# 1-masala. "Eng og'ir"

X metall tabiatda A mineral formasida uchraydi. X ni A dan olinish sxemasi quyida keltirilgan (изб – moʻl miqdorda):

$$A \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (изб)}} B \xrightarrow{\text{HCI}} C \downarrow \xrightarrow{\text{800°C}} D \xrightarrow{\text{H}_2} X$$

Sxemada qoʻshimcha mahsulotlar keltirilmagan. A→B reaksiyasida natriy karbonat eritmasi ishlatilgan boʻlib, suvda erimaydigan qoʻshimcha mahsulot E hosil boʻladi. 100 g A dan 102.0845 g B olinib, xlorid kislota bilan reakisyaga kirishadi va natijada 86.8 g C kislota hosil boʻladi. C kristallizatsion suv saqlamaydi. Barcha oʻzgarishlar uchun hosilni miqdoriy deb qabul qiling.

- 1.1. A-D va X noma'lum moddalarni aniqlang. Javobingizni hisob-kitob bilan tasdiqlang.
- **1.2.** Yuqorida ta'riflangan barcha reaksiya tenglamalarini yozing.

X yerdagi eng og'ir oddiy moddalardan biri bo'lib, uning zichligi 19.3 g/sm³, elementar kub panjaraning parametri esa 0.316 nm ga teng.

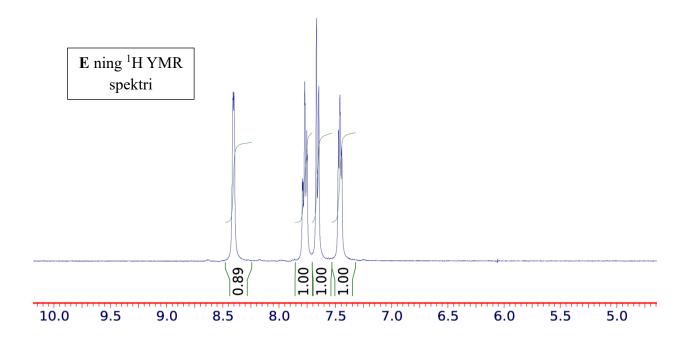
- **1.3. X** ning elementar panjara turi qanday: Oddiy kub (SC), hajmi markazlashgan kub (BCC) yoki yuzasi markazlashgan kub (FCC)? Javobingizni hisob-kitob bilan tasdiqlang.
- **1.4. X** ning atom radiusi, r(X) ni nm da hisoblang.

X metallga asoslangan H kompleksi – organik bidentant ligand F dan sintez qilinishi mumkin. F ning oʻzi esa bir bosqichda E dan Ullmann reaksiyasi orqali tayyorlanishi mumkin (reductant – qaytaruvchi):

2E 
$$\xrightarrow{\text{[Pd], reductant}}$$
 F  $\xrightarrow{\text{G}}$  H

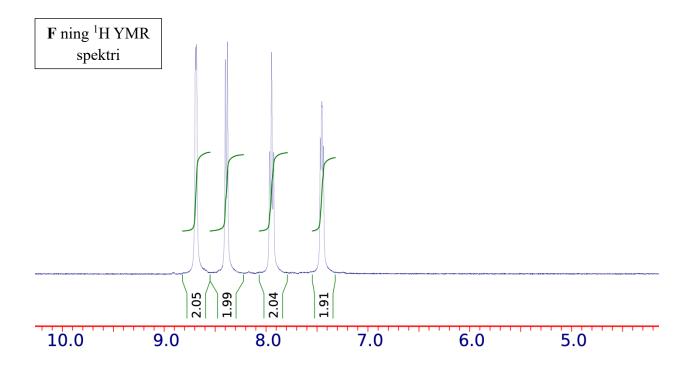
E ning molyar massasi 158 g/mol. E tarkibida 2 xil geteroatom mavjud.

E moddaning <sup>1</sup>H YMR spektri quyida berilgan. E ning <sup>13</sup>C YMR spektrida 5 ta choʻqqi (pik) koʻrinadi.



# **1.5.** E ning molekuyar formulasini aniqlang.

**F** uchun <sup>1</sup>H YMR spektri quyida berilgan. Uning <sup>13</sup>C YMR spektrida esa 5 ta pik kuzatiladi.



**1.6.** E va F ning strukturaviy formulalarini chizing.

**F** ligand **G** prekussor bilan muhrlangan ampulada qizdirilganda, **H** kompleks X saqlagan yagona mahsulot sifatida hosil boʻladi. **G** modda **X** elementning karbonil kompleksi hisoblanadi.  $G \rightarrow H$  reaksiyasida ligandlar almashinuvi taxminan 30% ni tashkil etadi.

"18 elektron qoidasi"ga koʻra, oraliq metall komplekslari, metallning valent elektronlari yigʻindisi 18 ga teng boʻlganda eng barqaror holatda boʻladi.

1.7. "18 elektron qoidasi" ga asoslanib, G ni aniqlang.

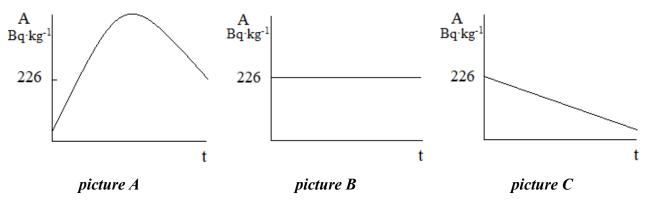
Qizigʻi shundaki, **H** birikmasi optik faollik koʻrsatmaydi va markaziy simmetriyaga ega boʻlmagan fazoviy simmetriyaga ega. Bu esa uni piezoelektrik materiallar va lazerlarda qoʻllash imkonini beradi.

**1.8.** a) **H** birikmasining sintezi reaksiya tenglamasini yozing va b) uning molekulyar strukturasini chizing. Quyida koʻrsatilganidek, **F** ligand uchun mos qisqartmadan foydalanishingiz mumkin:

#### 2-masala. Radioizotopli davrlashtirish

2003-yilda Oʻzbekistonning Surxandaryo viloyatida tasodifan ellinizm davriga doir yodgorlik (Kurganzol qal'asi) topildi. 2008-yilda arxeologlar Kurganzoldagi yogʻoch na'munasini radiouglerodli davrlashtirishdi. Arxeologlar barcha ma'lumotlarni jamlab, Kurganzol Oʻrta Osiyoni Makedoniyalik Aleksandr bosib olganidan soʻng eramizdan oldingi 328-yilda qurilgan, degan xulosaga kelishdi.

