadigan qonuniyatlarni o'rganish	3
2. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari	11
3. Turli konsentratsiyali eritmalarni tayyorlash va ularning konsentratsiyalarini hisoblash usullari: "Krest" usuli yordamida hisoblash	17
4. Eritma konsentratsiyasini "To'g'ri chiziq" qoidasi yordamida hisoblash	19
5. Eritma konsentratsiyasini "Matematik model" usuli yordamida hisoblash	22
6. Termodinamik qonunlar bo'yicha hisoblar. Entalpiya, entropiya va Gibbs energiyasi tushunchalari	28
7. Rux oksidining sulfat kislota bilan reaksiyasining standart entalpiyasini va Gibbs energiyasini hisoblash	33
8. Oltinni "zar suvi" bilan reaksiyasining standart entalpiyasi va Gibbs energiyasini hisoblash	36
9. Mis oksidini sulfat kislota bilan reaksiyasining standart entalpiyasini va Gibbs energiyasini hisoblash	39
10. Eritmaning ion kuchi tushunchasi va uni aniqlash	42
11. Turli eritmalarning ion kuchini hisoblash misollari	44
12. Gidrometallurgik jarayonlar kinetikasi bo'yicha hisoblar ...	46
13. Gidrometallurgik jarayonlari mexanizmi bo'yicha misollar	51
14. Muvozanat doimiyliklarini hisoblash misollari	54
15. Potensial – pH (Purbe) diagrammasini tuzish qoidalari. Suv uchun Purbe diagrammasi	58
16. Alyuminiy – suv sistemasi uchun Purbe diagrammasi	61
17. Rux – suv sistemasi uchun Purbe diagrammasi	64
18. Ayrim sanoat tanlab eritish jarayonlarining termodinamikasi: boksitli rudalarning asosiy minerali bo'lmish – Gibbsit mineralini NaOH eritmasida eritish ...	67
19. Avtoklavda sheyelit mineralining soda eritmasi bilan parchalanish jarayonining termodinamikasi	70
20. Oksidovchi sifatida kislorodning, uch valentli temir sulfatini qo'llab og'ir metallar sulfidlarini va quyi oksidlarini tanlab eritish jarayonining termodinamikasi ...	74
21. Sheyelitni avtoklavlarda parchalashda natriy floridining	

termodinamik zarur bo'lgan ortiqcha miqdorini aniqlash ...	76
22. Sheyelitni parchalashda natriy fosfatining termodinamik zarur bo'lgan ortiqcha miqdorini aniqlash	78
23. Rux keklari tarkibini va neytral eritmalarining miqdorini hisoblash.....	80
24. Oltin saqlovchi rudalar misolida sorbsion tanlab eritish jarayonini hisoblash	88
25. Eruvchanlikni hisoblash usuli	94
26. Eruvchanlik ko'paytmasini hisoblash usuli	99
27. Birikmalarni turli konsentratsiyali kislotalar eritmalarida eruvchanlikni hisoblash	103
28. Eritmada ruxning umumiy konsentratsiyasini pH ga bog'liqligini aniqlash	106
29. AgCl ning eruvchanligini turli konsentratsiyada NH ₃ saqlovchi eritmalarida aniqlash	108
30. Metall sulfidlarini sulfat kislota eritmalaridan metall ionining belgilangan konsentratsiyasigacha cho'ktirishning pH ko'rsatkichini hisoblash	109
31. Metallarni eritmalaridan sementatsiya usulida ajratib olishni hisoblash: oltinni sianli eritmalaridan rux kukuni bilan sementatsiyalash	113
32. Metallarni eritmalaridan sementatsiya usulida ajratib olishni hisoblash: misni sulfat kislota eritmalaridan metallik temir bilan sementatsiyalash	116
33. Metallarning turli konsentratsiyali eritmalaridagi potentsiallarini hisoblash	117
34. Metallarni eritmalarida elektroliz usulida cho'ktirish jarayonini hisoblash: rux sulfat eritmasini elektrolitik cho'ktirish, anod misni elektrolitik rafinirlash	122
Foydalanilgan adabiyotlar	127

Muharrir: Sidikova K.A.