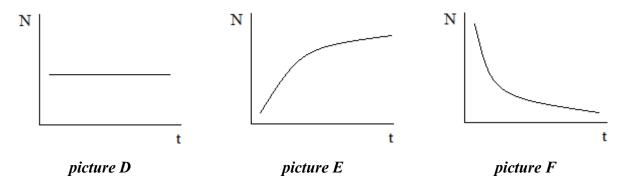
- **2.1.** Radiouglerodli davrlashtirish  $^{14}$ C ( $t_{1/2} = 5700$  yil) izotopining  $\beta$ -yemirilishiga asoslangan. Quyidagi reaksiya tenglamalarini yozing: a)  $^{14}$ C izotopining  $\beta$ -yemirilishi va b) uning atmosferada  $^{14}$ N dan neytronlar ta'sirida hosil boʻlishi.
- **2.2.** Oʻsimlik va hayvonlar tirik paytida ulardagi <sup>14</sup>C konsentratsiyasi atrof-muhit bilan almashinuv tufayli doimiy boʻladi, oʻlganidan soʻng esa birinchi tartibli kinetika qonuniyatiga koʻra pasaya boshlaydi. Kurganzoldagi yogʻoch na'munasining 2008-yildagi solishtirma aktivligini (*A*, Bk / kg uglerod) hisoblang. Atmosferada ushbu aktivlik 1 kg uglerodga nisbatan 226 Bk ga teng.
- **2.3.** Atmosferadagi <sup>14</sup>C miqdoriga Quyosh faolligi, Yer magnit maydonining oʻzgarishi, antropogen omillar (qaziladigan organik yoqilgʻining yoqilishi, yadroviy sinovlar) ta'sir qiladi. Ellik yillik davrlarni (1850-1900, 1900-1950 va 1950-2000) atmosferadagi <sup>14</sup>C ning solishtirma aktivligi oʻzgarishi grafiklari bilan moslashtiring:



Muruntov dunyodagi eng yirik oltin konlaridan biri. U Oʻzbekistonning Navoiy viloyatidagi Qizilqum choʻlining janubi-gʻarbiy qismida Muruntov togʻlarida joylashgan. Olimlar uning yoshini quyidagi parchalanish boʻyicha aniqlashgan:  ${}^{87}\text{Rb} = {}^{87}\text{Sr} + \beta^- + \overline{v_e}, t_{1/2} = 48,81 \cdot 10^9$  yil. Togʻ jinslari paydo boʻlgan paytda ularning tarkibiga noma'lum miqdordagi radioaktiv  ${}^{87}\text{Rb}$  va barqaror  ${}^{87}\text{Sr}, {}^{86}\text{Sr}$  izotoplari kiradi. Boshlangʻich  ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$  nisbat togʻ jinslarining barcha

sohalarida bir xil boʻlgan, biroq boshlangʻich <sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr nisbat jinslarning turli sohalarida farq qilgan.

**2.4.** <sup>87</sup>Rb, <sup>87</sup>Sr va <sup>86</sup>Sr izotoplarini quyidagi yadrolar sonining (N) vaqtga (t) bogʻliqlik grafiklari bilan moslashtiring:



**2.5.** Quyida keltirilgan izotoplarning turli na'munalardagi bugungi kundagi nisbatlaridan foydalanib, Muruntov oltin konining yoshini (t, yil) hisoblang:

	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr
Na'muna 1	0.780	18.5
Na'muna 2	0.716	2.0

**2.6.** Muruntov togʻ jinslari paydo boʻlgan paytdagi *na'muna 1* va **2** (s1 and s2) dagi izotoplarning boshlangʻich  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr va  ${}^{87}$ Rb/ ${}^{86}$ Sr nisbatlarini hisoblang.

Meteoritlar Quyosh sistemasi paydo boʻlgan davrdan qolgan qoldiqlar deb qaraladi. Demak, meteoritlarning yoshi Yerning yoshiga teng. 1953-yilda Kler Patterson bir necha meteoritlardan na'muna oldi va birinchi boʻlib Yerning yoshini nisbatan aniq hisoblashga muvaffaq boʻldi. U meteoritlardagi uchta qoʻrgʻoshin izotoplarining (<sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb va <sup>207</sup>Pb) miqdorini oʻlchadi:

Meteoritlar	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
Nuevo Laredo, Mexico	50.28	34.86
Canyon Diablo, Arizona	9.46	10.34

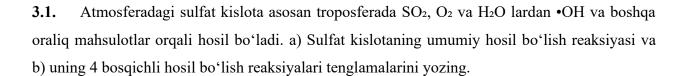
2.7. Izotoplardan biri radioaktiv parchalanish jarayonida qatnashmaydi, qolgan ikkitasi esa  $^{235}$ U ( $t_{1/2}=0.704\cdot10^9$  yil) va  $^{238}$ U ( $t_{1/2}=4.47\cdot10^9$  yil) izotoplarining parchalanish mahsuloti

hisoblanadi. Qoʻrgʻoshinning qaysi izotopi  $^{235}$ U ning, qaysinisi  $^{238}$ U ning yakuniy parchalanish mahsuloti boʻlishini aniqlang. Radioaktiv qatorlar faqat  $\alpha$ - va  $\beta$ -parchalanishlardan iborat ekanini inobatga oling.

**2.8.** Yuqoridagi ikkala meteoritning paydo boʻlish vaqtida ulardagi qoʻrgʻoshin izotoplarining nisbati bir xil boʻlganini va bugungi kunda ulardagi uran izotoplarining nisbati <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U = 137,88 ekanini inobatga olib, Yerning yoshini (yil) hisoblang. Hisob-kitoblaringizni keltiring va Javoblar Varaqasidagi eng yaqin variantni belgilang.

## 3-masala. "Jigarrang uglerod" ning tabiiy manbasi

Har yili oʻsimliklar tomonidan 66×10<sup>12</sup> g α-Pinene havoga chiqariladi. Bu ikkilamchi organik aerozollar (bundan keyin SOA) ning asosiy manbasi hisoblanadi. Havoga ajralgach, α-pinen havodagi O<sub>3</sub>, •OH or •NO<sub>3</sub> bilan reaksiyaga kirishishi va buning natijasida karbonil, karboksil, gidroksil, peroksid va boshqa funksional guruhlarni oʻzida saqlovchi moddalarga oʻtishi mumkin. Keyinchalik, ushbu (-)-α-Pinene mahsulotlar aerozollardagi kislotalar ta'sirida parchalanib, "jigarrang uglerod"ga aylanadi. "Jigarrang uglerod" bu — koʻrinadigan va ultrabinafshaga yaqin nurlarni yutish xususiyatiga ega boʻlgan organik moddalar majmuasidir. Bu hodisa koʻrishni yomonlashtiradi,



havoning sifati pasayishiga olib keladi va mintaqaviy iqlimga salbiy ta'sir koʻrsatadi.

SOA tarkibini aniqlash va oʻrganish uchun  $\alpha$ -pinen ozonolizlandi va mahsulotlar (**A** va **B**) LC–MS (suyuqlik xromatografiyasi–mass-spektrometriyasi) dan oʻtkazildi. Suyuqlik xromatografiyasi aralashmani komponentlarga, ularning ustundan oʻtish vaqti (har bir birikma uchun oʻziga xos boʻlgan oʻtish vaqti, t) boʻyicha ajratadi, mass-spektrometr esa shu vaqtda har bir choʻqqi (pik) ning molekulyar massasi ( $M_w$ ) ni aniqlaydi. Quyidagi ma'lumotlar olindi: **A** [ $M_w$ ] 184.11 (t = 8.95 min), **B** [ $M_w$ ] 168.11 (t = 9.77 min).

#### **3.2.** A and **B** larning strukturalarini to 'g'ri konfiguratsiya bilan chizing.

Ozonoliz mahsulotlarining parchalanishini oʻrganish uchun  $\bf A$  va  $\bf B$  alohida-alohida sulfat kislotasi eritmalariga joylashtirildi.  $\bf A$  eritmasining 5.6 M sulfat kislotasidagi tahlili 2 kundan soʻng LC-MS da  $[M_w]$  184.11 boʻlgan 3 ta signalni koʻrsatdi:  $\bf A$  ( $\bf t=8.95$  daqiqa),  $\bf C$  ( $\bf t=9.05$  daqiqa),  $\bf D$  ( $\bf t=8.78$  daqiqa).  $\bf A$  ning 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dagi eritmasi uchun faqat bitta signal (184.12 ( $\bf t=8.78$  daqiqa)) aniqlandi.  $\bf D$  (Gomoterpenil metil keton) hosil boʻlishi mexanizmi quyida koʻrsatilgan (qulaylik uchun  $\bf H^+$  oʻtishlari koʻrsatilmagan)::

$$A \xrightarrow{H^+} [I-1] \xrightarrow{H_2O} [I-2] \xrightarrow{-H_3O^+} D$$

**3.3.** Agar [I-1] ning toʻrtlamchi karbokation ekanligi va C da 2 ta steremarkaz mavjudligi ma'lum boʻlsa, I-1 va I-2 oraliq mahsulotlarning hamda C birikmaning strukturalarini chizing.

Biroq hosil boʻlgan moddalarning hech biri ultrabinafsha (UV) nurlarni yutmagan. **B** ning 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dagi eritmasi tahlili 4 ta signal [M<sub>w</sub>] ni aniqladi: **D** 184.12 (8.78 daqiqa), **E** 150.1 (11.85 daqiqa), **F** 150.1 (12.07 daqiqa), **G** 150.1 (12.22 daqiqa), oxirgi uchta signal kuchli UV yutuvini koʻrsatgan. Tadqiqotchilar ularning ikkitasi — **E** va **G** ni alohida-alohida ajratib olishdi. Ushbu birikmalarning strukturalari 1D, 2D YMR (NMR) hamda gidrogenlash reaksiyalari orqali tahlil qilindi.

#### **3.4. E-G** larning to 'yinmaganlik darajalarini (D.U.) ni hisoblang.

**E birikmasining 1-fragmenti** uchun olingan <sup>1</sup>H va <sup>13</sup>C YMR spektrlari hamda ularning 2D YMR ma'lumotlari bilan bogʻliqligi quyida keltirilgan *(jadvalda 2-qator <sup>1</sup>H YMR signallarini, 3-qator mos uglerod atomlariga tegishli boʻlgan signallarni, 4-qator esa 1- va 2-darajadagi qoʻshni uglerod/vodorod signallarini koʻrsatadi):* 

Nisbiy intensivlik	1H	2H	3H	_	_
δ, ppm, <sup>1</sup> H	7.16	2.63	2.33	_	_
δ, ppm, <sup>13</sup> C	140.9	29.3	26.7	146.3	197.1
1- va 2- darajali qoʻshni	197.1	140.9	197.1	7.16	7.16
uglerod/vodorod	146.3	133.1	146.3	2.33	2.33
signallari	29.3	140.5	140.5	2.53	2.33

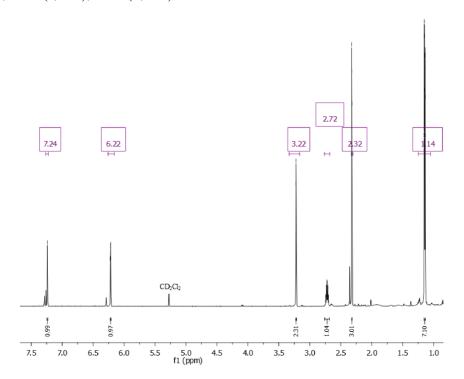
# **3.5.** YMR ma'lumotlariga asoslanib, **1-fragment**ning strukturasini chizing.

Xuddi shunday ma'lumotlar **2-fragment** uchun ham berilgan:

Nisbiy intensivlik	2H	3H	3Н	_	_
δ, ppm, <sup>1</sup> H	2.53	1.87	1.74	_	_
δ, ppm, <sup>13</sup> C	27.8	21.5	22.0	133.1	140.5

1- va 2- darajali qoʻshni uglerod/vodorod signallari	146.3 133.1	140.5 133.1 22.0	140.5 133.1 21.5	2.63 2.53 1.87 1.74	1.87 1.74
--	----------------	------------------------	------------------------	------------------------------	--------------

- **3.6.** YMR ma'lumotlariga asoslanib, **1-fragment**ning strukturasini chizing.
- 3.7. E ning strukturasini chizing.
- **3.8.** E va G lar gidrogenlanganda bir xil mahsulot chiqadi. G uchun quyidagi <sup>1</sup>H YMR ma'lumotlari ma'lum bo'lsa, uning strukturasini chizing: 7.24 (d, 1H), 6.22 (d, 1H), 3.22 (s, 2H), 2.72 (m, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.14 (d, 6H).



Muqobil nazariyaga koʻra, α-pinene ozonoliz mahsulotlari aerozollardagi •OH radikallari ta'sirida parchalanadi. Boshqa bir tadqiqotda olimlar **A** birikmasini H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eritmasiga joylashtirib, yorugʻlik bilan nurlantirishdi. Mahsulotlar tahlili quyidagi taqsimotni koʻrsatdi (mahsulotlar nomlari ostida molekulyar massa va qavs ichida mol ulushi keltirilgan):

A 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$$
 H + I + J + K + L + M   
  $200.23$  198.22 186.21 200.23 366.45 368.43   
  $(5.2\%)$   $(1.8\%)$   $(32.2\%)$   $(34.1\%)$   $(0.7\%)$   $(4.0\%)$ 

**3.9.** H–M larning stereokimyosiz strukturalarini chizing. K uchun mos kelishi mumkin boʻlgan ikki xil struktura taklif qiling (stereoizomer boʻlmagan).

Qoʻshimcha ma'lumot:

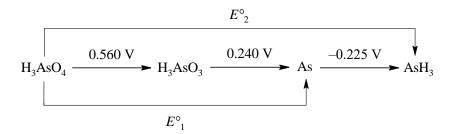
Barcha birikmalar xiral. **H–J** moddalarning har biri 2 tadan, **K** esa 3 ta asimmetrik uglerod tutadi.

**J** ning hosil boʻlishi bosqichli jarayon sifatida ifodalanishi mumkin:  $A \rightarrow H \rightarrow I \rightarrow J$ .

L va M lar murakkab efirlar boʻlib, har biri 4 tadan asimmetrik uglerod tutadi.

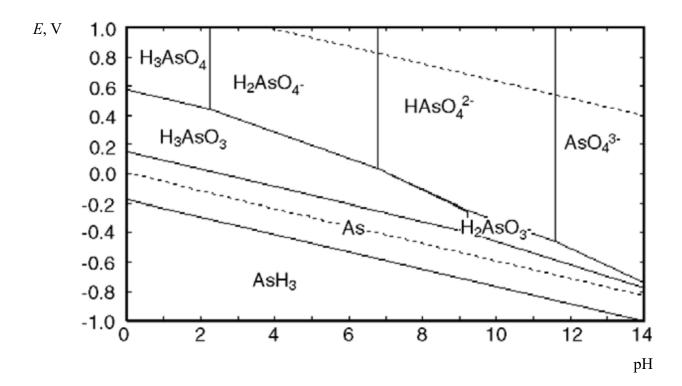
## 4-masala. Koʻp qirrali mishyak: Qaytarilish sayohati

Quyida mishyak uchun kislotali muhit (pH = 0, T = 298 K) dagi Latimer diagrammasi keltirilgan; elektrod potensiallar qiymati standart vodorod potensialiga nisbatan voltda (V) keltirilgan:



- **4.1.** a) H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>/As va b) H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>/AsH<sub>3</sub> juftliklari uchun kislotali muhitda qaytarilish yarim reaksiyalarini yozing.
- **4.2.**  $E^{\circ}_{1}$  va  $E^{\circ}_{2}$  qiymatlarini (V) hisoblang.
- **4.3.** a) H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>/As va b) H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>/AsH<sub>3</sub> juftliklari pH = 0 boʻlganda sinproporsiyalanishga uchraydimi? Mos reaksiya tenglamalarini yozing va javobingizni hisob-kitob bilan hisoblang. Agar reaksiya spontan (oʻz-oʻzidan boruvchi) boʻlsa, "Y" ni, agar spontan boʻlmasa "N" ni belgilang.
- **4.4.** Ba'zi juftliklar uchun bo'ladi qaytarilish elektrod potensiallari pH ga bog'liq. a) As/AsH<sub>3</sub> juftligi elektrod potensiali ( $E_{As/AsH_3}$ ) ning pH ga bog'liqligini keltirib chiqaring. b) Bu juftlik uchun pH=14 sharoitdagi elektrod potensial qiymatini (V) hisoblang.

Purbe diagrammasi E-pH koordinatasida eng barqaror zarrachalar zonalarini ifodalaydi. Bu zonalarni ajratuvchi chegaralarda esa chegaradosh zarrachalar konsentratsiyasi teng boʻladi. Mishyak uchun Purbe diagrammasi quyida keltirilgan:



**4.5.**  $pK_a(H_3AsO_3)$  ning qiymatini aniqlang.

**4.6.**  $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$  yarim reaksiya uchun standard elektrod potensial  $E^{\circ}(I_2/I^-) = 0.536 \text{ V}$  ga teng.  $H_3AsO_4$  eritmasi  $I^-$  ni oksidlashi mumkin boʻlgan pH qiymati(lar)ni hisoblang.

Mishyak (III) oksidi qachonlardir zahar sifatida ishlatilgan va Marsh testi yaratilmagunicha uni organizmda aniqlab boʻlmaydi, deb hisoblangan. Mishyakning borligini aniqlash uchun oʻrganilayotgan na'muna 4 M sulfat kislota saqlagan probirkaga solinadi va hosil boʻlgan eritmaga rux metalli qoʻshiladi. Ajralayotgan gaz qizib turgan naychadan oʻtkaziladi. Agar na'munada mishyak mavjud boʻlsa, X moddaning oynasimon depoziti (choʻkmasi) hosil boʻladi.

**4.7.** Purbe diagrammasidan foydalangan va  $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}$  ligini inobatga olgan holda Marsh testida  $H_3AsO_3$  qaysi zarra (Y) gacha qaytarilishini aniqlang.

**4.8. X** ni aniqlang. a) H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> ning qaytarilishi va b) **X** ning hosil boʻlishi reaksiya tenglamalarini yozing.

Marsh testini tezlatish uchun mis(II) sulfat qoʻshiladi. Qizigʻi shundaki, teskari Marsh reaksiyasida  $H_3AsO_3$  ning (7-savolda aniqlangan) qaytarilish mahsuloti ishqoriy muhit (pH = 14) da moʻl miqdordagi  $Cu(OH)_2(q)$  saqlagan toʻyingan eritma bilan  $AsO_4^{3-}$  gacha qayta oksidlanishi mumkin.

**4.9.** a) Teskari Marsh reaksiyasi uchun ion tenglama yozing. b) Uning muvozanat konstantasi, *K* ni hisoblang. Hisob-kitobingizni koʻrsating. Bunda quyidagi ma'lumotlardan foydalaning:

$$Cu^{2+} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}$$
  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0.153 \text{ V}$   
 $Cu(OH)_{2} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^{-}$   $K_{sp}(Cu(OH)_{2}) = 4.8 \cdot 10^{-20}$   
 $Cu_{2}O + H_{2}O \rightleftharpoons 2Cu^{+} + 2OH^{-}$   $K_{sp}(Cu_{2}O) = 4.0 \cdot 10^{-30}$   
 $H_{2}O \rightleftharpoons H^{+} + OH^{-}$   $K_{w} = 1.0 \cdot 10^{-14}$ 

## 5-masala. Suv va Orol dengizi

Suv – yer yuzidagi eng muhim birikmalardan biridir. Uning bir holatdan ikkinchisiga oʻtishi suv aylanishini ta'minlaydi.

H<sub>2</sub>O(s) va H<sub>2</sub>O(g) uchun gaz fazasidagi standard termokimyoviy ma'lumotlar quyidagicha:

	$H_2O(s)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^{\circ}/(kJ \ mol^{-1})$	-285.8	-241.8
$S^{\circ}/(J  mol^{-1}  K^{-1})$	69.95	188.8

**5.1.** Jadval qiymatlaridan foydalanib va entalpiya hamda entropiya haroratga bogʻliq emas deb faraz qilib, quyidagilarni aniqlang: a) 1 bar bosimda suvning qaynash harorati (K); b) 298 K da suvning toʻyingan bugʻ bosimi (Torr).

Suv – bulutlar tarkibiga kiruvchi moddalardan biri boʻlib, ma'lum sharoitlarda yomgʻir yoki qor yogʻishiga olib keladi. Okean ustida 2000 m balandlikda harakatlanayotgan havo massasi qirgʻoqdagi togʻ tizmasi bilan toʻqnashadi. Togʻdan oshib oʻtish uchun u 3500 m balandlikka koʻtariladi va bu orada qaytar adiabatik kengayish yuz beradi. 2000 m va 3500 m balandliklarda bosim mos ravishda 0.802 atm va 0.602 atm.

**5.2.** Agar bulutli havo massasining boshlangʻich harorati 288 K boʻlsa, togʻ orqali oʻtayotganda uning harorati qanday (K) boʻladi? Havo ideal gaz deb olinadi va  $C_{p,m} = 28.86 \, I \, K^{-1} mol^{-1}$ 

Havo massasi harorati shudring nuqtasiga yetganda bulutlar hosil boʻlishi mumkin. Hosil boʻlgan bulutlar esa keyinchalik yomgʻir yoki qorga sabab boʻlishi mumkin. Shudring nuqtasi  $T_d$  quyidagi formulalar asosida aniqlanadi:

$$\gamma(T, RH) = \ln\left(\frac{RH}{100\%}\right) + \frac{bT_0}{c + T_0}$$
$$T_d = \frac{c * \gamma(T, RH)}{b - \gamma(T, RH)}$$

bu yerda b = 17.625 va c = 243.04 °C,  $T_0$  — havo massasining boshlang'ich harorati (°C). Ushbu balandliklarda nisbiy namlik (RH) 50%. Bulut hosil bo'lishi uchun havo massasining harorati (T) shudring nuqtasiga teng yoki undan past bo'lishi kerak.

- **5.3.** 2000 m balandlikdagi havo massasi uchun shudring nuqtasi haroratini (°C) hisoblang. Bu balandlikda bulutlar hosil boʻladimi? Agar hosil boʻlsa, "Y" ni, boʻlmasa "N" ni belgilang.
- **5.4.** a) Havo massasi togʻ ustidan koʻtarilganda, bulutlar hosil boʻlishi kutiladimi? Agar ha boʻlsa "Y", boʻlmasa "N" ni belgilang. *T*<sub>θ</sub> **5.3** dagidek boʻlib qoladi. b) Agar siz "Y" ni tanlagan boʻlsangiz, yomgʻir yogʻadimi ("R") yoki qor yogʻadimi ("S"), belgilang.

"Muzli yomgʻir" ajoyib metereohodisalardan biri hisoblanadi. Bu hodisa yer yuzasida sovuq qatlam ustida iliq havo mavjud boʻlganda yuz beradi. Bulutlar orasida yogʻingarchilik qor shaklida boshlanadi, chunki u yerdagi harorat 0 °C dan past. Qor zarralari iliq havo qatlamidan oʻtib, eriydi va yomgʻir tomchilariga aylanadi. Soʻng bu tomchilar yerga yaqin sovuq havo qatlamidan oʻtadi (harorat yana 0 °C dan past), ammo muzlash yadrosi boʻlmaganligi sababli, ular suyuq holatda qoladi. Bu tomchilar yer yoki sovuq yuzalar bilan toʻqnashganda, darhol muzlab, "muzli qobiq" hosil qiladi, bu esa xavfli sharoitlarni yuzaga keltiradi.

Aytaylik, -10 °C da bulutlardan qor yogʻishni boshlaydi (1). Keyinchalik u iliq havo qatlami (+3 °C) dan oʻtadi va erib, suyuqlikka aylanadi (2). Suyuq suv -5 °C haroratdagi sovuq havodan oʻtadi, ammo muzlamaydi (3) va yer yuzasiga yetgach harorat oʻzgarmagan holda birdan muzlaydi (4).

- **5.5.** Yuqorida aytilgan fazafiy oʻtishlarni (1–4) koʻrsatadigan sxemani chizing. Harorat va suvning fazasini aniq belgilang.
- 5.6. 1 mol suv uchun 1 → 4 jarayonidagi toʻliq entropiya oʻzgarishini hisoblang. Issiqlik sigʻimi haroratga bogʻliq emas deb oling. Barcha jarayonlar doimiy bosimda va p = 1 atm da sodir boʻladi, deb faraz qiling. Termodinamik ma'lumotlar Qoʻshimcha ma'lumotlar boʻlimida keltirilgan.

Orol dengizining qurishi Markaziy Osiyoda yuz bergan ekologik fojialardan biridir. Bu hodisa nafaqat atrofdagi hududlarga, balki dunyoning eng olis burchaklariga ham ta'sir koʻrsatdi. Orol

dengizining "Katta Orol" deb ataladigan qismi sathining yillik oʻzgarishi 1993-yildan 2008-yilgacha sun'iy yoʻldoshlar yordamida oʻrganilgan. Ma'lumotlar quyidagi jadvalda keltirilgan:

Yil	Suv sathi (m)
1993	36.98
1994	36.36
1995	35.75
1996	35.14
1997	34.55
1998	33.97
1999	33.40
2000	32.84
2001	32.29
2002	31.74
2003	31.21
2004	30.68
2005	30.17
2006	29.66
2007	29.16
2008	28.67

Agar harorat oʻzgarmaydi deb faraz qilinsa, suv sathining oʻzgarishi kimyoviy jarayonga oʻxshab, birinchi tartibli reaksiya kabi kechadi.

- **5.7.** Jadvaldagi ma'lumotlar asosida birinchi tartibli kinetikaga mos keluvchi chiziqli grafikni chizing. Grafikni javoblar varaqasidagi maxsus joyga chizing. Katta Orol sathining oʻzgarish tezligi konstantasini hisoblang. Ishlatilgan birliklarga e'tiborli boʻling.
- **5.8.** Orol va Katta Orol dengizlarining qurishi 1960-yillarda boshlangan. Agar birinchi tartibli oʻzgarish tamoyili butun qurish davriga tatbiq qilinsa, 1960-yilda Katta Orol sathi qanday ( $l_{1960}$ , metr) boʻlganini hisoblang.

**5.9.** Agar suv sathi oʻzgarishi shu tarzda davom etsa, unda nechanchi yilga kelib Katta Orol butunlay qurib bitadi? 2 metr suv sathi toʻliq qurish deb qabul qilinsin.

Qoʻshimcha ma'lumotlar

Qaytar adiabatik jarayon uchun:  $pV^{\gamma} = \text{const}$ , va  $\gamma = c_{p/c_v}$ 

Ideal gaz uchun,  $c_p = c_v + nR$ 

Faza oʻzgarishi uchun:  $\Delta S = \frac{\Delta H_{transition}}{T}$ 

Doimiy bosimda entropiya oʻzgarishi:  $\Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ 

$$C_{p,m}\big(H_2O_q\big) = 37.94\,J\ mol^{-1}\,K^{-1}\ , C_{p,m}(H_2O_s) = 75.32\,J\ mol^{-1}\,K^{-1}$$

$$\Delta H_{suyuqlanish}(H_2O)$$
 273.15 K  $da = 6020 \frac{J}{mol}$ 

## 6-masala. Funksional peptidlar

## A Qism

Bugungi kunda inson tanasiga turli xil ta'sir koʻrsatadigan bioregulyator molekulalar guruhi sifatida opioid peptidlariga (keyingi oʻrinlarda OP) alohida qiziqish bor (garchi ogʻriq qoldiruvchi ta'sirlar, shubhasiz, ustunlik qilsa ham). **A**, **B**, **C**, **D** va **E** OPlar haqida ma'lumot quyidagi jadvalda keltirilgan. Barcha beshta OPlar faqat neytral kanonik aminokislotalarning qoldiqlaridan iborat (qoldiq – amid bogʻlanish hosil boʻlganidan keyin aminokislotalarning qolgan qismi).

Peptid	Amid bog'lar soni	Umumiy aminokislotalar soni	Amino kislotalar xili	Molekular massasi (g/mol)	Umumiy atomlar soni
A	4	5	4	555.62	77
В	4	5	4	573.67	75
С	4	5	4	594.66	79
D	4	4	4	610.71	83
E	4	4	3	571.67	79

**A** va **B** OPlar o'xshash aminokislotalar ketma-ketligiga ega va shuning uchun **D** va **E** peptidlari kabi bir xil retseptorlarga ta'sir qiladi.

**D** va **E** birikmalari mos ravishda **D1** va **E1** pentapeptidlaridan bir xil ferment tomonidan katalizlanadigan o'xshash reaksiyalar orqali hosil bo'ladi. **D** birikmasi uchun biosintez tenglamasi:

$$\mathbf{D1} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \mathbf{D} + O = C (H) - COOH$$

- **6.1** a) **D1** va **E1** pentapeptidlari tarkibida aniq bo'lgan kamida bitta aminokislotani aniqlang.
  - b) Ushbu OPlarda uning qoldig'ining o'rnini aniqlash mumkinmi? Ha bo'lsa, "Y" ni, yo'q bo'lsa, "N" ni belgilang.
  - c) Agar "Y" ni belgilagan bo'lsangiz, u qaysi o'rinda turadi (N-terminusdan hisoblanadi)?
- **6.2 D** ning polipeptid magistralini tasvirlang.
- **6.3** A-E tuzilmalarini dekodlashsiz jadval ma'lumotlaridan foydalanib, aniqlang:

- a) tarkibida oltingugurt saqlovchi aminokislotasi bo'lgan OP ni;
- b) Oltingugurt saqlovchi aminokislota bu peptidda takrorlanishi mumkinligini; Mumkin boʻlsa, "Y", boʻlmasa, "N" ni belgilang;
  - c) tarkibida kamida bitta aminokislota aniqlanishi mumkin bo'lgan peptidni.
- **6.4** Yuqoridagi ma'lumotlar va matematik mulohazalardan foydalanib, har qanday OPning aminokislotalar tarkibini to'liq izlamasdan deşifrlang. Javobingizni hisob-kitoblar bilan tasdiqlang.

Neytral kanonik aminokislotalar uchun ma'lumotnoma.

Amino kislota	Molekular formula	Molekular massa (g/mol)	Amino kislota	Molekular formula	Molekular massa(g/mol)
Ala	$C_3H_7NO_2$	89,098	Pro	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	115,132
Asn	$C_4H_8N_2O_3$	132,119	Ser	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	105,093
Val	$C_5H_{11}NO_2$	117,147	Thr	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	119,120
Gly	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	75,067	Tyr	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	181,191
Gln	$C_5H_{11}N_2O_3$	146,146	Trp	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	204,228
Ile	$C_6H_{13}NO_2$	131,174	Phe	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	165,191
Leu	$C_6H_{13}NO_2$	131,174	Cys	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	121,154
Met	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	149,207			

## **B** Qism

Sutemizuvchilarda  $H_2N$ - $\mathbf{Q}$ -Met-COOH umumiy formulasiga ega opioid peptidlardan biri topilgan.  $\mathbf{Q}$  fragmenti tetrapeptid bo'lib, u 3 xil kanonik aminokislotalardan iborat.  $\mathbf{Q}$  ketma-ketligini aniqlash uchun quyidagi amallar bajarildi:

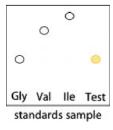
1-gadam. Ph-NCS N-terminal aminokislotalarni aniqlash uchun ishlatiladi:

$$+ H_{2N} \xrightarrow{R^{1}} O \times X \xrightarrow{CF_{3}CO_{2}H} W_{2N} \xrightarrow{Py} X \xrightarrow{CF_{3}CO_{2}H} W_{2N} \xrightarrow{CF$$

Cyclization – siklizatsiya, dilution – suyultirish.

Z ning ajralishi mass-spektrometriyada aniqlanadi [M+H<sup>+</sup>] =299,37.

2-qadam. Qolgan peptid 1-ftor-2,4-dinitrobenzol bilan reaksiyaga kirishadi, u N-terminaldagi aminokislotalar bilan bog'lanadi va sariq rangli birikma beradi, keyin u 6 M HCl bilan gidrolizlanadi. Shundan so'ng hosil bo'lgan eritma yupqa qatlamli xromatografiya yordamida tahlil qilindi va taqqoslandi:



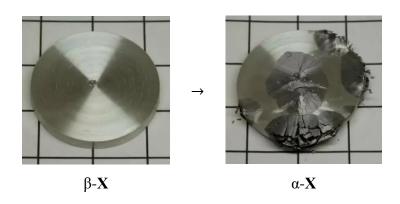
- **6.5 X**, **Y** va **Z** ning strukturaviy formulalarini toping. E'tiborga oling: **Y** dan **Z** ga o'tishda qayta sikllanish sodir bo'ldi.
- **6.6** 1-ftor-2,4-dinitrobenzol bilan biriktirilgan aminokislotalarni aniqlang.

To'liq skanerlash tahlili ostida, massa spektrida  $H_2N$ - $\mathbb{Q}$ -Met-COOH uchun protonlangan molekulyar ion [M+H<sup>+</sup>] ustunlik qildi, m/z 574,20. Eng intensiv fragment immoniy ioniga mos keladigan m/z 120,19 edi.

- 6.7 Agar aminokislotaning immoniy shaklidan gaz ajralib chiqishi natijasida hosil bo'lishi ma'lum bo'lsa, massasi 120,19 bo'lgan kationning strukturasini chizing.
- **6.8** Tetrapeptiddagi aminokislotalar ketma-ketligini aniqlang, agar ikkita bir xil aminokislotaning qoldig'i orasida peptid bog'i mavjud bo'lsa. -NH<sub>2</sub> va -COOH uchlarini ko'rsating.

#### 7-masala. X haqida afsonalar

Ba'zi afsonalarga ko'ra, Napoleon armiyasining Borodino jangida qiynalishining sabablaridan biri fransuz askarlarining kumush-oq metall X-dan yasalgan paltolaridagi tugmalar bilan bog'liq deb aytiladi. Ushbu metall ikkita allotropda mavjud:  $\alpha$ -X, mo'rt va  $\beta$ -X, yumshoq. Xona haroratida  $\beta$ -X barqarordir, lekin juda past haroratlarda u  $\alpha$ -X ga aylanadi va kukunga aylanib ketishi mumkin.



Boshqa bir afsonada aytilishicha, kapitan Skottning Antarktika ekspeditsiyasi muvaffaqiyatsiz tugashining sababi – kerosin qutilari X dan yasalgan boʻlganidir. Oʻta sovuqda  $\beta$ - $X \to \alpha$ -X transformatsiyasi qutilarning yorilib ketishiga olib keldi va bu kerosinning oqishiga olib keldi. Yoqilgʻining yoʻqolishi kashfiyotchilarning fojiali taqdiriga sabab boʻlgan.

Har ikkala allotroplar konsentrlangan xlorid kislota bilan reaksiyaga kirishganida turli hajmdagi vodorod gazini ajratib chiqaradi:  $V(H_2)_{\alpha} = 188,7 \text{ sm}^3 \text{ va } V(H_2)_{\beta} = 377,4 \text{ sm}^3 \text{ (0°C, 1 atm) har bir m} = 1,00 \text{ g } \alpha\text{-X va m} = 1,00 \text{ g } \beta\text{-X, mos ravishda.}$ 

7.1. X metallini aniqlang. Hisob-kitoblaringizni koʻrsating.  $\alpha$ -X va  $\beta$ -X allotroplarni konsentrlangan xlorid kislotada erish reaksiya tenglamalarini mos ravishda 1) va 2) yozing.

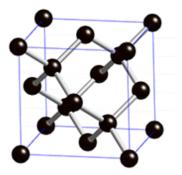
Eslatma: Agar siz X metalini aniqlay olmagan bo'lsangiz, keyingi hisoblashlarda 120 nisbiy atom massasidan foydalaning.

α-X va β-X uchun termodinamik ma'lumotlar quyidagicha:

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$S^{\circ}$ (J/(mol·K))
α- <b>X</b> (s)	-2.016	44.14
β- <b>X</b> (s)	0.000	51.18

7.2.  $\beta$ -X  $\rightarrow \alpha$ -X o'tish reaksiyasi qanday temperatura T (°C) da o'z-o'zidan borishini aniqlang.

 $\beta$ -X allotropining zichligi  $\rho_{\beta} = 7.3$  g/sm³ boʻlib, hajmi markazlashgan tetragonal panjara tuzilishga ega,  $\alpha$ -X ning zichligi esa zichligi  $\rho_{\alpha} = 5.8$  g/sm³ boʻlib, olmossimon kristall panjara hosil qiladi.  $\alpha$ -X birlik yacheykasi quyida koʻrsatilgan boʻlib, bu yerda X atomlarining yarmi yuzasi markazlashgan kub (FCC) panjarani, qolgan yarmi esa tetraedrik boʻshliqlarni egallaydi.



- 7.3. Napoleonning armiyasining paltosida past haroratlarga duchor bo'lgan tugmacha hajminining oshishini  $\Delta V/V$  (%) hisoblang.
- 7.4.  $\alpha$ -X uchun panjara parametrini a (pm) va X-ning atom radiusi r (pm) ni hisoblang.

Allotrop  $\beta$ -**X** asosan zaharli bo'lmagan, korroziyaga chidamli qoplama sifatida ishlatilinadi. Po'lat buyumlarni korroziyadan himoya qilish uchun  $d = 21 \mu m$  minimal qalinligi talab qilinadi. Bu, po'lat katodlarni **X**<sup>2+</sup> ning kislotali eritmasida elektroqoplama qilib amalga oshiriladi.

**7.5.** Katod oqim zichligi  $j = 2.0 \text{ A/cm}^2$  va tok effektivligi  $\eta = 90\%$  bo'lsa, talab qilinadigan qoplama qalinligiga erishish uchun zarur bo'lgan elektroliz davomiyligini t (sek) hisoblang.

 $X^{2+}$  eritmalari bilan galvanik qoplama qilish jarayonida Bi<sup>3+</sup> yoki Sb<sup>3+</sup> ionlarini qo'shish qoplamada  $\beta$ - $X \rightarrow \alpha$ -X transformatsiyasinining oldini oladi. Shu bilan birga, bu transformatsiya past haroratlarda  $\beta$ -X ning  $\alpha$ -X bilan yoki Y va Z binar birikmalar bilan kontaktda boʻlishi orqali katalizlanishi mumkin. Y va Z birikmalar  $\alpha$ -X ga oʻxshash kristall tuzilmalarga ega: anionlar FCC panjara hosil qiladi, kationlar esa tetraedrik boʻshliqlarning yarmini egallaydi. Ularning panjara parametrlari ( $\alpha$ ) ham  $\alpha$ -X nikiga yaqin.

**7.6.** Agar **Y** va **Z** tarkibida eng og'ir elementlarining massa ulushlari mos ravishda 51.48% va 53.17% bo'lsa, **Y** va **Z** larni aniqlang.

#### 8-masala. Metall – ishxona katalizatori sifatida

X metall yuqori korrozion barqarorlikka va ajoyib oʻtkazuvchanlikka ega boʻlib, zanglamaydigan poʻlat olishda, akkumulyatorlarda va elektronik jihozlarda ishlatiladi. X ning komplekslari qiziqarli katalitik xossalarga ega. Quyida E kompleksning sintez yoʻli koʻrsatilgan:

HOOC COOH 1) EtOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> A PPh<sub>3</sub> B 
$$\xrightarrow{C}$$
 C  $\xrightarrow{XBr_2(dme)}$  D  $\xrightarrow{CH_2Cl_2}$  D  $\xrightarrow{CH_3CN}$  Et<sub>3</sub>N  $\xrightarrow{C}$   $\xrightarrow{CH_2Cl_2}$  D  $\xrightarrow{CH_3CN}$  Et<sub>3</sub>N  $\xrightarrow{C}$   $\xrightarrow{CH_2Cl_2}$  D  $\xrightarrow{CH_3CN}$   $\xrightarrow{CH_$ 

- **8.1.** X metallni va A-G moddalarni aniqlang, agar quyidagilar ma'lum bo'lsa:
- i. **B**→**C** bosqichda <sup>1</sup>H YMR spektrda 1.06 ppm da qoʻshimcha signal paydo boʻladi.
- ii. **D** da  $\omega(X)_D=11,04\%$  va  $\omega(Br)_D=15.05\%$ .
- iii. E ning <sup>1</sup>H YMR spektrida -10,29 ppm da bitta va aromatik hududda 2 ta signal bor.
- iv. E da brom yoʻq.
- v. **G** modda **F** metallining oksidi hisoblanadi. ( $\omega(O)_{G}$ =14.08%, davriy jadvalda **F** va **X** bir guruhda joylashgan). **G** gidrogenlash reaksiyasining katalizatori sifatida keng qoʻllaniladi.

Agar X metallni topa olmagan boʻlsangiz, uni X deb belgilab ketavering.

**8.2.** E moddadagi X metallning koordinatsion sonini aniqlang. Ushbu kompleks uchun kristall maydon nazariyasiga muvofiq X metallga mos (faqat bitta) energetik diagrammani tanlang va toʻldiring.

**E** kompleks CO<sub>2</sub> bilan reaksiyaga kirishib, **H** ni hosil qiladi.

**8.3.** a) Agar **E** dan **H** ga oʻtishda korrdinatsion son oʻzgarmasa va **H** ning <sup>1</sup>H YMR spektrida 8.62 ppm da signal paydo boʻlib -10.29 dagi signal yoʻqolsa, **H** ning strukturasini chizing. b) Reaksiya tenglamasini yozing.

Karbonat angidridni qayta ishlash zavodlarida, **E** moddani katalitik siklda ishlatsa boʻladi. Bunda gidrokarbonat shaklidagi CO<sub>2</sub> **Z** moddasiga aylanadi:

NaHCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{0,0125 \text{ mol } \% \text{ E}}$$
 Z + H<sub>2</sub>O MeOH

**8.4.** a) **Z** ning strukturasini chizing va b) reaksiya tenglamasini yozing.

Syrdarya zavodi Oʻzbekistondagi eng katta issiqlik stansiyasi boʻlib, kuniga 3215 MVt\*soat quvvat beradi. Faraz qilamizki, ushbu stansiyada asosiy energiya uchun mas'ul boʻlgan kimyoviy jarayon bu koʻmirning yonishidir.

**8.5.** Shu stantsiyada hosil boʻladigan  $CO_2$  ni **Z** ga toʻliq oʻtkazish uchun talab qilinadigan **X** ning miqdorini aniqlang (N, tonna/yil, **E** ning qayta ishlanilishini hisobga olmang).  $\Delta_f H^o(CO_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}.$ 

**X** metall asosidagi katalitik sistemalar tabiatda yaxshi ishlaydi. *LarA* – sut kislotasini ratsematlovchi fermentdir. Ushbu fermentning aktiv markazida **X** metall saqlagan koordinatsion fragment borligi aniqlandi:

Yaqinda, ushbu ratsemizatsiya uchun laktat-iondan *LarA* ning aktiv markaziga proton siljishi bilan bog'liq shunday mexanizm taklif qilindi:

- **8.6.** Nechta aminokislota qoldig'i laktatni deprotonlashi mumkin?
- **8.7.** Nechta aminokislota qoldig'i **I**<sub>1</sub> ni protonlashi mumkin?
- 8.8. Agar J anionda simmetriya yuzasi va tarkibida 2 qoʻshni C=O bogʻlari mavjud boʻlsa, I, J,I<sub>1</sub> larning strukturasini aniqlang.

Gidridning X metall saqlagan fragmentga oʻtishini 2 yoʻli taklif qilingan: aromatiklikni buzish orqali ( $K_1$  strukturasi) yoki metallning geometriyasini tetragonal-piramidalga oʻzgartirish orqali ( $K_2$  strukturasi).

**8.9.**  $K_1$  va  $K_2$  strukturalarini chizing.